



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR - LABOMAR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS**

**ANA PAULA AQUINO BENIGNO**

**ESTRATIGRAFIA DO MERCÚRIO (Hg) COMO INDICADOR DE MUDANÇAS  
PALEOAMBIENTAIS**

**FORTALEZA**

**2019**

ANA PAULA AQUINO BENIGNO

ESTRATIGRAFIA DO MERCÚRIO (Hg) COMO INDICADOR DE MUDANÇAS  
PALEOAMBIENTAIS

Tese apresentada do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda

Co-orientador: Prof. Dr. Álamo Feitosa Saraiva

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B1e BENIGNO, ANA PAULA AQUINO.  
ESTRATIGRAFIA DO MERCÚRIO (Hg) COMO INDICADOR DE MUDANÇAS  
PALEOAMBIENTAIS / ANA PAULA AQUINO BENIGNO. – 2019.  
164 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar,  
Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.

Coorientação: Prof. Dr. Álamo Feitosa Saraiva.

1. Quimiostratigrafia. 2. Mercúrio. 3. Bacia do Araripe. I. Título.

CDD 551.46

---

ANA PAULA AQUINO BENIGNO

ESTRATIGRAFIA DO MERCÚRIO (Hg) COMO INDICADOR DE MUDANÇAS  
PALEOAMBIENTAIS

Tese apresentada do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Aprovada em: 30/07/2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antônio Álamo Feitosa Saraiva (Co-orientador)  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Maria Edenilce Peixoto Batista  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Prof. Dr. Allysson Pontes Pinheiro  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

A minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por guiar meu caminho, diariamente, permitindo a realização dos meus sonhos.

À toda minha família, em especial, aos meus pais João e Ivanir e minha irmã Ana Cecília que sempre estiveram ao meu lado, sendo sempre exemplos maiores de amor, união, companheirismo, força e, principalmente, incentivo ao estudo.

À minha querida e amada filha Ana Luiza, pelo seu amor incondicional, carinho e paciência diante dos inúmeros momentos de estudo e trabalho.

Ao meu marido Paulo César por todo incentivo e companheirismo.

Ao professor Dr. Luiz Drude de Lacerda por aceitar ser meu orientador, me possibilitar a realização deste trabalho e, principalmente, por todos seus ensinamentos, tendo sido sempre uma fonte de inspiração nesta caminhada.

À professora Dra. Rozane Valente Marins pelos ensinamentos durante as disciplinas e seu apoio na realização/desenvolvimento deste trabalho no Laboratório de Biogeoquímica Costeira - LBC, sob sua coordenação.

Ao professor Dr. Antônio Álamo Feitosa Saraiva pela condução da logística e desenvolvimento das atividades de campo, disponibilizando seu tempo e dividindo seu conhecimento sobre o encantador Cariri. Agradeço ainda pelas contribuições na qualificação deste trabalho.

Em especial, ao prof. Dr. Alcides Sial pelo compartilhamento de seus conhecimentos sobre isótopos estáveis, realização de análises e principalmente por sua atenção e colaboração no desenvolvimento do presente estudo.

Ao professor Dr. José Edvar Aguiar pelo apoio durante a realização das atividades de campo e orientação na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura. E também pelo grande amigo que foi sendo sempre uma fonte de apoio, companheirismo e incentivo durante o desenvolvimento do presente trabalho.

À profa. Dra. Lidriana Pinheiro pelas contribuições na qualificação deste trabalho.

Ao prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau pelas contribuições na qualificação deste trabalho e por ter aceitado participar da defesa da presente tese.

Aos professores Dra. Maria Edenilce Peixoto Batista, Dr. Allysson Pontes Pinheiro e Dr. Rinaldo dos Santos Araújo por participarem da defesa da presente tese e colaborarem com a melhoria do trabalho.

A minha querida orientadora na graduação em Química, Profa. Dra. Nadja Maria Sales de Vasconcelos (UECE), por me apresentar o mundo científico durante a graduação, sendo seus ensinamentos durante minha iniciação científica, lembrados ainda hoje e utilizados em meu cotidiano profissional e pessoal.

Aos grandes amigos, Júlia Rabelo, Vitor Lacerda e César Barrios pelo carinho, apoio e companheirismo durante o dia-a-dia no laboratório, tornando dias difíceis mais suaves e felizes.

Aos colegas/companheiros do Laboratório de Biogeoquímica Costeira-LABOMAR, os quais compartilharam comigo as alegrias e dificuldade do cotidiano, e por terem direta e indiretamente colaborado para a realização deste trabalho, Isabele Caracas (técnica do LBC), Ingra, Taís, Mary, Raísa, Agda, Jéssyca, Carla, Leo, Igor, Nielton e Rayones.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Umirim pelo apoio e colaboração para realização deste trabalho e, principalmente, pelo afastamento concedido que foi fundamental para o desenvolvimento das atividades de pesquisa prevista no curso de doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais (PPGCMT) da Universidade Federal do Ceará - UFC pela oportunidade de execução do presente trabalho.

A todos os professores do PPGCMT/UFC e de outros cursos de pós-graduação em que cursei disciplinas que direta e indiretamente contribuíram para a minha formação durante o doutorado.

A Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, nas pessoas dos técnicos João, Márlos, Rosa e Kennedy, pela atenção e orientação durante a realização das análises.

Aos funcionários do PPGCMT, na pessoa da secretária Isabela Abreu sempre muito atenciosa e prestativa.

Aos funcionários do Labomar (Sr. Murilo, Wagner, Francisco, Marcelo e vários outros) pela atenção e presteza diária.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP pelo auxílio concedido.

“A mais bela coisa que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte de qualquer arte verdadeira e qualquer ciência. Aquele que desconhece esta emoção, aquele que não pára mais para pensar e não se fascina, está como morto: seus olhos estão fechados.”

Albert Einstein

## RESUMO

As transições ocorridas entre diferentes períodos geológicos são marcadas por mudanças dramáticas como mostrado no registro geológico, incluindo crises biológicas, flutuações no nível do mar e/ou modificações da composição atmosférica. Para se compreender e interpretar os cenários dessas mudanças, bem como, as condições paleoambientais de formação dos estratos sedimentares, observa-se um crescente uso de traçadores geoquímicos e isotópicos. As baixas concentrações de mercúrio (Hg) encontradas naturalmente na superfície da Terra ao longo de diversas eras geológicas faz com que este elemento seja um importante traçador ambiental para identificar picos de acumulação em sedimentos, podendo ser provisoriamente relacionadas a diferentes processos naturais, como vulcanismo, intemperismo, mudanças climáticas e/ou crises ambientais extremas. Nessa perspectiva, o presente trabalho apresenta resultados obtidos sobre a estratigrafia do Hg em rochas sedimentares, coletadas na Bacia do Araripe. A Bacia do Araripe, localizada no nordeste brasileiro, é conhecida mundialmente por seu diversificado conteúdo fossilífero. Nesta região, foram coletadas 27 amostras em outubro/2016 e maio/2018, em diferentes formações constituintes, Rio da Batateira, Crato, Ipubi e Romualdo da Bacia do Araripe, que pertencem ao Cretáceo. As amostras de rocha foram devidamente acondicionadas e transportadas para o Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Labomar/UFC, preservadas em frascos fechados em ambiente seco, climatizado a 20°C até serem analisadas. O teor de Hg foi determinado utilizando o método de digestão parcial ácida descrita na literatura, sendo os extratos quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). Todas as análises foram realizadas em duplicata, sendo simultaneamente, analisado um material de referência de sedimento estuarino (NIST 1646A) para avaliar a precisão e recuperação do método. Até o momento, além da análise de Hg, foi realizada análise de carbono orgânico total (TOC) através do método descrito por Yeomans e Bremner (1988), adaptada por Mendonça e Matos (2005). As formações Rio da Batateira, Crato, Ipubi, Romualdo apresentaram picos anômalos de Hg. Além disso, o aumento do teor de Hg nas formações supracitadas não mostra correlação com os teores de TOC, sugerindo que as anomalias de Hg resultaram de uma maior entrada de espécies de Hg atmosférico. As informações obtidas trazem à luz a necessária compreensão das variações nos padrões de composição química da Bacia do Araripe, ainda largamente desconhecidos, sendo necessário ampliar o campo investigativo que permita compreender as modificações paleoambientais e paleoclimáticas em escala regional.

**Palavras-chave:** Quimiostratigrafia. Mercúrio. Bacia do Araripe.

## ABSTRACT

The transitions occurring between different geological periods are marked by dramatic changes in the geological record, biological crises, sea level fluctuations and/or changes in atmospheric composition. In order to understand and interpret the scenarios of these changes, as well as the paleoenvironmental conditions of formation of the sedimentary strata, there is an increasing use of geochemical and isotopic tracers. The low concentrations of mercury (Hg) found naturally on the surface of the Earth over several geological periods makes this element an important environmental tracer to identify accumulation peaks in sediments and may be provisionally related to different natural processes such as volcanism, weathering, climate change and/or extreme environmental crises. In this perspective, the present work presents initial results on the stratigraphy of Hg in sedimentary rocks, collected in the Araripe Basin. The Araripe Basin, located in northeastern Brazil, is known worldwide for its diverse fossiliferous content. In this region, 27 samples were collected in October/2016 and May/2018, in different constituent formations Rio da Batateira, Crato, Ipubi and Romualdo, sections of the Araripe Basin, that belong to the Cretaceous. The samples were duly conditioned and transported to Laboratory of Coastal Biogeochemistry in Labomar/UFC, preserved in hermetically sealed bottles in a dry environment, conditioned at 20°C until analyzed. The Hg content was determined using the method of acid digestion described in the literature, the extracts being quantified by Atomic Absorption Spectrometry with Generation of Cold Vapor. All analyses were performed in duplicate, while an estuarine sediment reference material (NIST 1646A) was analysed to evaluate the accuracy and recovery of the method. To date, in addition to the Hg analysis, total organic carbon (TOC) analysis was performed using a method described by Yeomans and Bremner (1988), adapted by Mendonça and Matos (2005). Rio de Batateira, Crato, Ipubi and Romualdo formations presented the highest Hg peaks. In addition, the increase in Hg content in the aforementioned formations does not show a correlation with the TOC content, suggesting that the Hg anomalies resulted from a greater entry of atmospheric Hg species. The information obtained brings to light the necessary understanding of the variations in the chemical composition patterns of the Araripe Basin, still largely unknown, and it is necessary to expand the field of investigation that allows understanding the paleoenvironmental and paleoclimatic changes on a regional scale.

**Keywords:** Chemostratigraphy. Mercury. Araripe Basin.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	OBJETIVOS .....	17
3	CAPÍTULO 1 - ESTRATIGRAFIA DE Hg COMO TRAÇADOR DE VULCANISMO E CRISES BIOLÓGICAS NA TRANSIÇÃO CRETÁCEO-PALEOGENO .....	18
4	CAPÍTULO 2 - ESTRATIGRAFIA DO MERCÚRIO (Hg) COMO INDICADOR DE MUDANÇAS PALEOAMBIENTAIS NA TRANSIÇÃO APTIANO-ALBIANO NA BACIA DO ARARIPE, NORDESTE, BRASIL .....	44
5	CAPÍTULO 3 - INDICADORES GEOQUÍMICOS DE ALTERAÇÕES PALEOAMBIENTAIS NA BACIA DO ARARIPE, NORDESTE DO BRASIL ....	99
6	CONCLUSÕES GERAIS .....	151
	REFERÊNCIAS .....	153
	APÊNDICE A - FATORES DE ENRIQUECIMENTO NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	156
	APÊNDICE B - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/Al NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	157
	APÊNDICE C - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/Fe NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	158
	APÊNDICE D - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/TOC E TOC (%) NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	159
	APÊNDICE E - INDICADOR DE PALEOSALINIDADE E ATIVIDADE HIDROTHERMAL NAS FORMAÇÕES EM ESTUDO DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	160
	APÊNDICE F - IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS DOS PONTOS DE COLETA NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL .....	161

## 1 INTRODUÇÃO

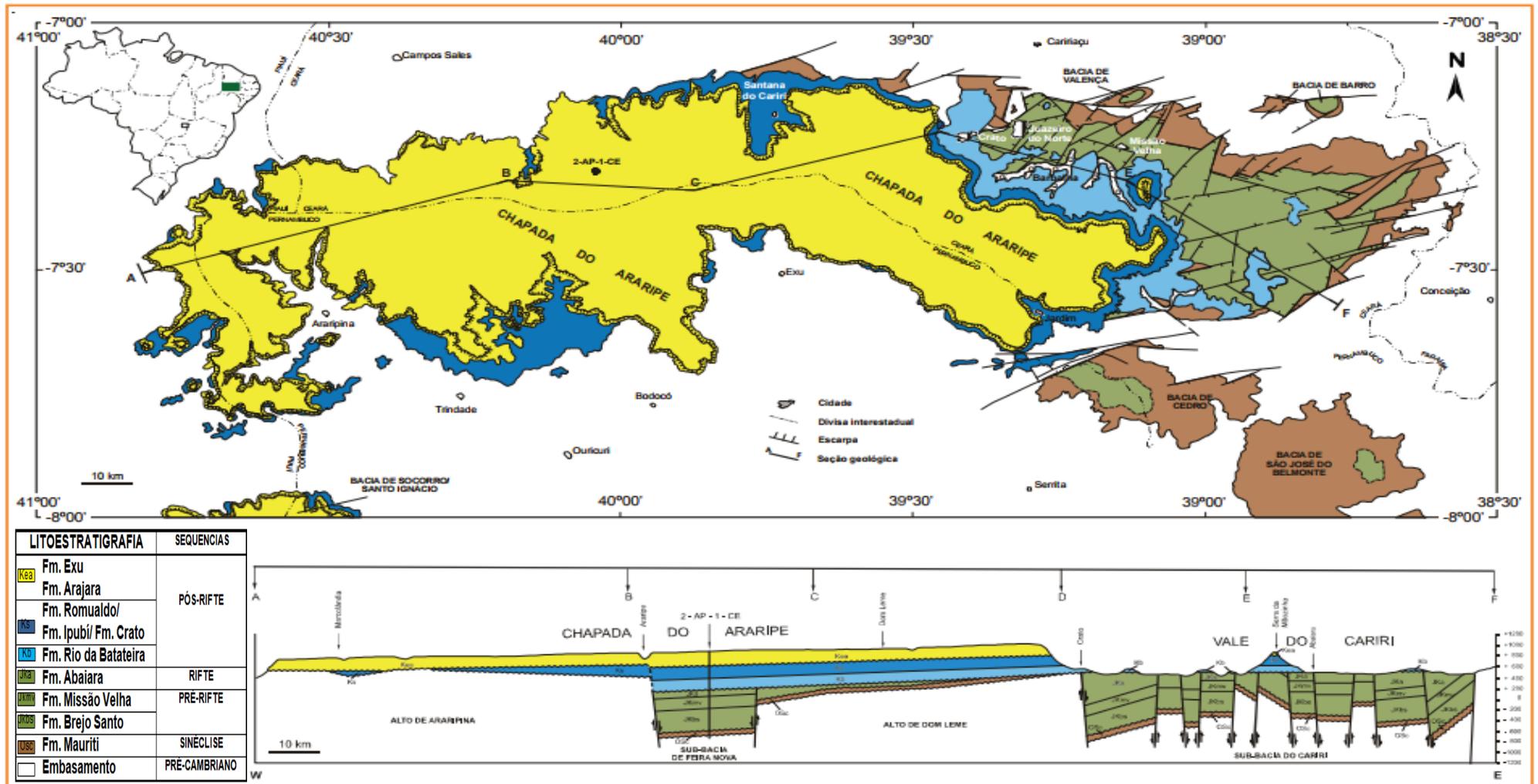
As transições ocorridas entre diferentes períodos geológicos são marcadas por mudanças dramáticas no registro geológico, incluindo crises biológicas que resultaram em diferentes graus de extinção da biota, resultantes de alterações do clima, flutuações no nível do mar e/ou modificações da composição atmosférica. Os vetores e processos causadores destas alterações podem ser inferidos através de mudanças bruscas na composição química de determinadas camadas de rochas sedimentares e vêm despertando, ao longo do tempo, interesse de estudiosos em todo o mundo.

A Bacia do Araripe (Fig. 1) localizada entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, nordeste (NE) do Brasil (VALENÇA et al., 2003), é considerada a bacia de estratificação mais completa do interior do NE do Brasil (ARAI et al., 2004; FAMBRINI et al., 2009). É reconhecida mundialmente, por seu rico acervo paleontológico do Período Cretáceo (LIMA et al., 2007; DENTZIEN-DIAS et al., 2010; FAMBRINI, et al., 2013), incluindo os mais diversificados, abundantes e bem preservados fósseis do mundo (RIOS-NETTO et al., 2012), tendo despertado interesse em vários estudos nos últimos anos (FAMBRINI et al., 2013).

Sua história sedimentar tem origem e evolução relacionada com os eventos tectônicos que resultaram na divisão do paleo-continente Gondwana e na abertura do Oceano Atlântico Sul (KELLNER, 2002; ASSINE 2007; FAMBRINI et al., 2009; 2011), se destacando por sua extensão em área e amplitude estratigráfica, compreendendo as fases Pré-rifte, Rifte e Pós-rifte da evolução do Oceano Atlântico Sul (PAULA-FREITAS, 2010; PAULA-FREITAS, BORGHI 2011).

A região oferece uma possibilidade única para se compreender parte importante do passado geológico e da evolução da vida na Terra (SILVA, 2008). Assim, em 2006, o Geopark Araripe foi incluído na Rede Global de Geoparks (Global Geoparks Network) da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura - UNESCO, se tornando o primeiro geoparque das Américas reconhecido pela Rede Global de Geoparks (MOCHIUTTI et al., 2012; BÉTARD et al., 2018), o que contribui sobremaneira para preservação de seu acervo fóssil e desenvolvimento científico.

**Figura 1.** Mapa Geológico da Bacia do Araripe, incluindo sua distribuição entre os estados do nordeste e as diferentes formações estratigráficas.



Fonte: ASSINE (2007) (Modificado baseando-se em NEUMANN; CABRERA, 1999).

As grandes extinções em massa são eventos fundamentais para compreender a evolução biológica na Terra, uma vez que não é possível recontar a história da vida na Terra, sem levar em consideração os episódios de substituição faunística e florística e suas diversas consequências derivadas na biota sobrevivente (MACHADO et al., 2006). Estudo de Raup e Sepkoski (1982) sugere cinco grandes episódios de extinção nos últimos 600 milhões de anos, que, por sua extensão e significância biológica, marcaram o fim de períodos geológicos característicos; no final do Período Ordoviciano (~440 Ma), do Devoniano (~365 Ma), do Permiano (~252 Ma), do Triássico (~215 Ma) e o final do Cretáceo (~66 Ma). Além destas, também ocorreram inúmeras crises biológicas de diferentes intensidades que sugerem alterações importantes nos paleoambientes (RAUP, 1986).

A mais recente das grandes extinções em massa definiu o limite entre os períodos Cretáceo e Paleogeno (K/Pg), há cerca de 66 Ma e, portanto, pode servir como template para as demais extinções menos documentadas. A crise biológica do K/Pg foi devastadora, extinguindo de maneira abrupta cerca de 75% das espécies tanto em ambientes continentais quanto marinhos (FANTASIA et al., 2016), e de diferentes ramos do reino animal, incluindo dinossauros, répteis marinhos e voadores, amonóides (amonites) e moluscos bivalves marinhos, entre outros (ALROY, 2008; SCHULT et al., 2010; VELLEKOOP et al., 2014). Como resultado, a extinção do K/Pg é a melhor documentada entre todas, servindo de base para um modelo geral aplicável a extinções mais antigas e de maior dificuldade de estudo (RAUP, 1986).

Vulcanismo intenso testemunhou a transição K/Pg e foi, em associação com a queda de um bólido no planeta, o principal deflagrador da crise biológica do K/Pg, responsável também por mudanças climáticas dramáticas e diminuição da biodiversidade e extinção em massa (MCLEAN, 1985; COURTILLOT et al., 1986; 1988; DUNCAN; PYLE, 1988; GERTSCH et al., 2011; FONT et al., 2016; KELLER et al., 2003, 2004, 2004a, 2007; 2009). Nessa perspectiva, o interesse renovado em vulcanismo como o principal gatilho da crise K/Pg tem estimulado o desenvolvimento de investigações preliminares usando traçadores de registro de atividade vulcânica em registros sedimentares da transição K/Pg (SIAL et al., 2013).

Em termos globais, a compreensão e/ou quantificação dos efeitos do vulcanismo para as mudanças paleoclimáticas, paleoambientais ou mesmo para as

extinções em massa ainda é um desafio (FONT et al., 2016). Uma possibilidade potencial para avaliar os efeitos globais das atividades vulcânicas é investigar, nas principais sequências sedimentares que abrangeram intervalos de extinção em massa, os marcadores geoquímicos, como o mercúrio (Hg), um proxy em potencial por estar possivelmente associado ao vulcanismo, particularmente das Grandes Províncias Ígneas (Large Igneous Provinces - LIPs). As baixas concentrações de mercúrio (Hg) encontradas naturalmente na superfície da Terra ao longo de diversas eras geológicas faz com que este elemento seja um adequado traçador ambiental para identificar picos de acumulação através de sedimentos, podendo ser provisoriamente relacionadas aos processos vulcânicos, de intemperismo e/ou mudanças climáticas (SIAL et al., 2013).

Entretanto, apenas o estudo da variação de concentração do traçador ao longo do período de interesse, não é suficiente para assessorar às causas de suas variações, sendo necessária a determinação simultânea de traçadores de outras atividades capazes de alterar a concentração do traçador vulcânico de interesse. Aqui, se enquadram principalmente, processo de produção biológica, de alteração do clima, e processos supergêncios como erosão e hidroquímica.

Nesse contexto, o presente estudo, apresenta o uso do Hg como traçador relacionado à atividade vulcânica e crises ambientais em um dos mais importantes depósitos sedimentares no território brasileiro, a Bacia do Araripe, associando suas concentrações com as variações de indicadores dos principais processos geoquímicos capazes de alterar sua concentração, como isótopos estáveis de carbono e oxigênio; carbono orgânico total, elementos maiores e metais-traço.

O estudo é apresentado em 3 capítulos principais, a saber:

**Capítulo 1** - Estratigrafia de Hg como traçador de vulcanismo e crises biológicas na transição Cretáceo-Paleogeno. Apresenta-se uma revisão atualizada do uso do mercúrio (Hg) como traçador da atividade vulcânica e de crises ambientais, com foco na transição Cretáceo-Paleogeno (K/Pg).

**Capítulo 2** - Estratigrafia do mercúrio (Hg) como indicador de mudanças paleoambientais na transição Aptiano-Albiano na Bacia do Araripe, Nordeste, Brasil. Apresenta-se a estratigrafia do Hg na Bacia do Araripe, permitindo compreender

algumas das características paleoambientais e paleoclimáticas, bem como, a influência da atividade vulcânica e eventos de anoxia nas mudanças ocorridas, inclusive nas principais crises biológicas.

**Capítulo 3** - Indicadores geoquímicos de alterações paleoambientais na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. Apresenta-se uma discussão através do uso de elementos maiores (Al, Fe e Mn), metais traço (Sr, Cu, Zn, Ni, Cu e Hg) e a distribuição da concentração de carbono orgânico em sedimentos do Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe no NE do Brasil, como indicativo de alterações significativas na produtividade primária, potencial redox e deposição atmosférica, sugerindo vetores regionais (intrusão salina) e remotos (vulcanismo) influenciando o meio ambiente da bacia.

### **Justificativa**

Os fatores responsáveis para compreender as variações nos padrões de composição química das rochas da Bacia do Araripe permanecem largamente desconhecidos, sendo necessário ampliar o campo investigativo que permita compreender as modificações paleoambientais e paleoclimáticas em escala regional. Somente numa escala precisa, investigações que se correlacionem com estudos geoquímicos, geocronológicos, estratigráficos e paleontológicos têm o potencial para aprofundar o conhecimento da evolução geológica da região.

Nesse contexto, a importância do tema do presente estudo se justifica pela inédita pesquisa envolvendo o estudo do comportamento do Hg em amostras que estratigraficamente abrangem os andares Aptiano e Albiano, na Bacia do Araripe procurando identificar/conhecer/correlacionar os registros de vulcanismo com as mudanças ambientais e extinção em massa que ocorreram no período mencionado. Ampliando, aos resultados de Hg, a distribuição de isótopos de carbono (C), oxigênio (O), elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Sr, Cu, Zn, Ni e Cu), na tentativa de decifrar as alterações paleoambientais ocorridas na Bacia do Araripe. O presente estudo é de elevado impacto contribuindo para conhecimento geoquímico durante o período geológico mencionado em uma região vista como de interesse mundial.

## **Hipótese**

A estratigrafia do mercúrio (Hg) em formações geológicas existentes na Bacia do Araripe pode indicar o impacto de períodos de intenso vulcanismo e conseqüentemente, de grandes crises paleoambientais. Caso verificado quantitativamente a relação entre o teor de Hg e as atividades vulcânicas a nível regional e/ou global ratificará o uso deste elemento como traçador de alterações paleoambientais e explicará, mesmo que parcialmente, os processos deflagradores das crises biológicas verificadas no registro fóssil da Bacia do Araripe.

## **2 OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

Compreender o comportamento do mercúrio (Hg) em amostras que estratigraficamente abrangem os andares Aptiano e Albiano, na Bacia do Araripe, procurando identificar os registros de vulcanismo e as crises ambientais e associando-as às crises biológicas.

### **Objetivos Específicos**

- Apresentar levantamento bibliográfico atualizado quanto ao uso do mercúrio (Hg) como traçador da atividade vulcânica e de crises ambientais;
- Correlacionar as concentrações de Hg obtidas na área de estudo com os registros de vulcanismo, alterações ambientais e crises biológicas durante o Período Cretáceo na Bacia do Araripe;
- Realizar estudo geoquímico de isótopos estáveis de carbono e oxigênio na área supracitada, bem como de elementos como alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), zinco (Zn), chumbo (Pb), estrôncio (Sr) e cobre (Cu) com intuito de ampliar a compreensão das condições paleoambientais na Bacia do Araripe.

### **3 CAPÍTULO 1**

**Estratigrafia de Hg como traçador de vulcanismo e crises biológicas na transição Cretáceo-Paleogeno**

**ARTIGO PUBLICADO:**

**Revista Virtual de Química, v. 10, n. 3, p. 655-671, 2018.**

## **Estratigrafia de Hg como traçador de vulcanismo e crises biológicas na transição Cretáceo-Paleogeno**

BENIGNO, A.P.A. \*; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.

### **Hg Stratigraphy as a tracer of volcanism and biological crises in the Cretaceous–Paleogene transition**

#### **Resumo**

As transições ocorridas entre diferentes períodos geológicos são marcadas por mudanças dramáticas no registro geológico, incluindo extinções biológicas, flutuações do nível do mar e modificações da composição química da atmosfera. Vulcanismo tem sido sugerido como um dos principais causadores de intensas crises biológicas e geológicas, levando à intensificação de estudos sobre seus indicadores geoquímicos. Este trabalho apresenta uma revisão atualizada do uso do mercúrio (Hg) como traçador da atividade vulcânica e de crises ambientais, com foco na transição Cretáceo–Paleogeno (K/Pg), quando quase a totalidade dos dinossauros do planeta pereceu. A compreensão do tema aprofunda o entendimento de paleoambientes em períodos distintos da Terra e visa compreender como processos vulcânicos se relacionam aos eventos de extinção em massa.

**Palavras-chave:** Estratigrafia de Hg. Vulcanismo. Extinção em massa.

#### **Abstract**

Major geological chronostratigraphical boundaries are marked by dramatic changes in the geological record, including biological extinctions, sea-level fluctuations, and changes of the chemical composition of the atmosphere and of sedimentary rocks. Volcanism has been suggested as one of the primary causes of intense biological and geological crises, augmenting the interest in their research on geochemical proxies. This work reviews the use of mercury (Hg) as a tracer of volcanic activity and extreme environmental crises, with focus on the Cretaceous–Paleogene transition (K/Pg), when most of the planet's dinosaurs perished. Understanding this issue deepens the understanding of the paleoenvironments in different periods of Earth's history and how volcanic processes relate to mass extinctions.

**Keywords:** Hg stratigraphy. Volcanism. Mass extinctions. K/Pg boundary.

## **Estratigrafia de Hg como traçador de vulcanismo e crises biológicas na transição Cretáceo-Paleogeno**

**BENIGNO, A.P.A.<sup>a,b</sup>; SIAL, A.N.<sup>c</sup>; LACERDA, L.D.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, CEP - 60.165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

<sup>b</sup> Instituto Federal do Ceará, Campus Umirim, 62660-000, Umirim-CE, Brasil.

<sup>c</sup> NEG-LABISE, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-530, Recife-PE, Brasil.

\*apabenigno@yahoo.com.br

1. Introdução
2. A transição Cretáceo–Paleogeno
3. Hg como proxy de atividade vulcânica e extinção em massa
4. Conclusões

### **1. Introdução**

O vínculo temporal entre as erupções de grandes províncias ígneas (LIPs) e, pelo menos quatro das extinções do Fanerozóico, implicam que o vulcanismo em larga escala pode ter deflagrado extinções em massa (SIAL et al., 2016; THIBODEAU; BERGQUIST, 2017). Os mecanismos de morte ocasionados pelo processo atmosférico-vulcanogênico incluem acidificação dos oceanos, intoxicação por metais, chuva ácida, danos causados pelo ozônio e consequente aumento da radiação UV-B, resfriamento do planeta e diminuição da fotossíntese (BOND; GRASBY, 2017). Em termos globais, a compreensão/quantificação dos efeitos do vulcanismo sobre mudanças paleoclimáticas, paleoambientais ou em relação a extinções em massa, ainda é um desafio (FONT et al., 2016).

Uma possibilidade potencial para avaliar os efeitos globais das atividades vulcânicas é investigar, por meio de marcadores geoquímicos, sequências sedimentares que registram crises biológicas significativas. Em particular, o Hg é um traçador em potencial por estar possivelmente associado com LIPs. O Hg é liberado

por atividade vulcânica, principalmente sob forma gasosa ( $\text{Hg}^0$ ) e pode ser transportado em escalas regional e global, antes da deposição em ambientes terrestres e marinhos. A oxidação na atmosfera do  $\text{Hg}^0$  à  $\text{Hg}^{2+}$  reativo, solúvel em água, enriquece a chuva com Hg (PERCIVAL et al., 2015, SIAL et al., 2014; 2016). Como resultado, em muitos estudos tem-se observado picos de concentração de Hg em sucessões sedimentares, síncronos com eventos vulcânicos recentes (ROOS-BARRACLOUGH et al., 2002; SIAL, 2014) e pré-históricos (NASCIMENTO-SILVA et al., 2011; SANEI et al., 2012; SIAL et al., 2010; 2014). Entretanto, ainda há debates sobre o papel direto da emissão de Hg nas crises biológicas associadas ao vulcanismo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo compilar e discutir dados atualizados de Hg como proxy para registro de atividade vulcânica e sua relação com eventos de extinção em massa.

## **2. A transição Cretáceo-Paleogeno**

Grandes extinções são eventos fundamentais para compreender a evolução biológica, uma vez que não é possível recontar a história da vida na Terra, sem levar em consideração os episódios de substituição faunística e florística e suas diversas consequências derivadas na biota sobrevivente (MACHADO, 2006). Raup e Sepkoski (1982) sugerem cinco grandes episódios de extinção nos últimos 600 milhões de anos, que por sua extensão e significância biológica marcaram o fim de períodos geológicos característicos: no final do Período Ordoviciano (~440 Ma), do Devoniano (~365 Ma), do Permiano (~252 Ma), do Triássico (~215 Ma) e o final do Cretáceo (~66 Ma). Além destes, também ocorreu uma extensa gama de crises biológicas de diferentes intensidades que sugerem alterações importantes nos paleoambientes (RAUP, 1986).

A mais recente das grandes extinções foi usada para definir o limite entre os períodos Cretáceo e Paleogeno (K/Pg), há cerca de 66 Ma e, portanto, pode servir como template para as demais extinções menos documentadas. A crise biológica do K/Pg foi devastadora, extinguindo de maneira abrupta cerca de 75% das espécies tanto em ambientes continentais quanto marinhos (FANTASIA et al., 2016), e de diferentes ramos do reino animal incluindo dinossauros, répteis marinhos e voadores, amonóides (amonites) e moluscos bivalves marinhos entre outros

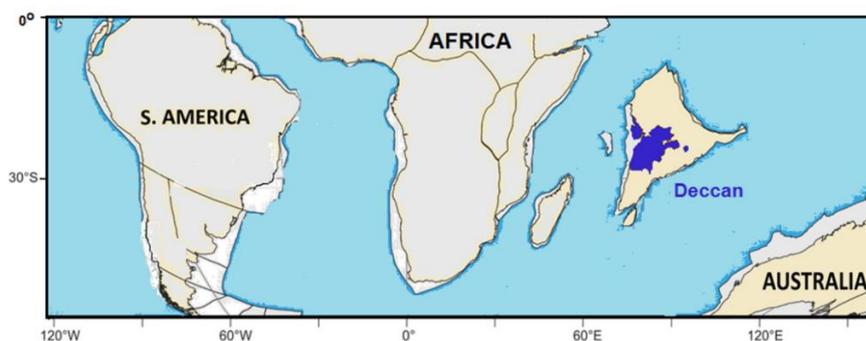
(ALROY, 2008; SCHULTE et al., 2010; VELLEKOOP et al., 2014). Este evento foi objeto de inúmeros estudos devido ao interesse geral pelos icônicos dinossauros e por sua relação com o impacto de um cometa ou asteroide com a Terra, que despertou a atenção sobre a importância dos fenômenos extraterrestres na evolução da vida no planeta (ALVAREZ et al., 1980). Como resultado, a extinção do K-Pg é a mais e melhor documentada entre todas, servindo de base para um modelo geral aplicável as demais extinções mais antigas e de maior dificuldade de estudo (RAUP, 1986).

Alvarez e cols. (1980) apresentaram a hipótese de que o impacto de um meteoro atingiu a Terra na região NE do México, formando uma cratera (Chicxulub) e emitindo o material ejetado (esférulas de vidro de impacto e elementos cosmogênicos, como o irídio) à estratosfera, espalhando-os globalmente. O impacto teria energia suficiente para provocar terremotos, tsunamis varrendo as zonas costeiras circundantes e incêndios florestais globais generalizados (ROBERTSON et al., 2004; SCHULTE et al., 2010). Além disso, sugeriram que os aerossóis de poeira, fuligem e enxofre teriam bloqueado parcialmente, por um período de vários anos, a radiação solar que atingia a superfície da Terra, reduzindo a fotossíntese pela falta da luz solar e, como resultado, a maioria das cadeias alimentares terrestres e marinhas teriam entrado em colapso, resultando nas extinções em massa no período. Tempos depois ao impacto, a atmosfera provavelmente teria se estabilizado, e a poeira começou a se depositar (ALVAREZ et al., 1980; 1983; SMIT, 1982, 1991; POPE et al., 1997; CLAEYS et al., 2002; ROBERTSON et al., 2004).

Embora a hipótese do impacto como fator preponderante na extinção em massa do K-Pg seja corroborada por diversos autores (SMIT; HERTOGEN, 1980; HILDEBRAND; BOYNTON, 1990; HILDEBRAND et al., 1991; IZETT, 1991; SIGURDSSON et al., 1991; SHARPTON et al., 1992); outros questionam a sincronia entre os dois eventos. Por exemplo, Keller e cols. (2003; 2004; 2004a; 2007; 2009a) observaram uma camada de esférula de impacto mais antiga nos sedimentos Maastrichtiano no Nordeste (NE) do México e Texas, sugerindo que o impacto de Chicxulub teria precedido o limite K-Pg em cerca de 300.000 anos. Alternativamente, estes autores sugeriram o vulcanismo de Deccan, localizado no então continente insular Indiano (Figura 1) e que se estendeu com intensidade variável por mais de 3 milhões de anos (Ma) através da transição entre o Cretáceo e o Terciário, tenha sido

o principal deflagrador da crise biológica do K-Pg, sendo esta hipótese corroborada por diferentes autores (McLEAN, 1985; COURTILLOT et al., 1986, 1988; DUNCAN; PYLE, 1988; GERTSCH et al., 2011; FONT et al., 2016). Cabe ressaltar que os diferentes processos ambientais resultantes do impacto de um asteroide são, via de regra, semelhantes àqueles provocados pelo vulcanismo intenso.

**Figura 1.** Localização estimada da posição geográfica das Traps de Deccan há aproximadamente 66 milhões de anos.

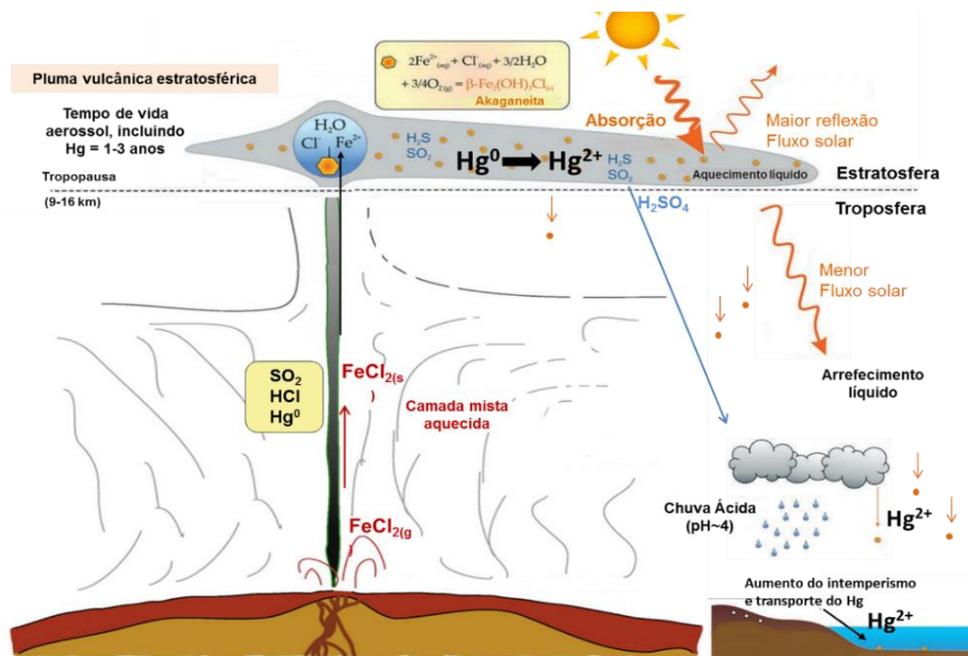


Fonte: FONT et al. (2016) (Adaptado).

O vulcanismo Deccan apresentou três fases com intensidade de erupção variável. Uma primeira fase, Fase I, com pico em  $\approx 67,5$  Ma, que liberou 6% de seu volume total, a Fase II, a mais intensa, responsável por cerca de 80% do volume total, com pico em  $\approx 66$  Ma, e a Fase III com pico em  $\approx 64,5$  Ma, responsável pelo extravaso de até 14% do volume total do evento Deccan (KELLER et al., 2009; GERTSCH et al., 2011; KELLER et al., 2011; FONT et al., 2016). Dados geológicos revelam que a fase principal das erupções Deccan terminou no, ou próximo, ao limite K-Pg, sugerindo que o vulcanismo Deccan desempenhou um papel importante na crise biológica simultânea (KELLER et al., 2008, 2009). A FASE II da erupção vulcânica de Deccan é considerada a mais volumosa e grave do vulcanismo Deccan, estando correlacionada a um rápido aquecimento global e subsequente resfriamento próximo ao final do Maastrichtiano. Uma extinção em massa neste cenário seria uma consequência das emissões rápidas e intensas de aerossóis vulcânicos, vapor d'água,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e HCl, na atmosfera e estratosfera, ocasionando perturbações ambientais em escala global devido ao aumento das condições ácidas (chuvas ácidas e acidificação dos oceanos), altas taxas de intemperismo continental, aquecimento global, resfriamento, e uma consequente crise no ciclo do carbono, como demonstrado por incursões negativas de  $^{13}\text{C}$ , um proxy da produtividade primária, em sedimentos do período depositados em diferentes regiões do planeta

(WARD, 2009; GERTSCH et al., 2011; KELLER et al., 2011; FONT et al., 2014; KELLER, 2014; FANTASIA, et al., 2016). Embora estes processos (Figura 2) sejam similares aos esperados quando de um impacto extraterrestre, somente as erupções da Fase II de Deccan liberaram de 30 a 100 vezes mais SO<sub>2</sub>, por exemplo, que a quantidade estimada no impacto de Chicxulub (KELLER et al., 2011).

**Figura 2.** Processos geoquímicos em escala global decorrentes da Fase II do vulcanismo do Deccan.



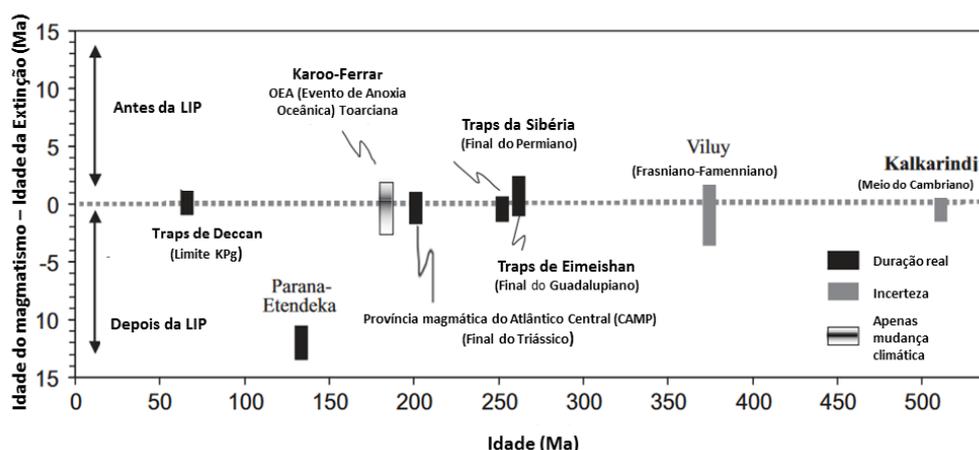
Fonte: ROBOCK (2000); KAMINSKI et al. (2011); FONT et al. (2018).

O fim do Período Cretáceo foi marcado por uma grande extinção em massa (limite K-Pg), com o desaparecimento de grupos bem-sucedidos. E, apesar de já existir uma considerável quantidade de dados geológicos deste período, não há um consenso definitivo da relação causal entre as extinções em massa e o impacto de meteorito e/ou as erupções vulcânicas (CORREIA, 2010), existindo ainda um forte debate (PETERSEN et al., 2016) sobre as causas e a velocidade desta extinção em massa, com apoiadores à ocorrência de um catastrófico impacto de meteorito causado a extinção em massa em contraponto à um modelo gradual de extinção de uma origem terrestre ligada às erupções vulcânicas de basaltos continentais de uma vasta região na Índia (Armadilhas Deccan) (Figura 1). Trabalhos recentes sugerem que o evento do impacto do asteróide teria desencadeado e acelerado a erupção das Armadilhas Deccan (RICHARDS et al., 2015; RENNE et al., 2015) ou mesmo, que a extinção final do Cretáceo teria ocorrido devido aos efeitos combinados das

erupções vulcânica Deccan e o impacto do meteorito (PETERSEN, 2016). De maneira geral, existe um interesse renovado em compreender qual o principal fator que teria desencadeado as mudanças climáticas dramáticas na transição do Cretáceo-Paleogeno, que foi acompanhada por uma diminuição da biodiversidade e da extinção em massa (SIAL et al., 2014).

Bond e Grasby (2017) discutiram a magnitude da extinção em massa do Fanerozóico em relação à idade e o volume das grandes províncias ígneas, destacando que além das extinções em massa, ocorreram também durante os diferentes períodos geológicos, eventos de estresse paleoambiental relacionados à atividade vulcânica. A Figura 3 destaca as idades do magmatismo das LIPs em relação à diferença de idade entre o máximo do magmatismo e cada evento de extinção associado. Este tipo de abordagem sugere uma relação causal entre as principais LIPs e as extinções em massa durante o Fanerozóico, excetuando as LIPs Karoo-Ferrar associada, entretanto, a um evento de anoxia generalizada dos oceanos e Paraná-Etendeka, não associada a nenhuma crise biológica conhecida (JOURDAN et al., 2014).

**Figura 3.** Idades do magmatismo das Grandes Províncias Ígneas (LIPs) e a diferença de idade entre o máximo do magmatismo e a extinção em massa temporariamente mais próxima.



Fonte: JOURDAN et al. (2014); PERCIVAL et al. (2015) (Adaptado).

Esmo para a LIP Paraná-Etendeka, entretanto, Charbonnier e cols. (2017) analisando sedimentos Valanginos (Cretáceo Inferior), ~ 137-132 Ma, de Wąwał (Bacia Polonesa, Polônia), de afloramentos no desfiladeiro de Breggia (Bacia Lombarda, Suíça) e Orpierre e Angles (Bacia Vocontiana, França), destacaram o significativo enriquecimento em Hg, argumentando que essa anomalia poderia estar

relacionada a um pulso na atividade vulcânica e à formação da LIP Paraná-Etendeka. O descarte vulcânico teria sido provavelmente a fonte primária dos enriquecimentos de Hg, demonstrando que esse importante pulso magmático teria desencadeado as perturbações ambientais no Valangino.

### **3. Hg como traçador de atividade vulcânica e extinção em massa**

O entendimento das causas e dos tempos das extinções em massa é importante por possibilitar compreender a evolução da vida na Terra e como os principais ciclos biogeoquímicos foram e podem ser perturbados (BERGQUIST, 2017). Episódios de extinção em escala global são conhecidos por estudos bioestratigráficos detalhados, porém, ainda são necessários dados mais completos e de maior resolução temporal para compreender os processos biogeoquímicos concomitantes às extinções (SEPKOSKI Jr., 1996).

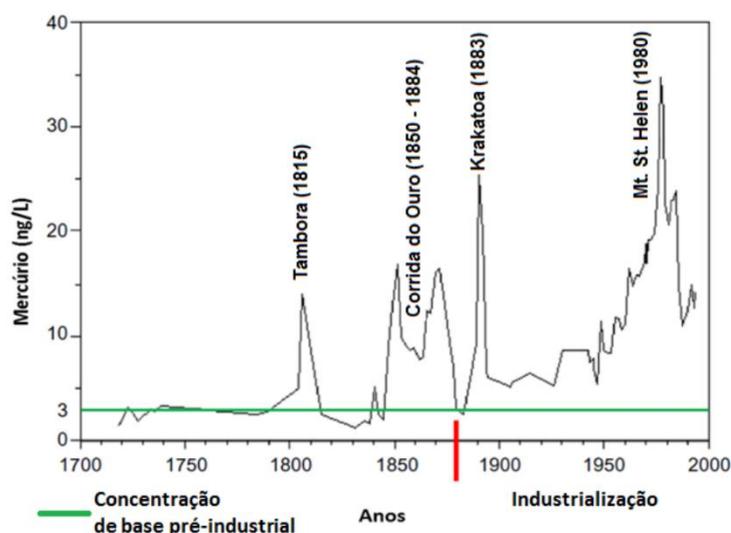
As LIPs são consideradas como imensas áreas formadas por corpos rochosos vulcânicos e plutônicos no registro geológico, distribuídos ao longo da crosta oceânica e/ou continental, entre as quais as Armadilhas de Deccan estão entre as maiores. Essas enormes emanações de magma resultaram em efeitos climáticos catastróficos em diferentes períodos geológicos. E a coincidência entre as idades radiométricas das LIPs e as datas de uma série de extinções em massa e/ou eventos anóxicos oceânicos (OAEs), sugere fortemente uma associação causal entre estes fenômenos (PERCIVAL et al., 2015).

Pelo menos quatro das cinco maiores extinções em massa foram associadas às grandes províncias ígneas (LIPs). Entretanto, estabelecer uma relação causal é dificultado pela dificuldade em correlacionar evidências para o início e a duração das LIPs com registros de extinção em massa. Uma vez que a evidência direta de LIPs geralmente está ausente dos registros sedimentares que contêm o registro fóssil das extinções. Assim, as relações causais dependem da comparação da datação radiométrica das LIPs com idades bioestratigráficas em registros fósseis (BERGQUIST, 2017). Para superar esse desafio, proxies geoquímicos capazes de ressaltar, com resolução considerável, os intervalos de duração das LIPs, têm sido utilizados; dentre estes se destaca a estratigrafia do mercúrio (Hg), proposto pela primeira vez por Sial et al. (2010). Considerando que grandes quantidades de Hg são emitidas pelo vulcanismo em escala global e sua preservação em registros

sedimentares, sua estratigrafia tem possibilitado a observação das relações entre os eventos vulcânicos e os eventos extremos climáticos e bióticos, catástrofes ambientais mundiais passadas e extinção em massa (NASCIMENTO-SILVA et al., 2011, 2013; PERCIVAL et al., 2015, 2017; SIAL et al., 2010; 2014; 2016; FONT et al., 2016; JONES et at, 2017; CHARBONNIER, et al., 2017). Assim, as alterações da concentração de Hg medidas nos registros sedimentares, os mesmos que preservam os fósseis das crises bióticas e ambientais, geram informações detalhadas sobre a duração do vulcanismo e as mudanças nos registros fósseis e sedimentares.

A emissão de Hg de vulcões ativos permite avaliar a importância desta fonte no passado geológico e compreender os mecanismos de transporte e deposição do Hg vulcanogênico. Os vulcões ativos são as principais fontes primárias de emissão natural Hg correspondente a até 40% da emissão natural total de Hg para a superfície da Terra (PYLE; MATHER, 2003) e uma taxa de emissão média de cerca de 700 Mg/ano (SANEI e cols., 2012). A resposta à emissão pontual é bem marcada e delimitada no tempo em testemunhos sedimentares ou glaciares (Figura 4), permitindo facilmente estimar o início e o fim da atividade vulcânica.

**Figura 4.** Variação na concentração de Hg em perfis de gelo coletados na região centro-oeste norte americana, mostrando picos de concentração em resposta às erupções vulcânicas modernas.



Fonte: UNEP (2003).

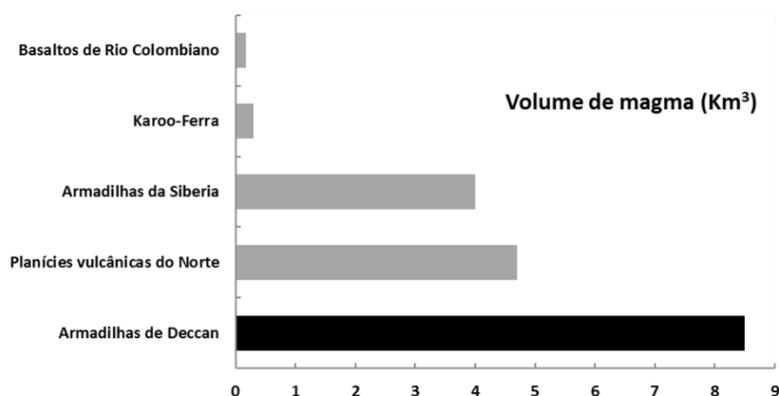
Sial e cols. (2010; 2013) destacam que em regiões onde as concentrações de fundo geológico de Hg são insignificantes, a variação de sua concentração em

colunas sedimentares indica a variação de sua acumulação e está relacionada as emissões e, portanto, aos processos de deposição atmosférica e intemperismo, podendo ser utilizada em interpretações paleoambientais. Concentrações anômalas de Hg no período pré-industrial que refletem, portanto, emissões naturais ao sistema oceano-atmosfera e são atribuídas ao aumento das emissões causadas por vulcões e processos hidrotermais e pela combustão de biomassa (VAREKAMP, BUSECK, 1981; PYLE; MATHER, 2003; GRASBY et al., 2015, CHARBONNIER, et al., 2017). Essas fontes liberam Hg para a atmosfera onde pode ser transportado globalmente antes da deposição em ambientes terrestres e aquáticos (DRISCOLL et al., 2013).

Os vulcões cataclísmicos têm o potencial de injetar bastante Hg na atmosfera alterando seus ciclos global e regionais. Além disto, alterações na química da atmosfera resultam em aumento de acidez na água da chuva o que intensifica o intemperismo de solos e rochas. Dessa forma, não só a deposição direta sobre os ambientes aquáticos aumenta, como também é intensificado o transporte do Hg a partir dos ambientes terrestres (ver Figura 2).

As erupções vulcânicas no final do Cretáceo em Deccan na Índia apoiam a hipótese de que o vulcanismo tenha desempenhado um papel importante na mudança dramática de condições climáticas durante a transição do K-Pg (CHATTERJEE et al., 2003; NASCIMENTO-SILVA, 2011). Embora sem estimativas, uma grande quantidade de Hg foi liberada na atmosfera pelas erupções Deccan, comparável e mesmo maior que aquela estimada para as Armadilhas Siberianas, que emitiram cerca de  $3.8 \times 10^9$  t Hg (SANEI et al., 2012). A Figura 5 apresenta uma comparação do volume médio de magma estimado para as principais LIPs KAADEN; McCUBBIN (2016). Supondo concentrações similares de Hg no material extravasado por estas LIPs, a emissão originada nas Armadilhas Deccan teria liberado duas vezes mais Hg que as quantidades estimadas para as Armadilhas Siberianas que emitiram cerca de  $3.8 \times 10^9$  t Hg (SANEI et al., 2012). Comparativamente à quantidade estimada de Hg acrescida ao planeta pelo asteroide de Chicxulub ( $0,1 - 4 \times 10^5$  t), por exemplo, estimada por Sial et al. (2013), a emissão de Hg pelas Armadilhas Deccan seria de 3 a 4 ordens de magnitude maiores.

**Figura 5.** Volume de magma produzido pelo vulcanismo Deccan comparado com outras as LIPs nos últimos 500 milhões de anos (ver Figura 3).



Fonte: KAADEN; McCUBBIN (2016).

As erupções vulcânicas não são distribuídas uniformemente no espaço, e representam uma fonte pontual de injeção de grande quantidade de Hg na atmosfera (NRIAGU; BECKER, 2013) alterando os ciclos regionais e globais de Hg. É, portanto, esperado, que as concentrações máximas observadas em testemunhos sedimentares, sejam sincrônicas, porém de amplitude variável. A atmosfera é considerada um reservatório transiente importante de Hg. Os processos químicos que transformam o Hg do estado elementar ao oxidado influenciam fortemente as características de transporte e a taxa de deposição do Hg de volta ao solo (LIN; PEHKONEN 1999). Nas condições atmosféricas resultantes das erupções das LIPs, além de uma grande quantidade de material sólido em suspensão na atmosfera, ocorre um aumento de acidez pela emissão de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O aumento de partículas na atmosfera representa um eficiente carreador do Hg resultando em deposição relativamente próxima a fonte. Por outro lado, o aumento de acidez, favorece a oxidação do Hg<sup>0</sup> em Hg<sup>2+</sup>, reativo e solúvel na chuva, aumentando sua deposição. Uma vez depositado, processos terrestres e oceânicos desempenham um papel importante na redistribuição de Hg nos ecossistemas (ver Figura 2).

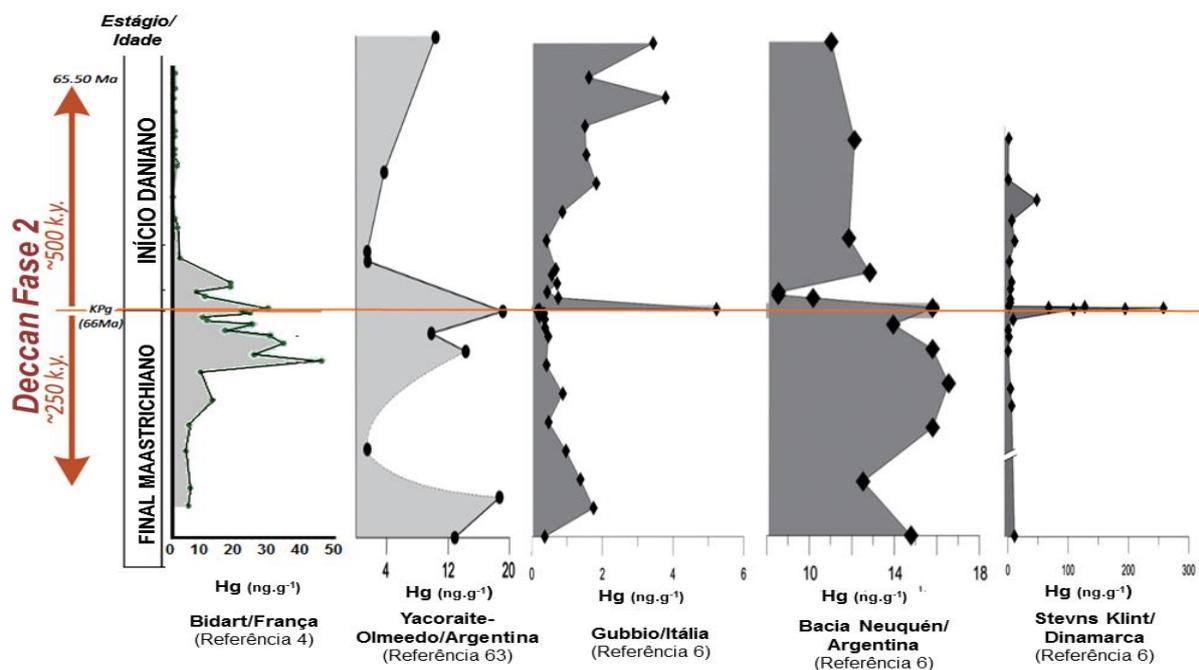
Estudos disponíveis na literatura destacam que o Hg liberado para a atmosfera como vestígio do gás vulcânico pode ser transportado/distribuído globalmente antes da deposição em ambientes terrestres e/ou marinhos (GRASBY et al., 2015; PERCIVAL et al., 2015). A contribuição dos vulcões varia ao longo do tempo, e dependente dos estágios em que se encontram, ou seja, se estão em fase de degasificação ou erupção (PIRRONE et al, 2010; NRIAGU; BECKER, 2013). Os

vulcões cataclísmicos têm o potencial de injetar Hg volátil suficiente na estratosfera para mudar o ciclo global e regional do Hg por alguns anos. Em contraste, a degasificação e as erupções moderadas exalam-o diretamente na troposfera e podem ter efeitos em longo prazo sobre os ambientes locais. Em resumo, a assinatura das LIPs sobre as concentrações de Hg deveria ocorrer sincrônicas em todo o planeta.

A Figura 6 apresenta a distribuição de Hg em perfis sedimentares que atravessam a transição K-Pg e cobrem praticamente todo o período da atividade Deccan. Fica evidente a ligação direta entre as concentrações de Hg e a atividade Deccan com seus picos principais exatamente na transição K-Pg, síncrono a Fase II Deccan, a mais intensa. Por outro lado, esta distribuição não exclui a contribuição de Chicxulub, como sugerido por Sial et al. (2013), mas aponta claramente para a ocorrência de picos de emissão em diferentes períodos ao longo dos quase 3 milhões de anos de atividade Deccan.

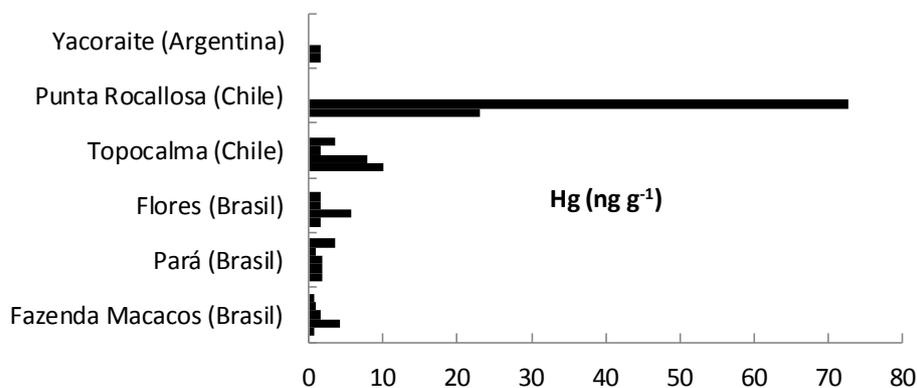
Diversos outros estudos mostram anomalias na concentração de Hg também em secções fora da transição K-Pg, porém sempre associadas ao vulcanismo ou a mudanças ambientais na escala global. Sanei e cols. (2012) relacionaram diretamente as emissões de Hg às LIPs, através da observação de um aumento na concentração de Hg síncrono às erupções das Armadilhas Siberianas. Na região amostrada, a bacia de Sverdrup, não há evidência da ocorrência de carvão, descartando a combustão local de biomassa como fonte do Hg. Também não há registro de vulcanismo local, sugerindo o carreamento do Hg por processos de longo alcance conduzidos por padrões de vento de alta altitude. Portanto, os níveis anômalos de Hg observados podem ser atribuídos às emissões resultantes das erupções vulcânicas catastróficas das Armadilhas Siberianas, coincidentes com a última extinção do Permiano.

**Figura 6.** Distribuição de Hg sedimentos da transição K/Pg e durante a atividade do Deccan.



Sial et al. (2010), estudando carbonatos do Pré-cambriano no Nordeste do Brasil e carbonatos terciários do Chile e Argentina, mostraram que a falta de indicação clara que esses carbonatos foram depositados simultaneamente à atividade vulcânica, com isso, as concentrações de Hg foram menores que  $3 \text{ ng g}^{-1}$ . Porém, na única amostra concomitante a uma atividade vulcânica (Punta Rocallosa, Chile), as concentrações alcançaram até  $80 \text{ ng g}^{-1}$  (Figura 7).

**Figura 7.** Concentração de mercúrio ( $\text{ng g}^{-1}$ ) de amostras de carbonatos pré-cambrianos de formações do Nordeste do Brasil, e de carbonatos do Paleogeno da Argentina e do Chile.



Fonte: SIAL et al. (2010).

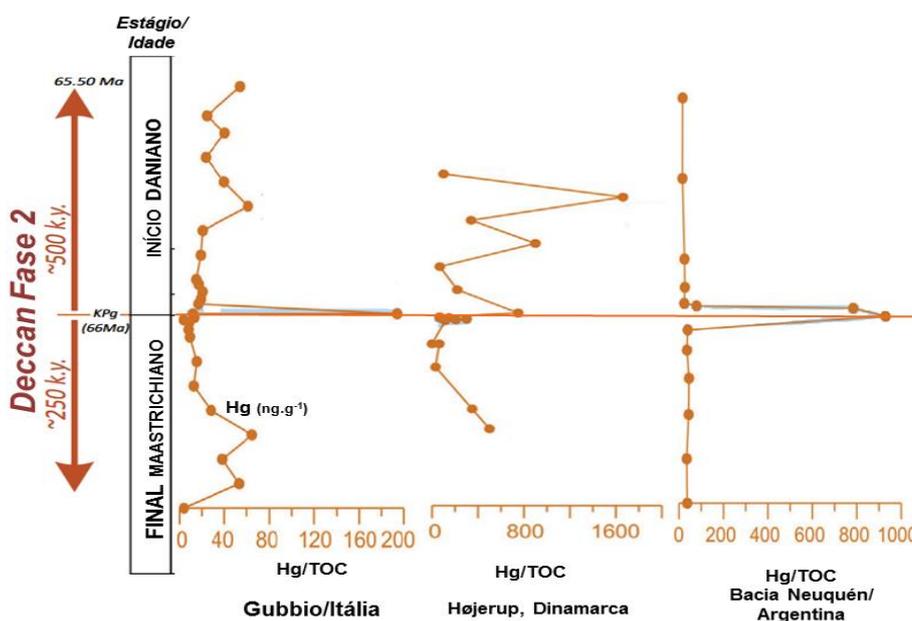
Um desafio ao uso do Hg como traçador de processos deflagradores de crises biológicas é relacionar registros únicos (picos de concentração) ao aumento global do Hg e sua associação direta com emissões vulcânicas, uma vez que mudanças na concentração de Hg também podem ocorrer devido ao aumento do carreamento continental e/ou à preservação diferencial ou processos diagenéticos pós-deposicionais e a preservação de Hg dentro dos sedimentos. Por exemplo, o incremento da produtividade primária aumenta o carreamento do Hg para os sedimentos e leva a uma preservação mais eficiente do Hg depositado nos sedimentos então enriquecidos em matéria orgânica. Desta forma, embora o vulcanismo intensivo seja uma maneira simples de aumentar a entrada de Hg no sistema atmosfera, oceano e crosta terrestre, outros mecanismos também podem resultar em mudanças simultâneas no Hg e no ciclo do carbono sendo necessário sua consideração antes da interpretação direta entre vulcanismo e aumentos na concentração de Hg. Particularmente deve-se observar a distribuição do carbono orgânico no sedimento, e as concentrações de traçadores de carreamento de material continental, como argilas e minerais potencialmente enriquecidos em Hg, como argilas e óxidos de Fe e Mn, e eventualmente a precipitação de sulfetos. Além disto, mudanças pós-deposicionais durante a atividade vulcânica das LIPS, como elevada emissão de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e outros gases vulcânicos que provocaram alterações em larga escala do clima e da química dos oceanos, incluindo o aquecimento e a anoxia marinha, podem afetar o Hg depositado (BERGQUIST, 2017). Assim, as concentrações de Hg isoladamente não poderiam ser utilizadas como evidências de um vulcanismo intensivo de forma direta, sem a comparação com indicadores destes outros processos.

A Figura 8 apresenta a variação das razões entre as concentrações de Hg e demais traçadores de processos ambientais, em alguns perfis apresentados na Figura 7. É evidente que quando corrigidas pela concentração de carbono orgânico alguns picos de concentração de Hg desaparecem, como na Bacia de Neuquén, Argentina, sugerindo fortemente a associação destes com o incremento da produtividade primária, e, portanto, não correlacionado a emissões vulcânicas. Da mesma forma quando corrigidos pelas concentrações de Al ou Fe, alguns picos também desaparecem ou diminuem. Porém, em todos os perfis, é nítida a permanência da assinatura vulcânica e, portanto, dando suporte ao uso de Hg,

desde que com as devidas ressalvas exemplificadas, como traçador da atividade vulcânica e conseqüentemente da associação destas com as crises biológicas observada nestes perfis pelo registro fóssil (FONT et al., 2016).

O enriquecimento de Hg observado em diferentes lugares do mundo em distintos períodos de transição geológicas parece dar suporte que o grande vulcanismo tenha sido responsável, pelo menos em parte, pelas drásticas mudanças ambientais ocorridas em tempos pretéritos. Algumas dessas anomalias parecem ser globais em suas extensões, com enriquecimentos de Hg abrangendo sequências sedimentares geograficamente distantes, um achado consistente com as estimativas de grandes liberações de Hg associadas à LIP (THIBODEAU; BERGQUIST, 2017).

**Figura 8.** Distribuição da razão entre o Hg e o carbono orgânico total (TOC) em perfis sedimentares da transição K/Pg e durante a atividade Deccan.



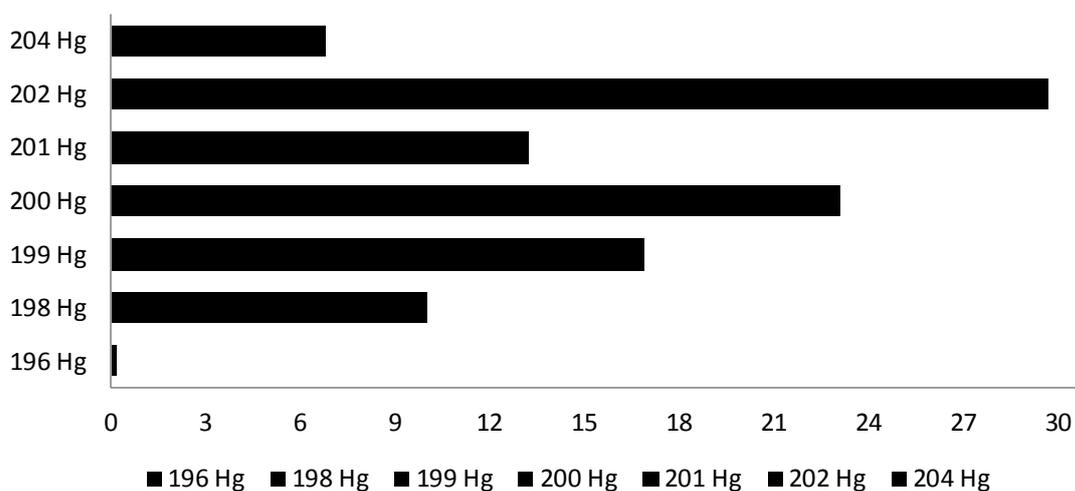
Fonte: SIAL et al., 2016.

Apesar da intensificação dos estudos na última década, ainda existem incertezas e lacunas significativas sobre a biogeoquímica do Hg em escala global e regional. Novas abordagens são necessárias e estão surgindo para compreender e quantificar fontes, retenções e transformações do Hg. Os padrões de fracionamento de isótopos de Hg vem sendo uma abordagem recentemente empregada que podem fornecer informações complementares para uma melhor interpretação da

estratigrafia do Hg nos períodos de crise biológica (THIBODEAU; BERGQUIST, 2017).

O Hg possui sete isótopos estáveis com abundância variável (Figura 6), o que permite o uso desses isótopos para rastrear as fontes de Hg e os processos de sua transformação até a deposição. Os isótopos de Hg podem ser usados como traçadores de caminhos biogeoquímicos de Hg no meio ambiente. A redução fotoquímica das espécies aquosas de Hg pela luz solar natural conduz a fracionamento dependente da massa (MDF) de isótopos de Hg e fracionamento independente de massa (MIF) dos isótopos de massa ímpar, com a relação entre o MIF para os dois isótopos ímpares sendo distinta para diferentes caminhos de foto-redução (JACKSON et al., 2004; BLUM; BERGQUIST; 2007; BERGQUIST; BLUM, 2009; GEHRKE et al., 2009; GRATZ et al., 2010; SONKE et al., 2010; LIU, et al., 2011; DONOVAN et al., 2013).

**Figura 9.** Abundância (%) dos diferentes isótopos de Hg.



Fonte: BERGQUIST; BLUM (2009).

As transformações de Hg após a emissão podem não modificar drasticamente sua composição isotópica, e mesmo quando ocorrem mudanças na assinatura, essa tende a ser constante sob certas condições. Nesse contexto, a composição isotópica de Hg pode ajudar na distinção entre Hg vulcanogênico e extraterrestre, por exemplo. Apesar de não ser simples precisar a composição do isótopo do Hg derivado do manto, uma vez que este geralmente não é inteiramente derivado do manto e/ou porque pode ter sofrido fracionamento durante a transformação química

em regiões próximas da superfície (BERGQUIST; BLUM, 2009; SIAL et al., 2016). Grasby e cols. (2016, 2017) também utilizando assinaturas isotópicas avaliaram a contaminação por Hg em oceanos no final do permiano, sendo discutido que a assinatura de águas profundas representa um aumento global na entrada de Hg vulcânico e que a assinatura destes isótopos foi alterada em locais próximos à costa devido a fontes terrestres de Hg. As regiões marinhas de alta produtividade podem, portanto, ter experimentado um forte estresse de contaminação, potencializando o impacto das alterações ambientais causadas pelo vulcanismo. Estudos (SIAL et al., 2016; 2014) utilizaram de forma pioneira isótopos de Hg na tentativa de determinar a fonte de Hg em relação a transição K/Pg.

#### **4. Conclusões**

Os eventos vulcânicos intensos podem causar aumentos substanciais em curto prazo na carga de Hg atmosférico e, ao longo do tempo, possibilitam que grandes fluxos de Hg vulcânico tenham impactos globais. A estratigrafia do Hg tem auxiliado na compreensão do papel da atividade das LIPs durante as principais perturbações paleoambientais, tanto em locais proximais como distais do processo vulcânico.

Em síntese, os estudos até o momento sugerem que as anomalias de Hg induzidas por erupções vulcânicas associadas às LIPs indicam que: 1) Hg é um marcador efetivo no registro geológico de períodos de atividade vulcânica intensa; 2) erupções das LIPs liberam grande quantidade tóxica de Hg para o meio ambiente, aumentando a variedade de mecanismos de mortandade já associados a grandes erupções vulcânicas; 3) fornece um vínculo direto entre as extinções em ambiente terrestre e marinho. A avaliação dos resultados nesta compilação confirma que a variação das concentrações de Hg, bem como de seus isótopos, tem se mostrado como uma ferramenta importante na compreensão do papel da atividade vulcânica durante eventos extremos climáticos e bióticos e na avaliação do papel do impacto do vulcanismo como a causa predominante de catástrofes mundiais passadas e extinções em massa.

## REFERÊNCIAS

- ALROY, J. Dynamics of origination and extinction in the marine fossil record. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 105 (suppl. 1), p.11536-11542, 2008.
- ALVAREZ, L.W. Experimental evidence that an asteroid impact led to the extinction of many species 65 million years ago. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 80, p. 627-642, 1983.
- ALVAREZ, L.W.; ALVAREZ, W.; ASARO, F.; MICHEL, H.V. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. Experimental results and theoretical interpretation. **Science**, v. 208, p. 1095 -1108, 1980.
- BERGQUIST, B.A. Mercury, volcanism, and mass extinctions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 114, p. 8675- 8677, 2017.
- BERGQUIST, B.A.; BLUM, J.D. Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. **Science**, v. 318, p. 417-420, 2007.
- BERGQUIST, B.A.; BLUM, J.D. The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation. **Elements**, v. 5, p. 353-357, 2009.
- BOND, D.P.G.; GRASBY, S.E. Editorial: Mass Extinction causality. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 478, p. 1-2, 2017.
- CHARBONNIER, G.; MORALES, C.; DUCHAMP-ALPHONSE, S.; WESTERMANN, S.; ADATTE, T.; FÖLLMI, K.B. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. **Nature - Scientific Reports** 7, p. 40808, 2017.
- CHATTERJEE, S., GUVEN, N.; YOSHINOBU, A.; DONOFRIO, R. The Shiva crater: implications for Deccan volcanism, India-Seychelles rifting, dinosaur extinction, and petroleum entrapment at the KT boundary. **GSA Abstracts with Programs**, v. 35, p. 168, 2003.
- CLAEYS, P.; KIESSLING, W.; ALVAREZ, W. Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. **Geological Society of America Special Paper 356**, p. 55-68, 2002.
- CORREIA, J.M.F. **O limite Cretácico-Paleogénico: alterações climáticas e crises biológicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Geofísica) - Universidade de Lisboa, 2010.

COURTILLOT, V.; BESSE, J.; VANDAMME, D.; MONTIGNY, R.; JAEGER, J.J.; CAPPETTA, H. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? **Earth and Planetary Science Letters**, v. 80, p. 361-374, 1986.

COURTILLOT, V.; FÉRAUD, G.; MALUSKI, H.; YANDAMME, D.; MOREAU, M.G.; BESSE, J. Deccan flood basalts and the Cretaceous/Tertiary boundary. **Nature**, v. 333, p. 843-846, 1988.

DONOVAN, P.M., BLUM, J.D., YEE, D., GEHRKE, G.E., SINGER, M.B. An isotopic record of mercury in San Francisco Bay sediment. **Chemical Geology**, v. 349-350, p. 87-98, 2013.

DRISCOLL, C.T.; MASON, R.P.; CHAN, H.M.; JACOB, D.J.; PIRRONE, N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 4967-4983, 2013.

DUNCAN, R. A.; PYLE, D.G. Rapid eruption of the Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary. **Nature**, v. 333, p. 841-843, 1988.

FANTASIA, A.; ADATTE, T.; SPANGENBERG, J.E.; FONT, E. Palaeoenvironmental changes associated with Deccan volcanism, examples from terrestrial deposits from Central India. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 441, p. 165-180, 2016.

FONT, E.; ADATTE, T.; ANDRADE, M.; KELLER, G.; BITCHONG, A.M.; CARVALLO, C.; FERREIRA, J.; DIOGO, Z.; MIRÃO, J. Deccan volcanism induced high-stress environment during the Cretaceous-Paleogene transition at Zumaia, Spain: Evidence from magnetic, mineralogical and biostratigraphic records. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 484, p. 53-66, 2018.

FONT, E.; ADATTE, T.; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; KELLER, G.; PUNEKAR, J. Mercury anomaly, Deccan Volcanism and the end-Cretaceous Mass Extinction. **Geology**, v. 44, p. 171-174, 2016.

FONT, E.; FABRE, S.; ADATTE, T.; KELLER, G.; VEIGA-PIRES, C.; PONTE, J.; MIRÃO, J.; KHOZYEM, H.; SPANGENBERG, J. Atmospheric halogen and acid rains during the main phase of Deccan eruptions: Magnetic and mineral evidence. In: KELLER, G.; KERR, A.C.(Orgs.). **Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects**: Geological Society of America Special Paper 505, p. 353-368, 2004.

GEHRKE, G.E.; BLUM, J.D.; MEYERS, P.A. The geochemical behaviour and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 1651-1665, 2009.

GERTSCH, B.; KELLER, G.; ADATTE, T.; GARG, R.; PRASAD, V.; BERNER, Z.; FLEITMANN, D. Environmental effects of Deccan volcanism across the Cretaceous-Tertiary transition in Meghalaya, India. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 310, p. 272-285, 2011.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.; TALAVERA, C.; GALLOWAY, J.M.; PIEPJOHN, K.; REINHARDT, L.; BLOMEIER, D. Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction. **Geological Society of America Bulletin**, v. 127, p. 1331-1347, 2015.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.; TALAVERA, C.; GALLOWAY, J.M.; PIEPJOHN, K.; REINHARDT, L.; BLOMEIER, D. Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction. **Geological Society of America Bulletin**, v. 127, p. 1331-1347, 2015.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.B.; SANEI, H. Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crisis, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction) in NW Pangea. **Geological Magazine**, v. 153, p. 285-297, 2016.

GRASBY, S.E.; SHEN, W.; YIN, R. GLEASON, J.D.; BLUM, J.D.; LEEPAK, R.F.; HURLEY, J.P. BEAUCHAMP, B. Isotopic signatures of mercury contamination in last Permian oceans. **Geology**, v. 45, p. 55-58, 2017.

GRATZ, L.E., KEELER, G.J., BLUM, J.D., SHERMAN, L.S. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 7764-7770, 2010.

HILDEBRAND, A.R.; BOYNTON, W.V. Proximal cretaceous-tertiary boundary impact deposits in the Caribbean. **Science**, v. 18, p. 843-847, 1990.

HILDEBRAND, A.R.; PENFIELD, G.T.; KRING, D.A.; PILKINGYON, M.; CAMARGO Z., A.; JACOBSEN, S.B.; BOYNTON, W.V. C. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. **Geology**, v. 19, p. 867-871, 1991.

IZETT, G. A. Tektites in Cretaceous-Tertiary boundary rocks on Haiti and their bearing on the Alvarez Impact Extinction Hypothesis. **Journal of Geophysical Research**, v. 94, p. 20879-20905, 1991.

JACKSON, T.A.; MUIR, D.C.; VINCENT, W.F. Historical variations in the stable isotope composition of mercury in Arctic lake sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 2813-2821, 2004.

JONES, D.S.; MARTINI, A.M.; FIKE D.A.; KAIHO, K. A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction? Mercury data from south China and Laurentia. **Geology**, v. 45, p. 631-634, 2017.

JOURDAN, F.; HODGES, K.; SELL, B.; SCHALTEGGER, U.; WINGATE, M.T.D.; EVINS, L.Z.; SÖDERLUND, U.; HAINES, P.W.; PHILLIPS, D.; BLENKINSOP, T. High-precision dating of the Kalkarindji large igneous province, Australia, and synchrony with the Early–Middle Cambrian (Stage 4–5) extinction. **Geology**, v. 42, p. 543-546, 2014.

KAADEN, K.E.V.; MCCUBBIN, F.M. The origin of boninites on Mercury: An experimental study of the northern volcanic plains lavas. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 173, p. 246-263, 2016.

KAMINSKI, E.; CHENET, A.L.; JAUPART, C.; COURTILLOT, V. Rise of volcanic plumes to the stratosphere aided by penetrative convection above large lava flows. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 301, p. 171-178, 2011.

KELLER G. STINNESBECK W.; ADATTE T.; STUEBEN D. Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary. **Earth-Science Reviews**, v. 62, p. 327-363, 2003.

KELLER, G. Deccan volcanism, the Chicxulub impact, and the end-Cretaceous mass extinction: Coincidence? Cause and effect? In: KELLER, G.; KERR, A.C. (Orgs.). **Volcanism, Impacts and Mass Extinctions: Causes and Effects. Geological Society of America**, v. 505, 2014, p. 29-55.

KELLER, G., ADATTE, T., GARDIN, S., BARTOLINI, A., BAJPAI, S. Main Deccan volcanism phase ends near the K-T boundary: evidence from the Krishna–Godavari Basin, SE India. **Earth and Planet Science Letters**, v. 268, p. 293, 2008.

KELLER, G.; ADATTE, T.; BAJPAI, S.; MOHABEY, D.M.; WIDDOWSON, M.; KHOSLA, A.; SHARMA, R.; KHOSLA, S.C. GERTSCH, B, FLEITMANN, D. K-T transition in Deccan Traps of central India marks major marine seaway across India. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 282, p. 10-23, 2009a.

KELLER, G.; ADATTE, T.; BERNER, Z.; M. HARTING, M.; BAUM, G.; PRAUSS, M.; TANTAWY, A.; STUEBEN, D. Chicxulub impact predates K-T boundary: new evidence from Brazos, Texas. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 255, p. 339-356, 2007.

KELLER, G.; ADATTE, T.; JUEZ, A.P.; LOPEZ-OLIVA, J.G. New evidence concerning the age and biotic effects of the Chicxulub impact in NE Mexico. **Journal of Geological Society**, v. 166, p. 393-411, 2009.

KELLER, G.; ADATTE, T.; STINNESBECK, W.; REBOLLEDO-VIEYRA, M.; FUCUGAUCHI, J.U.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 101, p. 3753-3758, 2004a.

Keller, G.; Adatte, T.; Stinnesbeck, W.; Stüben, D.; Berner, Z.; Kramar, U.; Harting, M. More evidence that the Chicxulub impact predates the K/T mass extinction. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 39, p. 1127-1144, 2004.

KELLER, G.; BHOWMICK, P.K.; UPADHYAY, H.; DAVE, A.; REDDY, A.N.; JAIPRAKASH, B.C.; ADATT, T. Deccan volcanism linked to the Cretaceous-Tertiary boundary mass extinction: New evidence from ONGC wells in the

Krishna-Godavari Basin. **Journal of the Geological Society of India**, v. 78, p. 399-428, 2011.

LIN, C.-J.; PEHKONEN, S.O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2067-2079, 1999.

LIU, J.; FENG, X.; YIN, R.; ZHU, W.; LI, Z. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China. **Chemical Geology**, v. 287, p. 81-89, 2011.

MACHADO, M.; CADEMARTORI, C.V.; BARROS, R.C. Extinções em massa e a crise atual da biodiversidade: lições do tempo profundo. **Diálogo**, v. 9, p.37-68, 2006.

MCLEAN, D. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous Marine Extinctions. **Cretaceous Research**, v. 6, p. 235-259, 1985.

NASCIMENTO-SILVA, M.V.; SIAL, A.N.; BARBOSA, J.A.; FERREIRA, V.P.; NEUMANN, V.H.; LACERDA, L.D. Carbon isotopes, rare-earth elements and mercury geochemistry across the K–T transition of the Paraíba Basin, northeastern Brazil. **Geological Society**, v. 382, p. 85-104, 2013.

NASCIMENTO-SILVA, M.V.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P.; NEUMANN, V.H.; BARBOSA, J.A.; PIMENTEL, M.M.; LACERDA, L.D. Cretaceous-Paleogene transition at the Paraíba Basin, Northeastern, Brazil: carbon-isotope and mercury subsurface stratigraphies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, p. 379-392, 2011.

NRIAGU, J.; BECKER, C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. **The Science of the Total Environment**, v. 304, p. 3-12, 2003.

PERCIVAL, L.M.E.; RUHL, M.; HESSELBO, S.P.; JENKYN, H.C.; MATHER, T.A.; WHITESIDE, J.H. Mercury evidence for pulsed volcanism during the end-Triassic mass extinction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 114, p. 7929-7934, 2017.

PERCIVAL, L.M.E.; WITT, M.L.I.; MATHER, T.A.; HERMOSO, M.; JENKYN, H.C.; HESSELBO, S.P.; AL-SUWAIDI, A.H.; STORM, M.S.; XU, W.; RUHL, M. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 428, p. 267-280, 2015.

PETERSEN, S. V.; DUTTON, A.; LOHMANN, K.C. End-Cretaceous extinction in Antarctica linked to both Deccan volcanism and meteorite impact via climate change. **Nature Communications** 7, p. 12079, 2016.

PIRRONE, N.; CINNIRELLA, S.; FENG, X.; FINKELMAN, R.B.; FRIEDLI, H.R.; LEANER, J.; MASON, R.; MUKHERJEE, A. B.; STRACHER, G. B.; STREETS, D. G.; TELMER, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic

and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 5951-5964, 2010.

POPE, K. O.; BAINES, K. H.; OCAMPO, A. C.; IVANOV, B. A. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 21645-21664, 1997.

PYLE, D. M.; MATHER, T. A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 5115-5124, 2003.

RAUP, D.M. Biological Extinction in Earth History. **Science**, v. 231, p. 1528-1533, 1986.

RAUP, D.M.; SEPKOSKI, J.J.JR. Mass extinctions in the marine fossil record. **Science**, v. 215, p. 1501-1503, 1982.

RENNE, P.R.; SPRAIN, C.J.; RICHARDS, M.A.; SELF, S.; VANDERKLUYSEN, L.; PANDE, K. State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. **Science**, v.350, p. 76-78, 2015.

RICHARDS, M.A.; ALVAREZ, W.; SELF, S.; KARLSTROM, L.; RENNE, P.R.; MANGA, M.; SPRAIN, C.J.; SMIT, J.; VANDERKLUYSEN, L.; GIBSON, S.A. Triggering of the largest Deccan eruptions by the Chicxulub impact. **Geological Society of America Bulletin**, v. 127, p. 1507-1520, 2015.

ROBERTSON D.S.; MCKENNA M.C.; TOON O.B.; HOPE S.; LILLEGRAVEN, J.A. Survival in the first hours of the Cenozoic. **Geological Society of America Bulletin**, v. 116, p. 760-768, 2004.

ROBOCK, A. Volcanic eruptions and climate. **Reviews of Geophysics**, v. 38, p. 191-219, 2000.

ROOS-BARRACLOUGH, F.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; GARCA-RODEJA, E.; SHOTYK, W. A 14,500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 202, p. 435-451, 2002.

SANEI, H.; GRASSBY, S.E.; BEAUCHAMP, B. Latest Permian mercury anomalies. **Geology**, v. 40, p. 63-66, 2012.

SCHULTE, P.; ALEGRET, L.; ARENILLAS, I.; ARZ, J.A.; BARTON, P.J.; BOWN, P.R.; BRALOWER, T.J.; CHRISTESON, G.L.; CLAEYS, P.; COCKELL, C.S.; COLLINS, G.S.; DEUTSCH, A.; GOLDIN, T.J.; GOTO, K.; GRAJALES-NISHIMURA, J.M.; GRIEVE, R.A.F.; GULICK, S.P.S.; JOHNSON, K.R.; KIESSLING, W.; KOEBERL, C.; KRING, D.A.; MACLEOD, K.G.; MATSUI, T.; MELOSH, J.; MONTANARI, A.; MORGAN, J.V.; NEAL, C.R.; NICHOLS, D.J.; NORRIS, R.D.; PIERAZZO, E.; RAVIZZA, G.; REBOLLEDO-VIEYRA, M.; REIMOLD, W.U.; ROBIN, E.; SALGE, T.; SPEIJER, R.P.; SWEET, A.R.; URRUTIA-FUCUGAUCHI, J.; VAJDA, V.; WHALEN, M.T.; WILLUMSEN, P.S. The

Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. **Science**, v. 327, p. 1214-1218, 2010.

SEPKOSKI JR., J.J. Patterns of Phanerozoic Extinction: a Perspective from Global Data Bases. In: WALLISER, O.H. (Org.). **Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic**. Springer: Heidelberg, 1996, p. 35-51.

SHARPTON, V.L.; DALRYMPLE, G.B.; MARÍN, L.E.; RYDER, G.; SCHURAYTZ, B.C.; URRUTIA-FUCUGAUCHI, J. New links between the Chicxulub impact structure and the Cretaceous/Tertiary boundary. **Nature**, v. 359, p. 819-821, 1992.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L. D.; FREI, R.; TEWARI, V. C.; PANDIT, M. K.; GAUCHER, C.; FERREIRA, V.P.; CIRILLI, S.; PERALTA, S.; KORTE, C.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous–Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts. **Cretaceous Research**, v. 66, p. 60-81, 2016.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L.D.; PERALTA, S.; GAUCHER, C.; FREI, R.; CIRILLI, S.; FERREIRA, V.P.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S.; BELMINO, I.K.C. High-resolution Hg Chemostratigraphy: A contribution to the distinction of chemical fingerprints of the Deccan volcanism and Cretaceous-Paleogene Boundary impact event. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 414, p. 98-115, 2014.

SIAL, A.N.; GAUCHER, C.; SILVA FILHO, M.A DA; FERREIRA, V.P.; PIMENTEL, M.M; LACERDA, L.D; SILVA FILHO, E.V.; CEZARIO, W. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. **Precambrian Research**, v. 182, p. 351-372, 2010.

SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; FERREIRA, V.P.; FREI, R.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; GAUCHER, C.; WINDMÖLLER, C.C.; PEREIRA, N.S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous-Paleogene transition. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 387, p. 153-164, 2013.

SIGURDSSON, H.; BONTÉ, P.H.; TURPIN, L.; CHAUSSIDON, M.; METRICH, N.; STEINBERG, M.; PRADEL, P.H; D'HONDT, S. Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. **Nature**, v. 353, p. 839-842, 1991.

UNEP - United Nations Environment Programme (2013). **Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport**. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. Disponível em <<http://hdl.handle.net/20.500.11822/7984>>. Acesso em 24 novembro 2017.

SMIT, J. Cretaceous/Tertiary extinction. Where did it happen? **Nature**, v. 349, p. 461-462, 1991.

SMIT, J. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. In: SILVER, L.T.; SCHULTZ, P.H. (Orgs.). **Geological Implications of Impacts of Large Asteroids and Comets on the Earth**, 1982, p. 329-352.

SMIT, J.; HERTOGEN, J. An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. **Nature**, v. 285, p. 198-200, 1980.

SONKE, J.E., SCHAEFER, J., CHMELEFF, J., AUDRY, S., BLANC, G., DUPRÉ, B. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. **Chemical Geology**, v. 279, p. 90-100, 2010.

THIBODEAU, A.M., BERGQUIST, B.A. Do mercury isotopes record the signature of massive volcanism in marine sedimentary records? **Geology**, v. 45, p. 95-96, 2017.

VAREKAMP, J. C.; BUSECK, P. R. Mercury emissions from Mount St Helens during September 1980. **Nature**, v. 293, p. 555-556, 1981.

VELLEKOOP, J.; SLUIJS, A.; SMIT, J.; SCHOUTEN, S.; WEIJERS, J.W.H.; DAMSTÉ, J.S.S; BRINKHUIS, H. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous-Paleogene boundary. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 111, p. 7537-7541, 2014.

WARD, P.L. Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 3188-3203, 2009.

## **4 CAPÍTULO 2**

**Estratigrafia do mercúrio (Hg) como indicador de mudanças paleoambientais na transição Aptiano-Albiano na Bacia do Araripe, Nordeste, Brasil**

## **Estratigrafia do mercúrio (Hg) como indicador de mudanças paleoambientais na transição Aptiano-Albiano na Bacia do Araripe, Nordeste, Brasil**

### **Mercury (Hg) Stratigraphy as a proxy of paleoenvironmental changes in the Aptian-Albian transition in the Araripe Basin, northeastern Brazil**

Benigno, A.P.A.<sup>1,2</sup>; Saraiva, A.A.F.<sup>3</sup>; Sial, A.N.<sup>4</sup>; Lacerda, L.D.<sup>1</sup>

1-Instituto de Ciências do Mar (LBC-LABOMAR), Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, Fortaleza, 60.165-070, CE, Brasil.

1-Instituto Federal do Ceará - IFCE, Campus Umirim, Umirim, 62660-000, CE, Brasil.

2-Departamento de Ciências Físicas e Biológicas, Universidade Regional do Cariri - URCA, Crato, CE, Brasil.

3-Departamento de Geologia, NEG-LABISE, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-530, Recife, PE, Brasil.

#### **Resumo**

A estratigrafia do mercúrio (Hg) em seções da Bacia do Araripe que registram a transição Aptiano-Albiano, incluindo as formações Romualdo, Ipubi, Crato e Rio da Batateira mostraram incursões positivas de Hg sem correlação com os teores de Corg, sugerindo que esses enriquecimentos em Hg resultaram de uma maior entrada de espécies de Hg na Bacia. As incursões não associadas ao Corg incluem a deposição da Formação Rio da Batateira, que ocorreu no Aptiano com temperatura elevada e alta bioprodutividade, apresentando valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de +0,72 ‰ VPDB e  $\delta^{18}\text{O}$  -8,65 ‰ VPDB. A incursão observada na Formação Crato, no Albiano, que apresentou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -8,90 a +0,61 ‰ VPDB, enquanto os valores  $\delta^{18}\text{O}$  de cerca de -7,77 a -1,17 ‰ VPDB. A Formação Romualdo registrou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilando entre -11,53 e -1,61 ‰ VPDB, enquanto os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de -10,11 a -5,26 ‰ VPDB. A incursão positiva verificada na Formação Ipubi, ao contrário das demais, mostrou-se correlacionada com um aumento na deposição de Corg, sugerindo aumento do carreamento do Hg para os sedimentos e revelou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -8,15 a -4,81 ‰ VPDB e  $\delta^{18}\text{O}$  oscilando de -4,77 e -3,40 ‰ VPDB. As incursões positivas independentes do Corg

são concomitantes a períodos de elevada atividade vulcânica como as grandes províncias ígneas (Kerguelen, neste caso). A incursão verificada na Formação Ipubi, entretanto, parece associada a um evento de anoxia, resultando em sedimentos ricos em Corg, carreando Hg da coluna de água. A estratigrafia do Hg traz à luz informações inéditas sobre a Bacia do Araripe, permitindo compreender algumas das características paleoambientais e paleoclimáticas, bem como, a influência da atividade vulcânica e eventos de anoxia nas mudanças ocorridas, inclusive nas principais crises biológicas.

**Palavras-chave:** Mercúrio. Bacia do Araripe. Isótopos estáveis. Carbono orgânico. Crises biológicas.

### **Abstract**

The stratigraphy of mercury (Hg) in sections of the Araripe Basin straddling the Aptian-Albian transition, encompassing the Romualdo, Ipubi, Crato and Rio Batateira formations showed positive incursions of Hg concentrations without correlation with Corg contents, suggesting that these Hg enrichments unassociated with Corg include the deposition of Rio Batateira Formation, which occurred in the Aptian with high temperature and high bio-productivity,  $\delta^{13}\text{C}$  of +0.72‰ VPDB and  $\delta^{18}\text{O}$  of -8.65‰ VPDB; the incursion in Crato Formation, in the Albian, showed  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from -8.90 e -0.22‰ VPDB, while the  $\delta^{18}\text{O}$  values gradually sway of about -7.77 to -1.17‰ VPDB. Romualdo Formation registered  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from -11.53 to -1.61‰ VPDB, while  $\delta^{18}\text{O}$  values ranged from -10.11 to -5.26‰ VPDB. The positive incursion in Ipubi Formation, unlike the others, was shown to be correlated with an increase in the deposition of Corg, suggesting increased Hg being scavenged by organic matter to the sediments and revealed  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from -8.15 to -4.81‰ VPDB and  $\delta^{18}\text{O}$  varying from -4.77 to -3.40‰ VPDB. The positive Corg independent incursions of Hg are concomitant to periods of intense volcanic activity in the Kerguelen Large Igneous Provinces (LIP), in this case. The incursion observed in the Ipubi Formation, however, seems associated with an event of anoxia, resulting in sediments rich in Corg, scavenging Hg from the water column. The stratigraphy of Hg increases our understanding of the paleoenvironmental changes in the Araripe

basin, allowing understanding some of the drivers of such changes as the influence of volcanic activity and events of anoxia and including the main biological crises.

**Keywords:** Mercury. Araripe Basin. Stable isotopes. Organic carbon. Biological crisis.

## 1. Introdução

A Bacia do Araripe teve origem e evolução relacionadas a eventos tectônicos que resultaram na ruptura e fragmentação do Supercontinente Gondwana e na abertura do Oceano Atlântico Sul e seu preenchimento posterior durante o Mesozoico (KELLNER, 2002; ASSINE, 2007; FAMBRINI et al., 2011). É considerada a maior bacia sedimentar do interior do nordeste do Brasil (FEITOSA, 2008; ASSINE et al., 2014), patrimônio paleontológico do período Jurássico-Cretáceo (COIMBRA et al., 2002; BATISTA, 2019) sendo conhecida mundialmente (DENTZIEN-DIAS et al., 2010). Seu conteúdo fossilífero revela grande diversidade, incluindo troncos silicificados, impressões de samambaias, coníferas e plantas florescentes, foraminíferos, moluscos, artrópodes, peixes, anfíbios e répteis (FARA et al., 2005; CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012; UNESCO, 2017).

Na área da Bacia está inserido o Geopark Araripe que foi o primeiro geoparque do continente Americano reconhecido pela Rede Global de Geoparks (MOCHIUTTI et al., 2012; CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012), caracterizada por elevada relevância paleontológica, detendo um dos maiores registros de fósseis no Brasil e no mundo, chamando a atenção pelo excelente estado de preservação (SILVA, 2008), incluindo fósseis de insetos, plantas, peixes, répteis voadores, tartarugas, crocodilos entre outros (CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012).

A região é um território vivo que oferece uma possibilidade única para se compreender parte importante do passado geológico e da evolução da vida na Terra (SILVA, 2008). Segundo Erba (1994), o Cretáceo foi um período de tempo complexo, ao mesmo tempo, enigmático na história do planeta (ERBA, 1994) tendo registrado episódios de produção da crosta oceânica (BRALOWER et al., 1994; ERBA, 1994), aquecimento e resfriamento abruptos, repetidos processos de inundação de plataformas continentais, intensos eventos de anoxia oceânica (OAE) e aumento da atividade vulcânica, formando grandes províncias ígneas (BRALOWER et al., 1999; KELLER, 2008).

Especificamente sobre alterações ocorridas durante o Aptiano-Albiano (~100 – 125 Ma), destaca-se as grandes mudanças tectônicas e do nível do mar, clima e comunidades planctônicas marinhas (SABATINO et al., 2018), tendo documentado perturbações importantes no ciclo do carbono associado a eventos anóxicos oceânicos (OAE), possivelmente conectados com pulsos de intensa e generalizada

atividade vulcânica e a formação de planaltos e platôs oceânicos, cadeias submarinas e basaltos continentais (BRALOWER et al., 1999; SABATINO et al., 2018). As incertezas na definição da idade para este intervalo impede uma conexão de causa e efeito precisa e definitivamente convincente entre esses eventos. No entanto, acredita-se que a liberação maciça de CO<sub>2</sub> do manto a partir de episódios vulcânicos nesse período pode ter causado diretamente o aquecimento do Cretáceo-Médio, ocasionando ainda o enriquecimento de Hg associado a liberações vulcânicas para a atmosfera (BRALOWER et al., 1999).

Várias hipóteses sobre os eventos síncronos relacionados à formação de grandes províncias ígneas (LIPs), extinções em massa e eventos anóxicos oceânicos (OAEs) são propostas (por exemplo, COURTILLOT; RENNE, 2003; BOND; WIGNALL, 2014; BOND; GRASBY, 2017, SABATINO et al., 2018), no entanto, os mecanismos pelos quais as LIPs podem desencadear e sustentar OAEs e crises bióticas continuam a ser debatidos (SABATINO et al., 2018). As LIPs são consideradas como imensas áreas formadas por corpos rochosos vulcânicos e plutônicos no registro geológico, distribuídos ao longo da crosta oceânica e/ou continental. Essas enormes emanações de magma resultaram em efeitos climáticos catastróficos em diferentes períodos geológicos. E a coincidência entre as idades radiométricas das LIPs e as idades de uma série de extinções em massa e/ou eventos anóxicos oceânicos (OAEs), sugere fortemente uma associação causal entre estes fenômenos (PERCIVAL et al., 2015).

Estudos recentes tem sugerido o uso da estratigrafia do mercúrio (Hg) como uma ferramenta eficiente para rastrear a atividade LIP durante as principais perturbações paleoambientais (SANEI et al., 2012; SIAL et al., 2010; 2013; 2016; 2018; PERCIVAL et al., 2017; GRASBY et al. 2013; 2016), possibilitando a observação das relações entre o vulcanismo, as extinções em massa e as mudanças ambientais catastróficas.

A Bacia do Araripe apesar de ter sido largamente estudada em relação ao seu conteúdo fossilífero, ainda não contém informações com respeito à geoquímica do Hg, tornando o presente trabalho pioneiro por suprir uma importante lacuna de conhecimento relacionada à disponibilidade de dados e aprimorando assim o atual conhecimento geoquímico neste ambiente. O presente estudo visa contribuir para essa discussão propondo o Hg como um elemento traço vulcanogênico, que permita

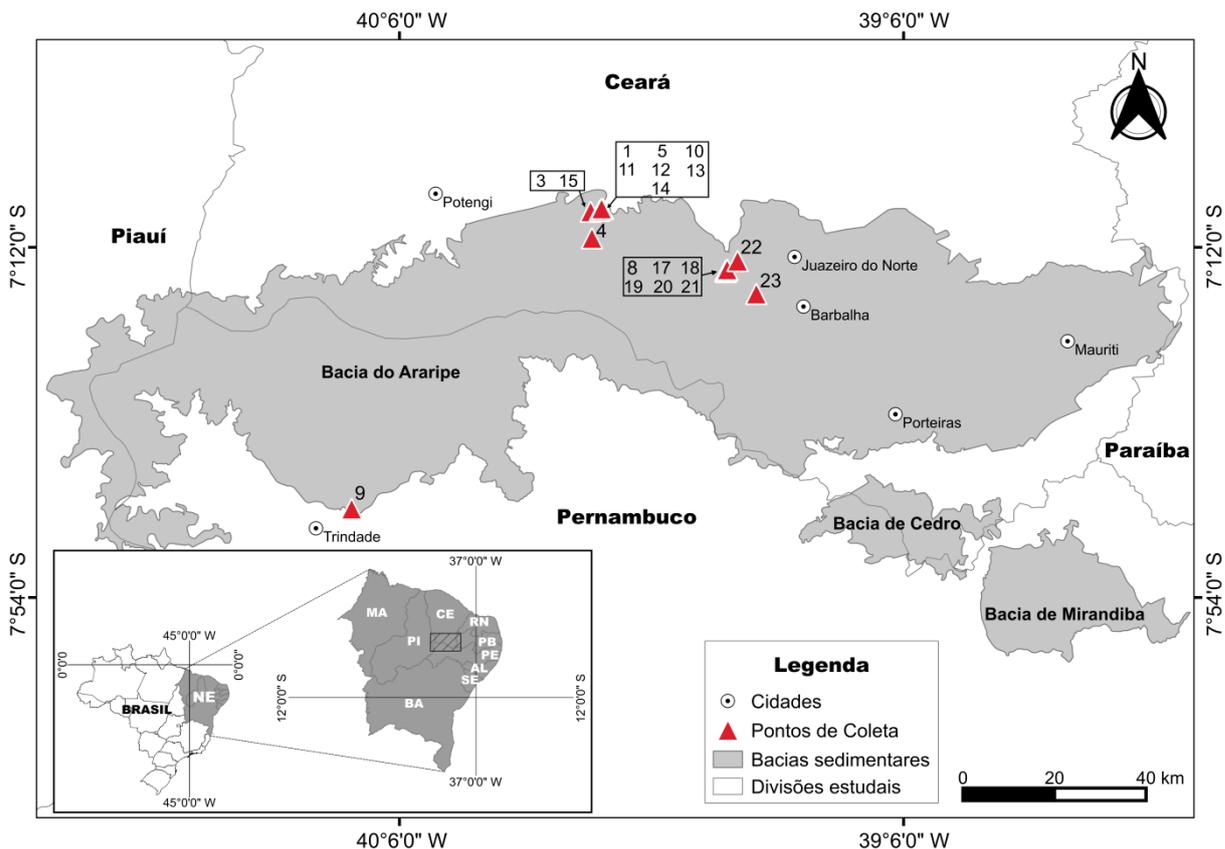
compreender se o vulcanismo foi ou não significativamente responsável para uma reorganização climática durante os andares Aptiano e Albiano na Bacia do Araripe, NE do Brasil (Fig. 1) e sua eventual associação com as crises biológicas locais. Com este objetivo foi determinada a concentração de Hg nas principais formações do Cretáceo na Bacia do Araripe: Rio da Batateira, Crato, Ipubi e Romualdo. Estas seções são reconhecidas como um registro dos andares Aptiano e Albiano em toda a Bacia do Araripe, oferecendo uma oportunidade única para explorar os registros de vulcanismo e suas conseqüentes mudanças ambientais e crises biológicas que ocorreram no período mencionado.

## **2. Enquadramento geológico**

A Bacia de Araripe localiza-se entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, nordeste do Brasil (Fig.1), compreendendo uma área de aproximadamente 9.000km<sup>2</sup>, sendo considerada a mais extensa bacia sedimentar do interior do país (ASSINE, 1992; CASTRO; BRANCO, 1999; VALENÇA et al., 2003; NEUMANN et al., 2008; CAVALCANTE, 2010; COSTA et al., 2014; SARAIVA et al., 2016; FABIN et al. 2018). Sua história geológica iniciou há cerca de 150 Ma e está associada à separação do Gondwana e a abertura do Atlântico Sul (CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012). A Bacia do Araripe se destaca por sua extensão em área e amplitude estratigráfica, compreendendo quatro fases tectono-estratigráficas denominadas sinéclise, pré-rifte, rifte e pós-rifte Atlântico Sul (ASSINE, 1994; 2007; MARTIL et al., 2007; PAULA-FREITAS, 2010; FAMBRINI et al., 2011; PAULA-FREITAS; BORGHI, 2011; CAMACHO et al., 2017).

A seção abordada no presente estudo oferece um registro estratigráfico para o intervalo Aptiano Superior e Albiano Inferior, com amostras de sedimentos das formações Rio da Batateira (113 Ma), Crato (112 Ma), Ipubi (108 Ma) e Romualdo (100 Ma). Destaca-se que as datas supracitadas correspondem a datações relativas disponíveis pelo Ceará State Government (2012), e apesar das mesmas representarem uma limitação quanto ao posicionamento mais preciso das formações da Bacia do Araripe na escala geológica de tempo, as mesmas serão consideradas por conta da ausência de datação absoluta para todas as formações.

**Figura 1.** Mapa Geológico da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil mostrando as principais localidades, limites de estados e pontos de amostragem nas diferentes formações.



Fonte: Autores

Para evitar equívocos, quanto à nomenclatura, ou situação estratigráfica das unidades sedimentares estudadas pertencentes à Bacia do Araripe, o presente trabalho baseia-se na divisão estratigráfica proposta por Neumann e Cabrera (1999).

### Formação Rio da Batateira

Com a separação permanente da América do Sul e da África e formação do Oceano Atlântico Sul, a Bacia do Araripe se tornou um ambiente suficientemente baixo para formar novos rios e até mesmo um delta (CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012). A Formação Rio da Batateira, é a primeira unidade da sequência Aptiano-Albiano, corresponde a uma fase de transgressão na sequência de rifteamento (VALENÇA et al., 2003) e apresenta perfil estratigráfico vertical formado por dois ciclos flúvio-lacustres, com maior contribuição fluvial no primeiro e lacustre no segundo (LIMA, 2015), de granodecrescência ascendente, apresentando

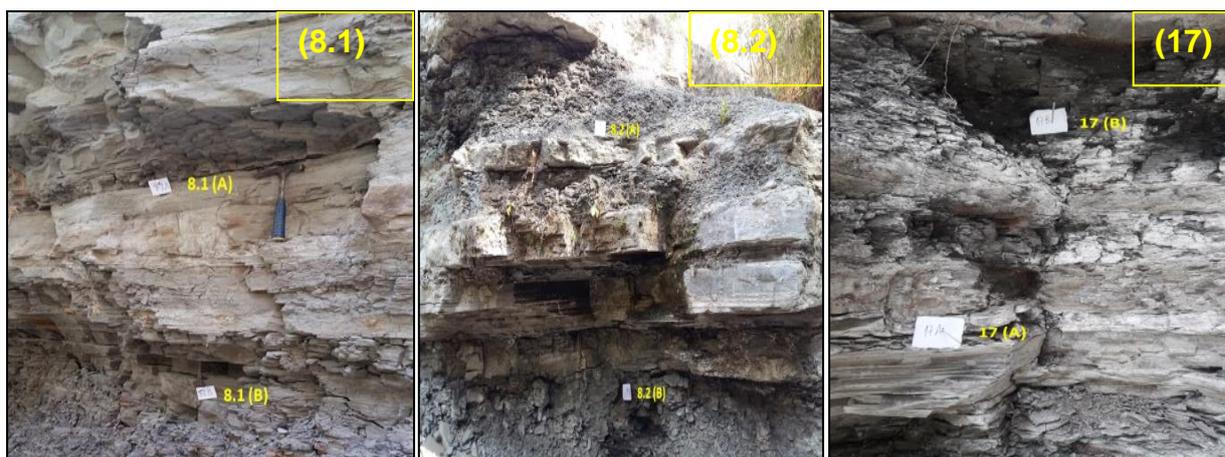
na parte inferior arenitos médios a grossos, por vezes conglomeráticos, folhelhos siltosos intercalados entre arenitos de granulometria média. No sentido do topo da unidade, ocorre a variação na granulação de fina à média dos arenitos (CHAGAS, 2017). O primeiro ciclo termina com uma seção de folhelhos pirobetuminosos, pretos, ricos em lâminas carbonáticas de origem, possivelmente, algálica, coprólitos, ostracodes, restos de peixes e fragmentos vegetais carbonificados e pólen (LIMA; PERINOTTO, 1984; CHAGAS, 2017).

Esse intervalo foi denominado de sequência plumbífera do Araripe, possuindo também a presença de calcários mineralizados em sulfetos (galena, pirita, esfalerita), evidenciando ainda o final de um evento de redução da energia dos rios que depositavam os sedimentos nesta unidade, caracterizando desta forma um ambiente confinado, em condições redutoras, causado pela baixa oxigenação das águas, propiciando a precipitação de sulfetos ricos em chumbo, cobre e zinco que facilmente se fixavam nos calcários presentes nesta seção. Sobre os folhelhos pirobetuminosos da Formação Rio da Batateira voltam a ocorrer facies de arenitos finos a grossos, com as mesmas características dos arenitos da base (CHAGAS, 2006; ASSINE, 2007). A Formação Rio da Batateira constitui importante marco estratigráfico regional da Bacia do Araripe, pois representa o registro da implantação do primeiro sistema lacustre na bacia caracterizado por condições de anoxia, o que ensejou a preservação de significativa quantidade de matéria orgânica (ASSINE, 2007).

As estratificações supracitadas descrevem um ambiente de sedimentação do tipo fluvial, apresentando sistema de planície de inundação quando os rios se encontravam mais fortes. Os sedimentos pelíticos representam depósitos de sedimentação do tipo lacustre, podendo ser de origem rasa ou profunda. Os folhelhos pretos pirobetuminosos representam sistema de ambiente continental, em lagos anóxicos, confirmados devido à presença de coprólitos, restos de peixes de ambiente fluvio-lacustre, fragmentos de vegetais carbonizados e palinomorfs, com clima quente e seco (semi-árido) (CHAGAS, 2006; CAVALCANTE, 2010).

Do ponto de vista experimental, foram coletadas amostras nos afloramentos e exposições da Formação Rio da Batateira localizados no Geosítio Batateiras na cidade de Crato, nordeste da bacia (Figs. 1 e 2).

**Figura 2.** Facies de alguns pontos amostrais da Formação Rio da Batateira. Os números referem-se à notação das amostras analisadas, nos pontos 8.1; 8.2 e 17.



Fonte: Autores

## Formação Crato

A Formação Crato, juntamente com a Formação Romualdo, constituem as unidades litoestratigráficas mais conhecidas devido à excepcional preservação dos fósseis encontrados em suas camadas (KELLNER 2002, VIANA; NEUMANN, 2002; SANTANA et al., 2013). Nos calcários da Formação Crato, está a mais diversificada assembléia fossilífera não marinha do Cretáceo, incluindo desde espécies de insetos, plantas e até mesmo de pterossauros (MARTILL et al., 2007).

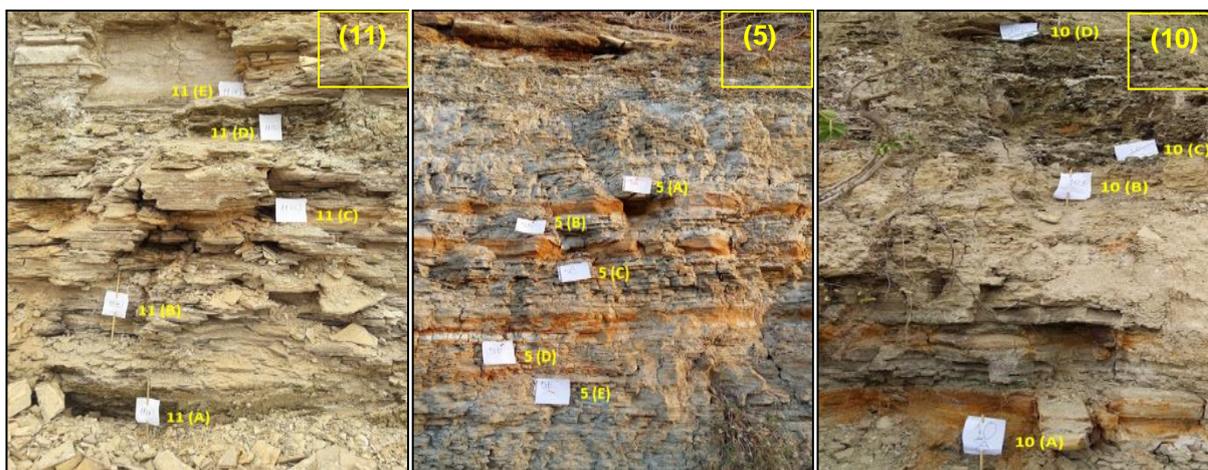
Sua deposição sedimentar ocorreu durante o Cretáceo Inferior (~113–115 Ma), sendo formada por uma sequência de calcário lacustre (VIANA; NEUMANN, 2002) intercaladas com sucessões igualmente espessas de facies siliciclásticas (SILVA; NEUMANN, 2003), depositados provavelmente em ambiente lacustre salino (ASSINE, 1992, 2007) ou mesmo em um sistema lagunar hipersalino com conexão restrita a um mar (ASSINE et al., 2016; VAREJÃO et al., 2016), o que tornaria possível a ocorrência de formas marinhas nos limites rasos do lago (BARBOSA et al., 2004). Embora alguns autores sugiram uma deposição não marinha, ocorrida em um sistema lacustre salino com eventual influência de águas doces (BRUNO; HESSEL, 2006) e com a presença de vários corpos d'água amplos e rasos, indicando condição de baixa energia em um ambiente deposicional (SAYÃO; KELLNER, 2006).

A Formação Crato apresenta porção de aproximadamente 50 m de espessura, estando superposto aos sedimentos da Formação Rio da Batateira, se iniciando com

uma passagem gradual de folhelhos para calcários laminados, finamente estratificados em lâminas paralelas horizontais (CHAGAS, 2006).

As amostras foram coletadas nos afloramentos e exposições de minas ao norte da bacia, próxima à cidade de Nova Olinda/CE (Fig. 1 e 3).

**Figura 3.** Facéis de alguns pontos amostrais da Formação Crato. Os números referem-se à notação das amostras analisadas nos pontos 11, 5 e 10.



Fonte: Autores

## Formação Ipubi

Acima dos calcários laminados da Formação Crato encontra-se a Formação Ipubi, descrita por Valença et al. (2003), a qual compreende rochas siliciclásticas e evaporitos, de origem relacionada a um ciclo de concentração seguido de diluição de uma salmora marinha (CASTRO et al., 2006), sendo depositados em condições de clima árido a semiárido (CATTO, 2015). A Formação Ipubi representa a fase I lacustre raso marinho pós-rifte (CASTRO et al., 2006; FABIN et al., 2018), tendo sido considerada como depositadas nas regiões de supramaré de um sistema lagunar do Aptiano-Albiano. Assim, estes sedimentos são considerados como depósitos de bacias lagunares restritas, evaporíticas, onde ocorriam alimentações periódicas por águas marinhas sujeitas à intensa evaporação o que propiciava a concentração de sais (CHAGAS, 2006).

A Formação Ipubi é composta essencialmente por corpos descontínuos de gipsita e anidrida com espessura de aproximadamente 30 m, intercalados com folhelhos pirobetuminosos pretos, com alto teor de matéria orgânica contendo minerais de pirita (CHAGAS, 2006; ROJAS, 2009; ASSINE et al., 2014), portadores

de conchostráceos e ostracodes não-marinhos e fragmentos vegetais carbonizados, sendo também observados, peixes carbonizados e quelônios (CHAGAS, 2006).

Nesse sentido, a interpretação paleogeográfica considerada da região é que os evaporitos foram originados em ambientes costeiros (supramaré), sujeitos a oscilações relativas do nível do mar, em condições de clima árido a semiárido, ou seja, em ambiente subaquoso costeiro, com alguns quilômetros quadrados de extensão, mas sem conexão com o mar, à semelhança das modernas salinas existentes no sul da Austrália (ASSINE, 1992; ASSINE et al., 2014). O reconhecimento da Formação Ipubi é difícil tendo em vista a descontinuidade das camadas e a dificuldade em se estabelecer os limites da Formação quando os evaporitos não estão presentes (ASSINE, 2007; BIEMANN, 2012).

As amostras foram coletadas em afloramentos e exposições de pedreiras na borda sudoeste da bacia, próximas à cidade de Araripina (Figs. 1 e 4).

**Figura 4.** Faceis dos pontos amostrais da Formação Ipubi. Os números referem-se à notação das amostras analisadas nos pontos 9.1(A) e 9.1(B).



Fonte: Autores

## Formação Romualdo

No Albiano, ocorreu um pulso transgressivo que causou a interrupção dos evaporitos da Formação Ipubi, diluindo as salmouras hipersalinas e provocando a sedimentação dos folhelhos, carbonatos e margas da Formação Romualdo sobre os evaporitos (CHAGAS, 2006). A Formação Romualdo apresenta espessura de

aproximadamente 120 m, e encontra-se sobreposta a arenitos e folhelhos escuros que recobrem os depósitos de gipsita da Formação Ipubi e é recoberta pelos siltitos avermelhados da Formação Arajara (ASSINE, 1994; SARAIVA et al., 2007).

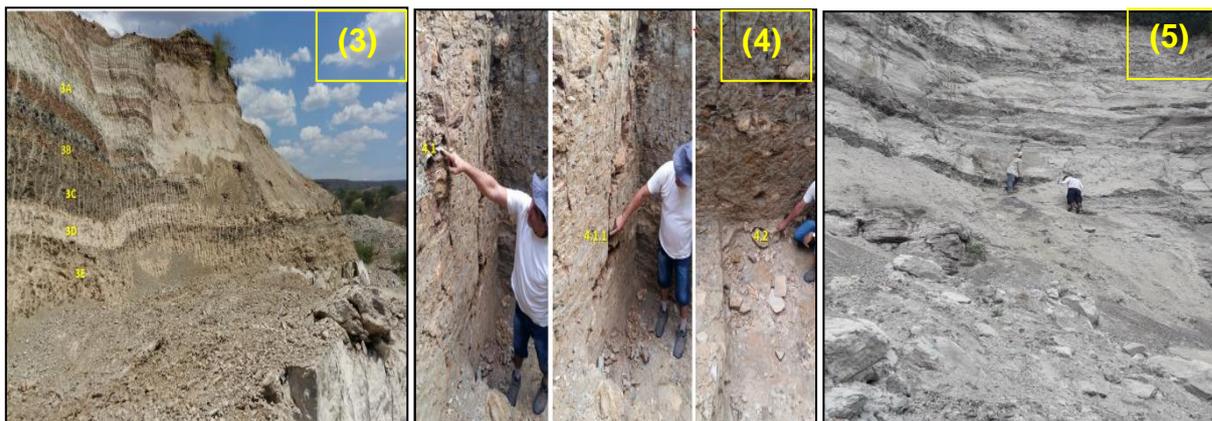
A parte inferior da Formação Romualdo é constituída predominantemente pela presença de arenitos interestratificados com folhelhos pirobetuminosos (CHAGAS, 2006). Para o topo, o empilhamento é transgressivo e os arenitos costeiros cedem lugar a uma seção de folhelhos, ricos em ostracodes, grãos de pólen, esporos, dinoflagelados, foraminíferos e moluscos típicos de ambientes costeiros, tais como estuários e lagunas, com periódicas incursões marinhas, indicando a inquestionável influência do mar (ASSINE, 2007; SARAIVA et al., 2007). Os folhelhos adquirem, progressivamente em direção ao topo, colorações mais escuras, ricos em matéria orgânica, caracterizado pela presença de um nível com concreções fossilíferas, geralmente com macrofósseis tridimensionalmente preservados (SARAIVA et al., 2007; SARAIVA, 2008), que alcança a borda leste da Chapada do Araripe.

Essa formação apresenta um dos mais importantes registros paleontológicos do Cretáceo Inferior, sendo que o grau de preservação excepcional dos fósseis tornou o material paleontológico conhecido a nível nacional e internacional (KELLNER, 2002; FARA et al., 2005).

Custódio (2017) destaca inclusive que o registro estratigráfico da Formação Romualdo é elemento chave para esclarecer os cenários paleogeográficos e paleoambientais, em resposta à fragmentação do Gondwana e abertura do Atlântico Sul, sendo possível interpretar que esta unidade revelou registro de uma importante ingressão marinha em uma ampla área do Nordeste do Brasil do neo-Aptiano ao eo-Albiano. A transgressão ocorrida causou profundas mudanças ambientais com relevantes impactos sobre as biotas locais e regionais.

As amostras foram coletadas em afloramentos e escavações localizadas no Geosítio Parque dos Pterossauros e exposições em minas na borda norte da bacia, próximas à cidade de Nova Olinda (Figs. 1 e 5).

**Figura 5.** Faceis de alguns pontos amostrais da Formação Romualdo. Os números referem-se à notação das amostras analisadas nos pontos 3, 4 e 5.

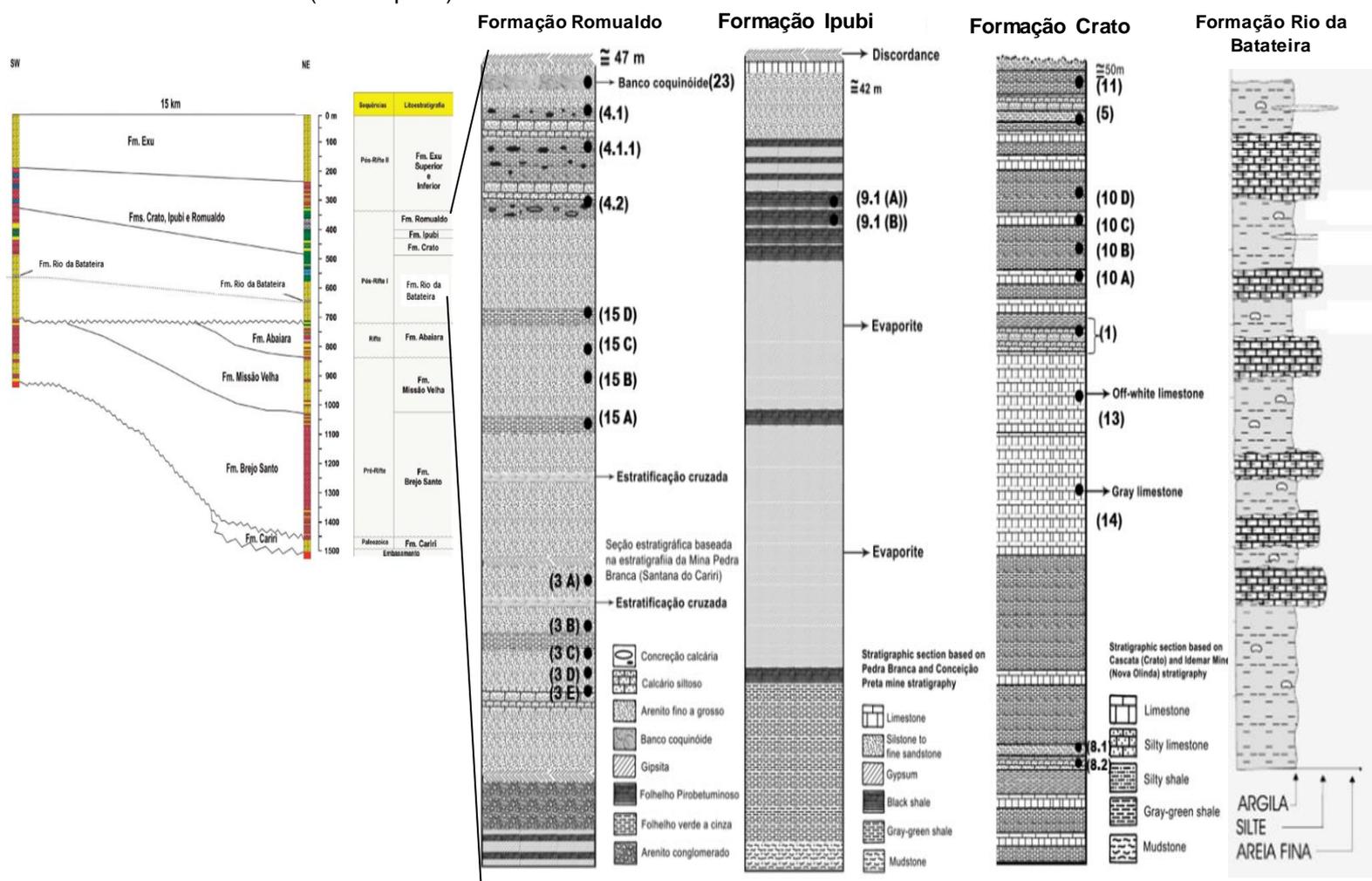


Fonte: Autores

### 3. Materiais e Métodos

A Bacia estudada foi amostrada para análise quantitativa de mercúrio (Hg), carbono orgânico total (TOC) e isótopos de carbono (C) e oxigênio (O), referente ao intervalo estratigráfico do Aptiano-Albiano (Fig. 6), sendo 49 amostras coletadas em duas campanhas, a primeira em 2016 e a segunda em 2018. As análises foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Costeira - LBC do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará - LABOMAR/UFC.

**Figura 6.** Perfil estratigráfico geral da Bacia do Araripe e perfis detalhados com pontos amostrados marcados (círculo preto).



Fonte: FAMBRINI et al. (2013); CARMO et al. (2004) (Adaptado)

Um total de 49 amostras foram coletadas na Bacia do Araripe, sendo 13 da Formação Rio da Batateira, 21 da Formação Crato, 2 da Formação Ipubi e 13 da Formação Romualdo. As etapas de preparação das amostras foram constituídas principalmente de moagem (pulverizadas/maceradas para pó após a remoção de possíveis superfícies de intemperismo), homogeneização e secagem (em estufa a 60°C, por 12 horas). Em seguida, as amostras foram preservadas em frascos hermeticamente fechados em ambiente seco, climatizado a 20°C até serem analisadas.

Para quantificação do teor de Hg nos sedimentos foram pesados 0,5 g de sedimento que foram digeridos em erlenmeyer de 125 mL, contendo 20 mL de água régia (50% v/v), usando banho-maria a temperaturas entre 70° - 80° C por 2 horas. Os erlenmeyers foram fechados utilizando reatores termo-cinéticos (dedos frios). O

extrato resultante foi transferido quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL, sendo aferido com água deionizada (AGUIAR et al., 2007). Todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água deionizada em banho de solução de EXTRAN (Dinâmica) 10% v/v por 24 horas e em seguida, em banho de HCl (Sigma-Aldrich) 10% v/v por 24 horas. O Hg nos extratos foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). Todas as análises foram realizadas em duplicata, sendo analisado simultaneamente o material de referência de sedimento estuarino (NIST 1646A) para avaliar a precisão e recuperação do método.

As análises apresentaram uma recuperação de  $78,43 \pm 6,60\%$ . O limite de detecção (LD) foi de  $0,02 \text{ ngg}^{-1} \text{ Hg}$  e o limite de quantificação (LQ) foi  $0,06 \text{ ngg}^{-1} \text{ Hg}$ .

Análises isotópicas de C e O foram realizadas em carbonatos no NEG-LABISE (UFPE). Para extração do gás  $\text{CO}_2$  foram utilizados 20 mg de pó de cada amostra. O pó de amostra foi atacado com ácido ortofosfórico a  $25^\circ\text{C}$  para liberar o  $\text{CO}_2$ . O  $\text{CO}_2$  liberado foi analisado para isótopos de O e C em um espectrômetro de massa Thermofinnigan Delta V Advantage. Os resultados estão expressos na notação  $\delta$  em permil (‰) com precisão melhor que  $\pm 0,1\%$ . Os dados isotópicos de carbono e oxigênio foram calibrados com padrões internacionais (Vienna Pee Dee Belemnite).

Para quantificação do carbono orgânico total, utilizou-se metodologia descrita por Yeomans e Bremner (1988), adaptada por Mendonça e Matos (2005). Pesou-se 0,1 g do sedimento e transferiu-se para tubos de digestão, adicionou-se 5 mL da solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,167 mol/L e, em seguida, acrescentou-se 7,5 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado. Após pré-aquecimento do bloco digestor até a temperatura de  $170^\circ \text{C}$ , os tubos foram acondicionados no digestor e mantidos nessa temperatura por 30 minutos. Após esse tempo, os tubos foram retirados, deixados a temperatura ambiente por aproximadamente 15 minutos e seu conteúdo transferido quantitativamente para erlenmeyers de 250 mL, utilizando água deionizada suficiente para que o volume final fosse de 80 mL. A solução permaneceu em repouso até atingir a temperatura ambiente, em seguida adicionou-se de 3 a 5 gotas da solução indicadora de ferroin (preparada pela dissolução de 1,485 g de o-fenatrolina e 0,695g de sulfato ferroso em 100 mL de água deionizada). A titulação foi realizada tendo como titulante o sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ) 0,2 mol/L. A percentagem de carbono

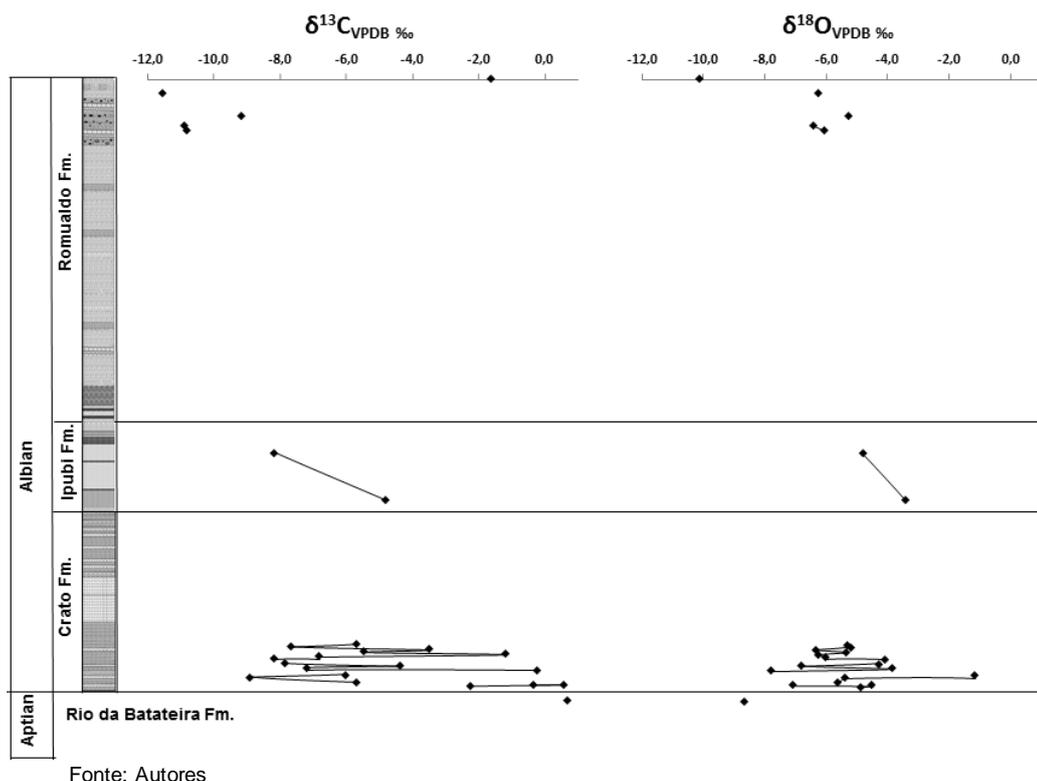
orgânico total foi calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra.

#### 4. Resultados

A quimioestratigrafia com isótopos de carbono, uma ferramenta muito importante para desvendar as causas dos eventos glaciais e seus impactos na biosfera (SIAL et al., 2010), permitiu observar que em geral, para a Bacia do Araripe, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilaram de -11,53 a -0,22‰ VPDB. Para os pontos analisados  $\delta^{13}\text{C}$  apresentou apenas duas excursões positivas, uma no valor de +0,72‰ VPDB, o único valor obtido na Formação Rio da Batateira o que sugere alta produtividade orgânica e outro na Formação Crato, com valor  $\delta^{13}\text{C}$  +0,61‰ VPDB. Destaca-se que, apesar de terem sido coletadas e analisadas 49 amostras, a ausência de leitões de carbonato em algumas amostras, impossibilitou a produção um registro de  $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  em 24 amostras. Todos os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  encontrados foram negativos e oscilaram, de maneira geral, entre -10,11 e -1,17‰ VPDB, indicando que apesar das oscilações existentes, o clima era relativamente quente durante todo o período avaliado (ver Fig. 7).

Os perfis estratigráficos de isótopos de carbono e de oxigênio nas formações estudadas: Rio da Batateira, Crato, Ipubi e Romualdo são apresentados na Fig. 7. Em relação ao registro de carbono orgânico total, expresso em porcentagem de TOC, obtiveram-se valores baixos (< 2% TOC) em geral. Sendo quantificado apenas um pico com 13,85% TOC na Formação Ipubi (Tabela 1).

**Figura 7.** Perfil estratigráfico de isótopos de C e O na Bacia do Araripe.



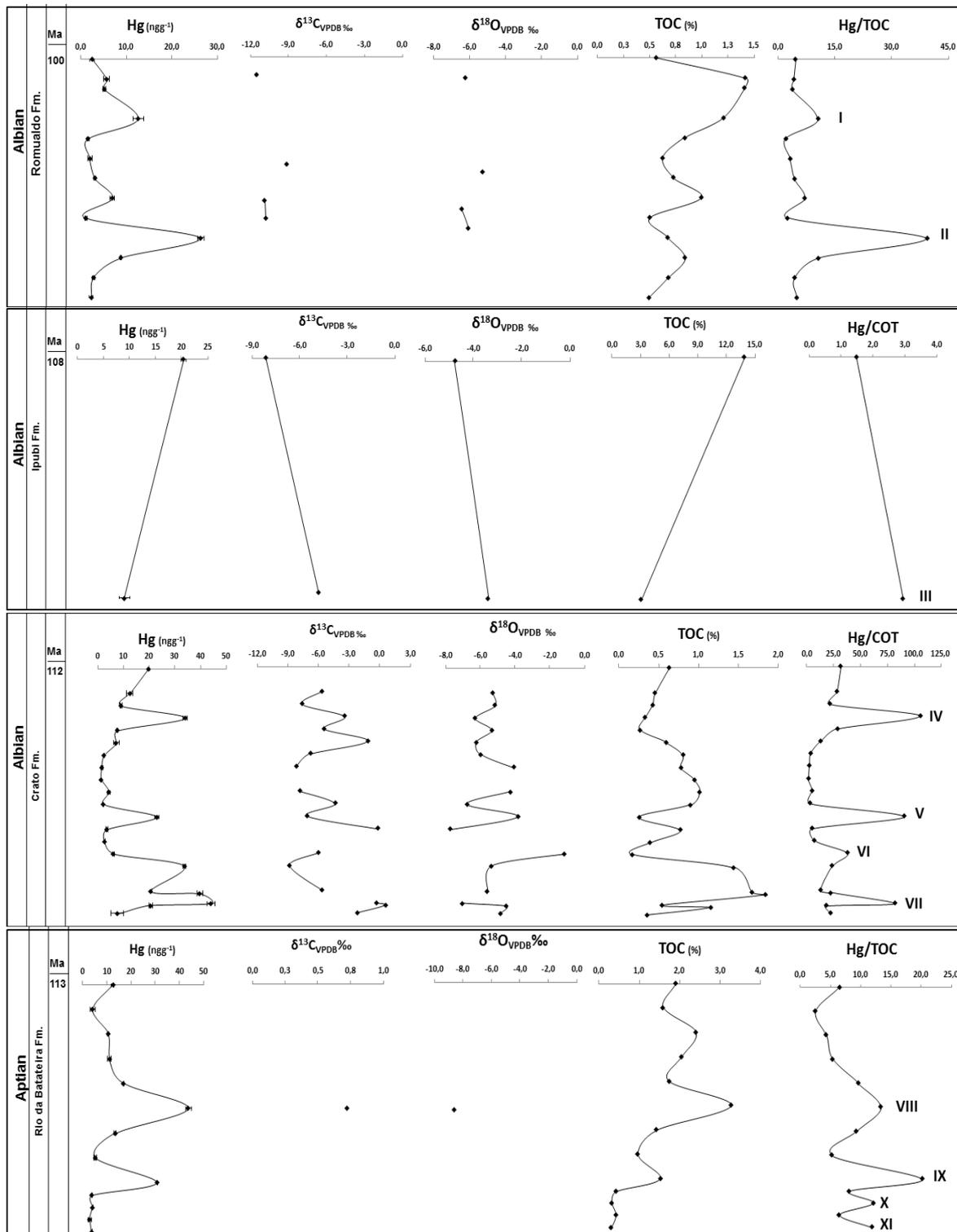
Fonte: Autores

Considerando o levantamento bibliográfico realizado, não existem dados disponíveis sobre a concentração de Hg em carbonatos sedimentares na Bacia do Araripe. Com este estudo, foram coletadas e analisadas 11 amostras da Formação Rio da Batateira relacionado ao início do Aptiano (Crato, Ceará, Brasil), 21 amostras de calcários da Formação Crato relacionadas ao final do Albiano (Nova Olinda, Ceará, Nordeste do Brasil), 2 amostras da Formação Ipubi (Trindade, Pernambuco, Nordeste do Brasil), e 13 amostras da Formação Romualdo relacionadas ao início do Albiano (Santana do Cariri, Ceará, Nordeste do Brasil) (Tabela 1).

O intervalo denominado Formação Romualdo formados no final do Albiano exibem concentrações de Hg que variaram de 1,11 a 26,33  $\text{ngg}^{-1}$ . Na Formação Ipubi, antecessora da Formação Romualdo, foram coletados dois pontos, estes exibindo concentrações de Hg de 8,91  $\text{ngg}^{-1}$  e 20,37  $\text{ngg}^{-1}$ . Os carbonatos da Formação Crato formados no final do Aptiano e início do Albiano exibem teores de Hg que variam de 1,37 a 44,04  $\text{ngg}^{-1}$ , com quatro picos de 34,17  $\text{ngg}^{-1}$ , 23,12  $\text{ngg}^{-1}$ , 33,75  $\text{ngg}^{-1}$  e 44,04  $\text{ngg}^{-1}$ , associados possivelmente ao episódio vulcânico “superpluma” do Cretáceo-Médio. Este enriquecimento de Hg pode ser resultado das primeiras erupções vulcânicas Aptianas no Oceano Pacífico que possivelmente inseriu níveis excessivos de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. No perfil estratigráfico da Formação

Rio da Batateira observa-se oscilação do valor de mercúrio entre 2,69 a 43,60 ngg<sup>-1</sup>, havendo uma correspondência entre esse máximo de Hg obtido com o valor apresentado de  $\delta^{13}\text{C}$  (+0,72 ‰ VPDB) e  $\delta^{18}\text{O}$  (-8,65 ‰ VPDB) (Figura 8).

**Figura 8.** Perfil estratigráfico de Hg (ngg<sup>-1</sup>), isótopos de C e O, TOC (%) e razão Hg/TOC nas formações estudadas na Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Fonte: Autores

**Tabela 1-** Teor de Hg (ngg<sup>-1</sup>), isótopos de C e O e TOC (%) em amostras da Bacia do Araripe, NE Brasil.

\* Amostra localizada em banco coquinóide.

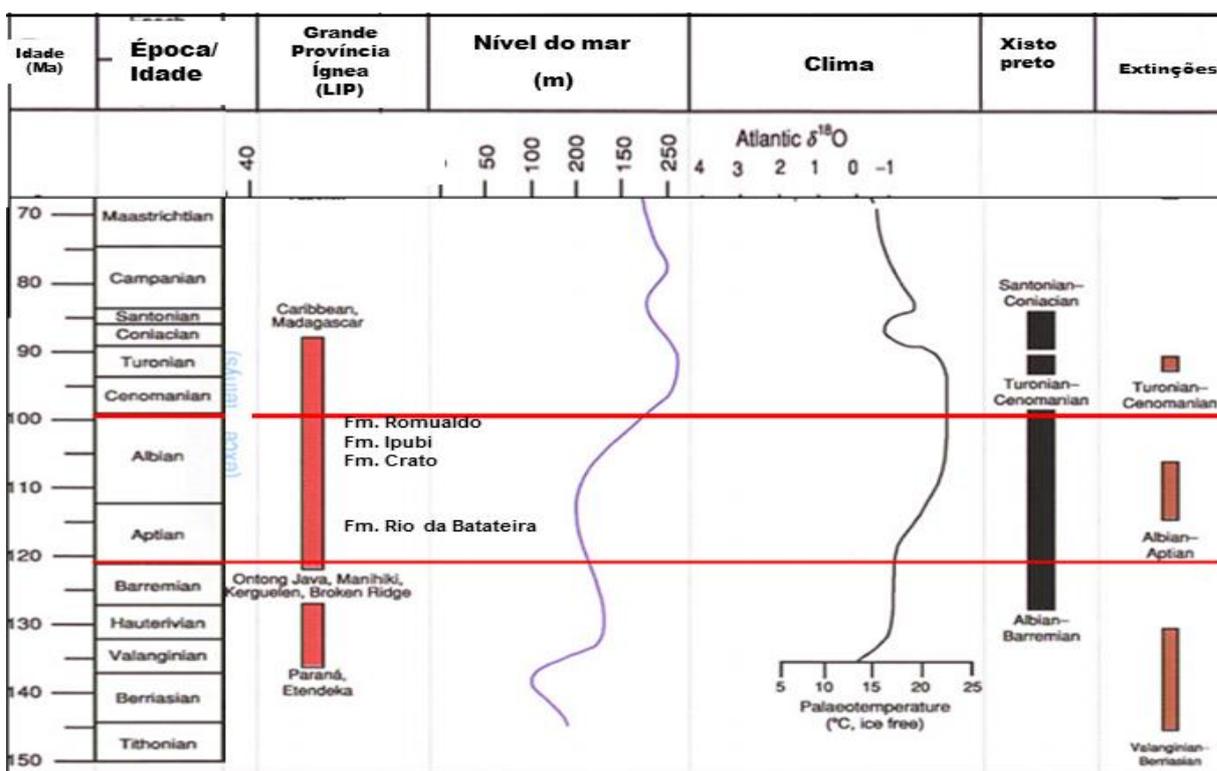
FORMAÇÃO	AMOSTRAS	Ma	Prof. (m)	Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	SD	δ <sup>13</sup> C (VPDB ‰)	δ <sup>18</sup> O (VPDB ‰)	TOC (%)	SD TOC(%)	Hg/TOC
FM ROMUALDO	23*	100	71	2,52	0,36	-1,61	-10,11	0,56	0,10	4,48
	4.1		74	5,60	0,61			1,42	0,01	3,95
	4.1.1		77,5	5,13	0,30			1,41	0,11	3,64
	4.2		81	12,57	1,20	-11,53	-6,23	1,21	0,25	10,40
	15 D		87	1,54	0,24			0,84	0,09	1,85
	15C		90	1,96	0,44			0,62	0,06	3,13
	15B		90,8	3,08	0,20			0,73	0,01	4,22
	15A		93,8	6,94	0,35			1,00	0,14	6,96
	3A		105,8	1,11	0,22	-9,14	-5,26	0,50	0,05	2,22
	3B		107,8	26,33	0,76			0,67	0,01	39,30
	3C		109,8	8,76	0,20	-10,89	-6,40	0,84	0,05	10,43
	3D		111,8	2,80	0,22	-10,79	-6,04	0,68	0,01	4,12
	3E		113,8	2,31	0,29			0,49	0,17	4,71
	FM IPUBI	9.1 (A)	108	155,8	20,37	0,44	-8,15	-4,77	13,85	0,62
9.1 (B)			158,3	8,91	0,23	-4,81	-3,40	3,05	0,10	2,92
FM CRATO	12	112	196,8	19,83	1,09			0,63	0,04	31,38
	11E		198,3	12,49	1,44	-5,69	-5,32	0,45	0,04	27,47
	11D		198,6	9,00	0,77	-7,65	-5,17	0,42	0,11	21,35
	11C		198,9	34,17	2,35	-3,47	-6,31	0,32	0,13	106,03
	11B		199,2	7,50	0,25	-5,47	-5,36	0,26	0,00	28,73
	11A		199,5	7,21	0,40	-1,15	-6,25	0,59	0,02	12,20
	5A		199,8	2,45	0,37	-6,81	-6,01	0,80	0,01	3,05
	5B		200,7	1,56	0,19	-8,18	-4,09	0,78	0,08	2,01
	5C		201,6	1,37	0,06			0,95	0,01	1,44
	5D		202,5	4,36	0,17	-7,83	-4,29	1,01	0,05	4,32
	5E		203,4	2,19	0,09	-4,35	-6,79	0,90	0,01	2,44
	10D		204,3	23,12	2,77	-7,16	-3,84	0,25	0,00	90,77
	10C		205,3	3,63	0,40	-0,22	-7,77	0,77	0,13	4,72
	10B		206,8	2,62	0,65			0,39	0,03	6,73
	10A		207,8	6,05	2,14	-6,00	-1,17	0,16	0,00	37,38
	1B		212,3	33,75	4,78	-8,90	-5,38	1,44	0,01	23,44
	1C		214,1	20,69	0,38	-5,68	-5,61	1,67	0,01	12,38
	1D		215,9	39,75	0,98			1,84	0,68	21,59
	1E		217,7	44,04	4,16	-0,33	-7,07	0,54	0,09	81,98
	13		221,3	20,57	0,86	0,61	-4,52	1,16	0,10	17,81
	14		227,3	7,60	1,28	-2,23	-4,87	0,35	0,11	21,72
	FM RIO DA BATATEIRA	8.1 A	113	232,3	12,38	2,02			1,90	0,01
8.1 B			232,8	3,95	0,12			1,59	0,01	2,49
8.2 A			233,3	10,41	1,22			2,40	0,01	4,33
8.2 B			233,8	11,00	0,28			2,05	0,01	
17B				16,62	2,57			1,73	0,10	9,61
17A				43,60	2,28	0,72	-8,65	3,28	0,01	13,30
18				13,27	0,36			1,42	0,05	9,34
19B				5,05	0,26			0,96	0,14	5,24
19A				30,63	5,90			1,52	0,06	20,19
20				3,47	0,19			0,43	0,08	8,10
21B				3,90	0,66			0,32	0,04	12,18
21A				2,69	0,15			0,42	0,04	6,42
22				3,59	0,21			0,30	0,04	11,87

## 5. Discussão

Estudos apontam que entre 145 e 50 Ma, os oceanos globais foram influenciados por inúmeras alterações ambientais relacionadas a pulsos intensos de atividade ígnea associados à formação de LIPs, que tiveram como consequência: alterações químicas, aumento das temperaturas, elevado nível relativo do mar, deposição momentânea de xistos pretos, alta produção de hidrocarbonetos, extinção em massa de organismos marinhos e reduções da flora e da fauna marinhas (COFFIN; ELDHOLM, 2005).

A luz de um recorte temporal na figura de Coffin; Eldholm (2005) (Figura 9) iniciamos a discussão sobre fatores que influenciaram o Cretáceo, mais especificamente, os andares Aptiano e Albiano, levando em consideração eventos como: LIPs, nível do mar, clima, OAE e as extinções com os dados obtidos de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e os teores de Hg e TOC.

**Figura 9.** Correlação temporal (Aptiano-Albiano) entre LIP, nível do mar, clima xisto preto e extinção em massa, sendo destacado período das formações em estudo da Bacia do Araripe.



Fonte: Coffin; Eldholm, (2005) (Adaptado).

O tempo geológico mostra que a Terra atravessou vários eventos em que as grandes províncias ígneas (LIPs) estiveram ativas e possivelmente estiveram associadas a alterações significativas da história geológica da Terra, como a fragmentação de supercontinente e também extinções em massa (JERRAM, 2018). O vínculo temporal entre as LIPs e, pelo menos, a metade das crises biológicas temporárias do Fanerozóico implicam que o vulcanismo em larga escala pode ter sido o principal propulsor de extinções em massa. Os mecanismos letais ocasionados por processos atmosférico-vulcanogênicos incluem: acidificação dos oceanos, intoxicação por metais, chuva ácida, danos causados pelo ozônio e consequente aumento da radiação UV-B, escuridão vulcânica, resfriamento e diminuição da fotossíntese (e.g., BOND; GRASBY, 2017). Em termos globais, a compreensão e/ou quantificação dos efeitos do vulcanismo para as mudanças paleoclimáticas, paleoambientais ou mesmo para as extinções em massa ainda é um desafio (FONT et al., 2016). A avaliação dos efeitos globais das atividades vulcânicas pode ser investigada nas principais sequências sedimentares que abrangeram intervalos de extinção em massa, através de marcadores geoquímicos, sendo o mercúrio (Hg), um proxy em potencial por está possivelmente associado com LIPs.

O Hg emitido para a atmosfera originado na atividade vulcânica encontra-se, principalmente, na forma elementar gasosa ( $\text{Hg}^0$ ), com tempo de residência na atmosfera de alguns meses a até 2 anos, permitindo seu transporte para longe de sua fonte, atingindo uma escala regional e mesmo global antes da deposição em ambientes terrestres e marinhos, ao contrário da maioria dos elementos presentes na cinza (SIAL et al., 2014; 2016; 2018). Na atmosfera, o  $\text{Hg}^0$  é oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  reativo, solúvel em água e, portanto, enriquecido na chuva (SIAL et al., 2016). Como resultado, muitos estudos relataram picos de Hg síncronos no registro sedimentar associado a atividades vulcânicas recentes (ROOS-BARRACLOUGH et al., 2002; BENIGNO et al., 2018) e pré-históricas (NASCIMENTO-SILVA et al., 2011; SANEI et al., 2012; SIAL et al., 2010; 2014).

A Bacia do Araripe não apresenta registro de atividade vulcânica em suas faceis deposicionais, apesar disso, as formações Rio da Batateira (113 Ma), Crato (112 Ma), Ipubi (108 Ma) e Romualdo (100 Ma) apresentaram picos de Hg, podendo essas formações terem atuado como depósito sedimentar do Hg transportado em

escala regional ou mesmo global, nos seus respectivos períodos. É possível, portanto o Hg encontrado nas formações supracitadas teria relação com atividade vulcânica, originado em fontes naturais externas a Bacia do Araripe e transportados e depositados em sedimentos nesta região através por via aérea.

Para elucidar a origem das anomalias verificadas, discute-se inicialmente uma possibilidade de incremento de Hg em um contexto global. O Cretáceo foi um período de tempo complexo na história da Terra que registrou episódios de aquecimento e resfriamento abruptos, repetidos processos aumento do nível do mar, eventos de anoxia oceânica e aumento da atividade vulcânica formando grandes províncias ígneas (KELLER, 2008).

Estudo de Larson (1991) aponta ainda à ocorrência de um pulso vulcânico no médio-Cretáceo ocasionando a formação anormal da crosta oceânica. O fenômeno ocorrido no Oceano Pacífico com um início abrupto teria originado uma superpluma (há cerca de 125 Ma), responsável pela formação de uma intensa atividade vulcânica, aumentando de 50% a 75% na taxa de formação da crosta oceânica. Essa atividade vulcânica teria ocasionado a criação de diversos “planaltos” submarinos e platôs oceânicos no Pacífico, ocorrendo ainda à extrusão de espessos e extensos derramens de basalto sobre os continentes, como os basaltos da bacia do Paraná-Brasil (KEAREY et al., 2014). A atividade vulcânica teria começado subitamente entre 125-120 Ma, diminuindo sua intensidade entre 120 e 80 Ma.

O evento "superpluma" do Cretáceo Médio, formador do grande vulcanismo de LIPs seria responsável pelo deslocamento de água oceânica através de material vulcânico submarino, que teve como consequência o aumento do nível eustático do mar (PHELPS et al., 2015), ocorrência essa observada no período deposicional das formações Crato, Ipubi e Romualdo no Albiano (Figura 9).

Esse evento introduziu CO<sub>2</sub> em excesso na atmosfera, induzindo o aquecimento global, a diminuição da solubilidade do oxigênio nas massas de águas profundas que eram propensas à anoxia, ocasionando maior acidez da água do oceano. Estes processos tiveram como consequência a aceleração do ciclo hidrológico, aumentaram o escoamento continental e intemperismo. Isso levou a elevadas taxas de transferência de sedimentos, nutrientes e outros elementos químicos dos continentes para os oceanos durante as transgressões e a ocorrência de crises de biocalcificação de organismos (PHELPS et al., 2015). A lixiviação de

metais de origem vulcânica pela água hidrotermal submarina combinada com um maior transporte de fósforo da terra para o ambiente marinho estimulou a produtividade primária nos oceanos a nível global e levou a condições anóxicas locais de gravidade variável, resultando na deposição de sedimentos ricos em carbono orgânico (ERBA, 1994; ERBACHER et al., 2001; PHELPS et al., 2015).

Especificamente sobre alterações ocorridas durante o Aptiano-Albiano, transição essa em que as quatro formações da Bacia do Araripe supracitadas foram formadas, destaca-se que representa um período decisivo, com grandes mudanças tectônicas, do nível do mar, do clima e das comunidades planctônicas marinhas (SABATINO et al., 2018).

Sabatino et al. (2018) destacam que o intervalo estratigráfico do Aptiano Superior e Albiano Inferior documentou perturbações importantes no ciclo do carbono associado a um Evento de Anoxia Oceânica (OAE) possivelmente conectado com pulsos na atividade vulcânica e a formação do platô sul de Kerguelen. A incerteza na definição da idade para este intervalo impede uma conexão causal precisa e definitivamente convincente entre esses dois eventos. Mas, um registro sedimentar da seção de Poggio le Guaine, localizada na Bacia da Umbria-Marche, na Itália, mostra níveis anômalos de Hg durante o intervalo mencionado. O enriquecimento de Hg registrado pode estar relacionado a aumentos rápidos nos teores atmosféricos de Hg associados a liberações maciças de Hg vulcânico na atmosfera. Sendo sugerido a existência de um pulso principal para a atmosfera, ocasionando um incremento nas concentrações de Hg relacionado à atividade vulcânica da LIP Kerguelen.

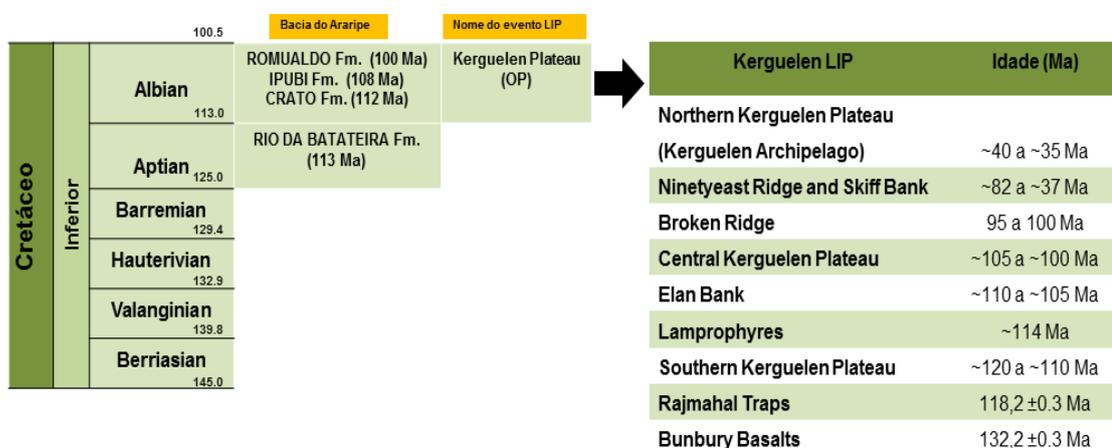
O platô de Kerguelen, uma grande província ígnea do Cretáceo, localizada no sul do Oceano Índico (FREY et al., 2002) é o segundo maior platô oceânico após o planalto de Ontong-Java no Pacífico Sul (COURTILLOT; RENNE, 2003). O planalto foi dividido em domínios distintos: Platô Sul de Kerguelen (SKP) (~119-110 Ma), Planalto Central de Kerguelen (CKP) (~103-95 Ma), Planalto Norte de Kerguelen (NKP), Banco de Elan (~114-109,5 Ma) e Broken Ridge (89,2-88 Ma) (COFFIN; ELDHOLM, 1994; COFFIN et al., 2002; FREY et al., 2002). O primeiro pulso maciço do magmatismo de Kerguelen criou o platô sul de Kerguelen (110-118 Ma) (SABATINO et al., 2018). Segundo Coffin e Eldholm (2005), erupções altamente explosivas, como essas documentadas em um planalto oceânico, como o, Kerguelen

Plateau, por exemplo, pode ter injetado material particulado e volátil diretamente na estratosfera.

As anomalias de Hg registradas em Sabatino et al. (2018) apontadas como consequências da atividade vulcânica de Kerguelen apresentam-se dentro espaço de tempo registrado em algumas formações examinadas da Bacia do Araripe, em que também apresentam enriquecimento de Hg, podendo-se esboçar como uma consequência preliminar do carreamento de Hg global para o meio ambiente durante as erupções vulcânicas de Kerguelen.

Um levantamento sobre os principais derrames basálticos continentais (CFB ou “Traps”) do Fanerozóico e platôs oceânicos (OP), formando o grupo de grandes províncias ígneas (LIP), foi apresentado por Courtillot e Renne (2003). Sendo uma compilação importante principalmente no que diz respeito à idade aproximada da LIP e os eventos relacionados - extinção em massa (EE) e/ou evento de anoxia oceânica (OAE). Considerando as datações apresentadas, destaca-se a Kerguelen LIP que apresenta vários momentos de atividade ocorrendo, justamente, em período correlato as formações estudadas. A figura 10 dispõe sobre a idade das várias fases de atividade da Kerguelen LIP.

**Figura 10.** Fases de atividade da Kerguelen LIP em período correlato as formações estudadas na Bacia do Araripe.



Fonte: Coffin et al. (2002; 2006) e Larson (1991) (Adaptado).

A Kerguelen LIP também tem sido relacionada ao colapso de ruptura no leste do Gondwana, tendo sido proposto uma reconstrução ao longo do tempo das placas e a chegada e o impacto da pluma do manto de Kerguelen. Evento esse que desencadeou a ocorrência de rifts continentais, entre outros eventos, mesmo a distância de mais de 1000 km da pluma de Kerguelen (OLIEROOK et al., 2019).

Sial et al. (2010) argumentam que os teores de Hg nos carbonatos sedimentares e ígneos geralmente estão em uma concentração abaixo de  $3 \text{ ng g}^{-1}$ , exceto quando ocorre a presença concomitante do vulcanismo causando um aumento na emissão de Hg para a atmosfera. Nesse contexto, se o vulcanismo que ocorreu no Aptiano-Albiano foi responsável por mudanças abruptas no ciclo de carbono refletido na curva  $\delta^{13}\text{C}$ , gerando picos negativos, ele também pode ter sido responsável pelas oscilações observadas na curva estratigráfica do Hg (Figuras 7). O Hg como elemento volátil, provavelmente se espalhou para a atmosfera durante o intenso vulcanismo no Oceano Pacífico ou mesmo o vulcanismo do Platô de Kerguelen, sendo depositado em toda a superfície da Terra, inclusive na Bacia do Araripe durante o estágio Aptiano-Albiano, reforçando a hipótese que as formações estudadas na Bacia do Araripe teriam realmente atuado como depósito sedimentar do Hg originado de deposição atmosférica de atividade vulcânica oriunda de um contexto global.

Em relação à possibilidade de incremento das concentrações de Hg para a Bacia do Araripe através de uma contribuição a nível regional, destaca-se que em tempos geologicamente pretéritos como na era Mesozóica, o Brasil foi afetado por atividades vulcânicas de caráter alcalino-sódico, com ampla distribuição (WILDNER et al., 2004). As bacias sedimentares brasileiras sofreram, variavelmente, episódios renovados de magmatismo (ZALÁN, 2004). A América do Sul, em especial o Brasil, no Período Cretáceo, foi cenário de uma das maiores atividades vulcânicas do tipo fissural que se conheceu no planeta. Todo o sul do país, incluindo áreas do Uruguai, Argentina e Paraguai, foi atingido por um super vulcanismo, que abrangeu mais de um milhão de quilômetros quadrados e que constituiu um dos maiores episódios geológicos de todos os tempos. As rochas vulcânicas que integraram este extenso conjunto de derrames estão agrupadas geologicamente sob a denominação de Formação Serra Geral, próximo à cidade de Torres, no Rio Grande do Sul. O conjunto de derrames atingiu aproximadamente 1.000 metros de espessura e

atravessou mais de 1.500 metros de rochas vulcânicas, mostrando a magnitude deste episódio vulcânico. Este vulcanismo esteve diretamente ligado à separação da América do Sul e África, durante a ruptura do supercontinente Gondwana no Período Cretáceo (WILDNER et al., 2004).

A Formação Serra Geral, entretanto, apresentou maior volume de lavas extrusionado em torno de 134,5 Ma, embora o vulcanismo tenha tido manifestações em tempo mais prolongado chegando até 129 Ma (HARTMANN, 2014). No continente africano, o vulcanismo a idade da Província Magmática do Etendeka é a mesma obtida para a parte norte da Província Magmática do Paraná, com idade em torno a 132 Ma (MARZOLI et al., 1999; MACHADO, 2009). Assim, muitos trabalhos abordam este grande complexo vulcânico como denominado de “Província Magmática Paraná - Etendeka”. Apesar dessa intensa atividade vulcânica, os registros apontam para período anterior às formações estudadas. Não sendo possível inferir qualquer contribuição regional de Hg a partir do vulcanismo Paraná.

Em relação à razão Hg/TOC discute-se inicialmente que o Hg dissolvido possui forte afinidade com a matéria orgânica (MO) tanto em ambientes marinhos e como em água doce (BENOIT et al., 2001; HAN et al., 2006; GEHRKE et al., 2009). Segundo Grasby et al. (2013), em ambiente marinho, após o Hg ser adicionado à superfície do oceano através da deposição atmosférica, o Hg é preferencialmente absorvido pelo plâncton e incorporado, pode formar organo-complexos de elevada biodisponibilidade e incorporado a biota, e uma parte adsorvida à partículas em suspensão, geralmente pouco significativa em águas de baixa turbidez. Assim, a MO atua como uma correia transportadora de Hg para o fundo. Uma vez depositado, o Hg se fixa nos sedimentos do fundo, sendo incorporado ao armazenamento geológico de longo prazo completando o ciclo do Hg. Nesse contexto, a matéria orgânica e os minerais de argila apresentam a capacidade de absorver o Hg no meio aquático carreando para sedimentos de fundo (GRASBY et al., 2015; PERCIVAL et al., 2015; SIAL et al., 2016; 2018).

Em ambiente com baixa capacidade de retenção orgânica (baixa produtividade biológica) e carga de material em suspensão relativamente elevada, como na maioria dos rios, o Hg<sup>2+</sup> pode, eventualmente, ser adsorvido em argilas e transportado. Portanto, altos níveis de Hg associados a sedimentos argilosos podem ser explicados pelo aumento do fluxo de Hg do continente para o oceano (SIAL et

al., 2016). A co-variação entre os teores de Hg e a matéria orgânica em sedimentos modernos e antigos sugere que as taxas de deposição de Hg são controladas por variações na produtividade biológica e na sedimentação da matéria orgânica (SANEI et al., 2012; GRASBY et al., 2013; FONT et al., 2016). A normalização das concentrações de Hg pelos valores de TOC (%) correspondentes pode avaliar a porção do Hg resultante da adição de cargas extras ao sistema aquático independentes da produtividade primária. Entretanto, Grasby et al. (2016) sugere certo critério no uso da relação Hg/TOC devido a imprecisão das medições em sedimentos com conteúdo de carbono orgânico muito baixos (<0,2%). Assim, sugere-se que para as amostras com menos de <0,2% TOC, as relações Hg/TOC não sejam consideradas como refletindo valores realistas (CHARBONNIER et al., 2017).

Grasby et al. (2013), estudando sedimentos na Bacia de Sverdrup, registram uma história de mudanças significativas nos ciclos biogeoquímicos globais durante as Crises Bióticas Permo-Triásicas (PTBC), destacando que houve uma forte covariação global entre as taxas de deposição de Hg e a MO marinha através do tempo geológico. O único desvio significativo dessa relação foi no limite da extinção no final do Permiano (LPE), onde a relação Hg/TOC aumentou drasticamente. Isto foi interpretado como existência de um evento anômalo, com uma carga significativa de Hg para oceanos globais pela erupção das “Traps” Siberianas. Em contraste com este evento transitório, os resultados apresentados demonstram uma relação Hg/TOC fixa global para a maioria da PTBC, mostrando que uma razão Hg/TOC fixa representou uma característica das condições de nível de base marinha.

Sial et al. (2016) destacam que apesar de ser reconhecida a existência de uma correlação linear entre os teores de Hg e de carbono orgânico total nos sedimentos, ainda é uma questão em aberto, a compreensão da influência da retenção terrestre versus retenção aquática. Assim, o aumento das concentrações de Hg nos sedimentos que se desviam de uma relação linear entre Hg e TOC tem sido considerado como verdadeiras anomalias de Hg.

Estudos tem observado concentrações aumentadas de Hg em rochas sedimentares ao longo do limite Cretáceo-Paleogeno (K-Pg) (NASCIMENTO-SILVA et al., 2011, 2013; SIAL et al., 2013, 2014) permitindo uma distinção de impressões químicas relacionadas ao vulcanismo das “Traps” de Deccan e o impacto de um

meteoro no limite K-Pg. No entanto, esses estudos não levaram em consideração a relação entre o teor de TOC e as concentrações de Hg, o que impede uma avaliação de como a variação litológica (matéria orgânica-pobre versus sedimentos ricos em matéria orgânica) estava relacionada às anomalias de Hg encontradas (SIAL et al., 2016).

Font et al. (2016), em estudo na seção de Bidart na França argumentaram que os sedimentos do final do Maastrichtiano e início do Daniano apresentam baixo TOC (%), apesar de aumentos sutis em aproximadamente 100 cm abaixo do K-Pg. Os autores argumentaram que a normalização da concentração de Hg pelos valores de TOC não apresentam correlação significativa, sendo sugerido que os picos de Hg não estariam relacionados à retenção pela matéria orgânica, indicando uma origem vulcânica para o Hg, ocorrida provavelmente através de deposição atmosférica no oceano. Os autores destacaram ainda que mesmo sendo observadas concentrações anômalas de Hg em sedimentos no final do Cretáceo-Paleogeno no Brasil, Argentina, Dinamarca e Itália, atribuídas as “Traps” de Deccan, as anomalias de Hg mostraram uma forte variabilidade entre as seções sedimentares, além disso, a falta de normalização com carbono orgânico total (TOC) limita sua correlação em escala global.

Font et al. (2018) através de análises detalhadas em rochas da Zumaia/Espanha abrangendo limite Cretáceo-Paleogeno, destacaram que os picos de Hg de 20-45 ppb foram observados na parte Superior Maastrichtiana e no Daniano Inferior e, considerando, a ausência de correlação com o carbono orgânico total foi sugerido uma entrada de Hg vulcânico na atmosfera, ao invés da entrada através do carreamento de materiais de origem terrestre. De forma similar, as concentrações de Hg nos sedimentos da bacia do Araripe não apresentaram correlação significativa ( $n=49$ ,  $p<0,05$ ) com o carbono orgânico total corroborando com a hipótese de que as elevadas concentrações de Hg encontradas seriam de origem vulcânica.

Apesar de não haver indicação clara de que a deposição sedimentar das formações na Bacia do Araripe tenha ocorrido concomitantemente à atividade vulcânica, observou-se que as concentrações elevadas de Hg que se desviaram deste relacionamento linear Hg/TOC, representaram provavelmente anomalias de Hg e estes pontos notáveis de Hg/TOC (maior parte TOC <1%) foram encontrados

nas formações Romualdo (pico I e II), Ipubi (pico III) e Crato (IV, V, VI e VII) e Rio da Batateira (picos VIII, IX, X e XI). Assim, as anomalias de Hg poderiam ser resultado de episódios vulcânicos.

Considerando a contribuição vulcanogênica de Hg, continua a indagação: O Hg oriundo de fontes naturais externas a Bacia do Araripe, poderiam ser transportados para a região através de via aérea ou terrestre (como via oceânica/marinha)? Não se pode afirmar com plena convicção a forma de transporte do Hg para a Bacia do Araripe, sendo possível discutir a respeito das possibilidades para a ocorrência do incremento do Hg nas formações. Além da deposição atmosférica, conforme visto anteriormente, alterações do nível do mar e clima também poderiam contribuir para o enriquecimento nas formações estudadas.

O histórico das flutuações do nível do mar da Terra foi caracterizado por inundações continentais generalizadas no Período Cretáceo (~145 a 65 Ma), seguidas por uma gradual regressão dos mares interiores (MÜLLER et al., 2008). O Cretáceo médio (cerca de 120 a 80 Ma), mais precisamente, foi considerado um período de efeito estufa, com altas concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>, altas temperaturas médias globais (LITTLER et al., 2011), e uma série de eventos anóxicos oceânico (EOAs) que promoveram a deposição generalizada de sedimentos marinhos ricos em carbono orgânico e significativas mudanças biológicas. A causa das temperaturas quentes não é totalmente compreendida, mas é amplamente atribuída a altos níveis de gases de efeito estufa atmosféricos, particularmente o dióxido de carbono (WILSON; NORRIS, 2001).

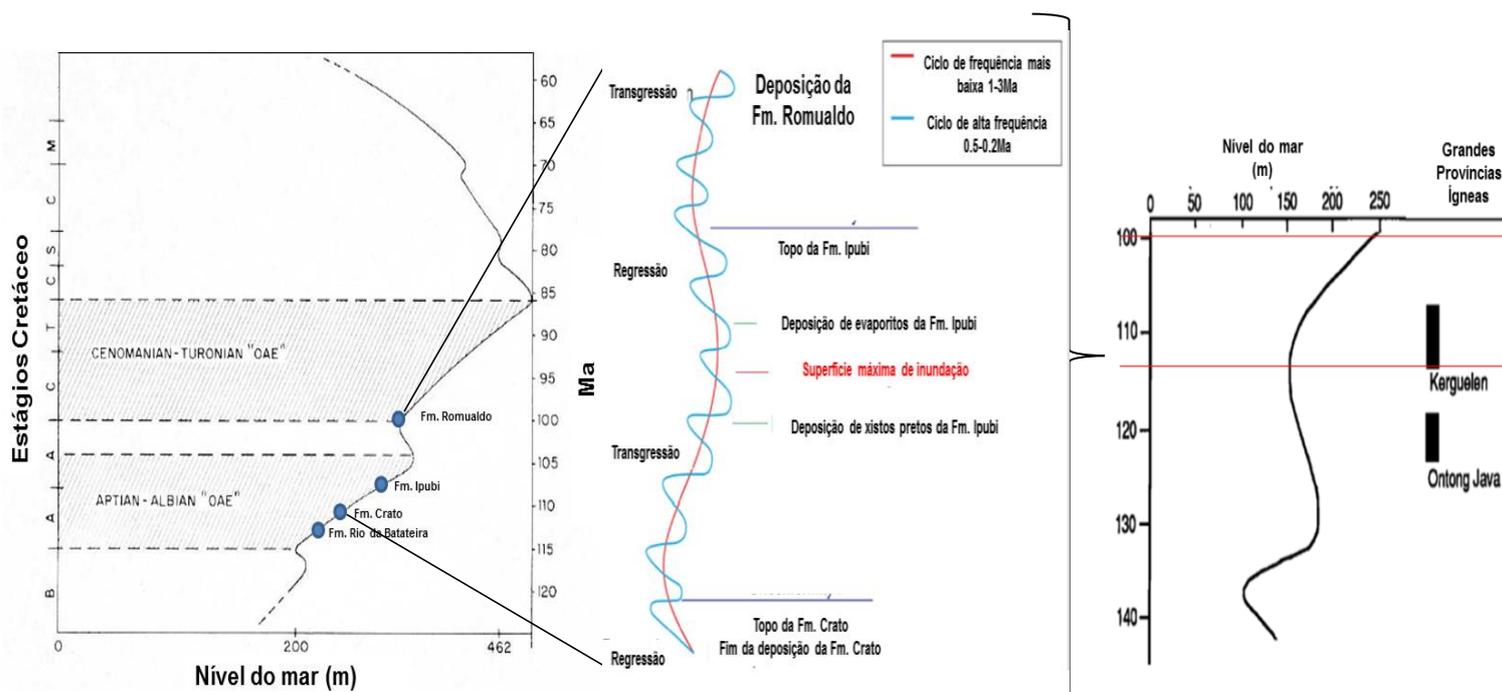
Estudo sobre as mudanças do nível do mar global (eustasia) no Cretáceo através de uma síntese de dados estratigráficos globais destaca que os níveis médios do mar em todo o Cretáceo permaneceram ~75 a 250 m mais altos que os atuais níveis médios do mar (PDMSL). O modelo elaborado por Haq (2014) mostrou um período relativamente alto e estável no nível do mar no Aptiano até Albiano, com variação de apenas ~15 m, alterando no final do Albiano quando o nível do mar começa a subir rapidamente para um máximo de ~ 205 a 215 m PDMSL (HAQ, 2014).

As mudanças no nível do mar influenciaram a evolução do fitoplâncton, a química dos oceanos e os locais de sedimentação de carbonato, carbono orgânico e sedimentos siliciclásticos (MILLER et al., 2005).

Müller et al. (2008) fizeram uma reconstrução mais abrangente da distribuição idade-extensão a área e extensão da área-profundidade do fundo oceânico, incluindo a crosta subductada remanescente, para os últimos 140 Ma. Além da profundidade e extensão área do fundo do mar, esta reconstrução também considerou os efeitos das mudanças na produção de crosta terrestre, a entrada de sedimentos, bem como a localização e intensidade de LIPS, fatores que teriam resultado em um aumento do nível do mar total em quase 100 m desde 140 Ma, com pulsos maiores em cerca de 120, 110, 90, 60 e 40 Ma, sendo sugerido um nível de mar no final do Cretáceo Superior ~ 170 m (85 a 270 m) mais alto do que hoje. Além disso, Müller et al. (2008) em sua curva do nível do mar estimaram um aumento total do nível do mar de cerca de 70 m entre 140 e 110 Ma, ocasionado enchentes continentais no Cretáceo. Ao considerar o efeito das LIPs, no estágio Albiano, os autores destacam a influência do platô de Kerguelen.

A atividade da LIP de Kerguelen representa um processo contínuo que começa com o desmembramento do Gondwana, para a formação do planalto Kerguelen no Período Cretáceo (BORISOVA et al., 2014; OLIEROOK et al., 2019). Dentre as várias fases de atividade vulcânica, o Elan Bank, um microcontinente ocidental de Kerguelen que originalmente ficava entre a Índia e a Antártida, no Gondwana, teve seu vulcanismo basáltico ocorrido ~ 109 Ma (INGLE et al., 2002) (Figura 11). O intervalo Aptiano-Albiano na Bacia do Araripe foi, portanto, influenciado pelas condições climáticas globais vigentes durante o Cretáceo, incluindo uma água dos oceanos quente e altamente salina (BORDOLA, 2015) e pulsos regressivo-transgressivos do mar que tiveram duração aproximada de 1 a 3 Ma (NEUMANN; CABRERA, 2000).

**Figura 11.** Transgressões e regressões do nível do mar em estágios do Cretáceo e especificamente na Bacia do Araripe, sendo esse evento relacionado à LIP Kerguelen.



Fonte: SCHLANGER; JENKYNS (1976); COFFIN; ELDHOLM (1994) e FABIN et al. (2018) (Adaptado).

Neste cenário, é possível que parte do Hg, quantificado no presente estudo, pode ter sido transportado através de via oceânica considerando as transgressões marinhas no Período Cretáceo. Primeiramente, destaca-se que através da análise das facies deposicionais da Bacia do Araripe, estudos apontam a existência de uma via marítima, possivelmente, NE-SW, ligando a Bacia do Araripe com o oceano Atlântico Sul (através da Bacia Recôncavo, Tucano e Jatobá) ou com o Oceano Atlântico Central (através das Bacias Parnaíba ou Potiguar (MARTILL et al., 2007; HEIMHOFER et al., 2008). A ligação da Bacia do Parnaíba provavelmente é a mais plausível por motivos sedimentológicos, uma vez que essas duas bacias têm histórias sedimentares muito semelhantes no Cretáceo antigo. Entretanto, evidências da fauna fossilizada sugerem que uma ligação ao sul também poderia ter existido (MARTILL et al., 1993; 2007).

A rota da ingresso marinha na Bacia do Araripe ainda é um tema em debate, justamente por conta da ausência de outras áreas de seções marinhas do Aptiano superior no interior do país (VAREJÃO et al., 2016).

Nesse contexto, apesar das inúmeras evidências da influência marinha na Bacia do Araripe, para a devida compreensão e possível reconstrução paleogeográfica do elo de ligação entre a Bacia e o mar são necessários estudos

mais profundos. Rodrigues (2015) em estudo na Formação Crato propôs um modelo deposicional em que a formação citada representaria um ambiente lagunar costeiro, estilo sabkha, sob condições climáticas semi-áridas a árida, influenciada por alterações na salinidade, profundidade da água e no grau de oxigenação. Segundo Lacerda (1994) os ambientes sabkha podem ser enriquecidos com vários metais pela rápida formação de sulfeto. As lagoas costeiras típicas de água salobra podem exportar metais, em particular, aqueles solúveis em condições anóxicas. Algumas lagoas costeiras não têm conexão direta com o oceano e, normalmente, se formam em climas quentes e secos. Eles podem ser ambientes altamente alcalinos devido a um aumento nos carbonatos dissolvidos e com sedimentos muito enriquecidos em metais calcofílicos. Silva (2017) apontou que a primeira incursão marinha na Bacia do Araripe teria ocorrido no Albiano superior com a deposição dos folhelhos da Formação Ipubi, datação utilizando o método Re-Os em 104,2 Ma. Sendo esta formação representada por uma sucessão siliciclástico-evaporítica, representando a fase I lacustre marinho raso pós-rifte da Bacia. Uma transgressão posterior teria causado a deposição de rochas siliciclásticas da Formação Romualdo sobre os estratos da Formação Ipubi, e também promoveu um novo evento de carstificação dos leitos evaporativos superiores do Ipubi (FABIN et al., 2018).

A Formação Romualdo exibe evidências claras de um paleoambiente com transgressões marinhas ou áreas marinhas de transição (VALENÇA et al., 2003; SANTANA et al., 2013), representada pela abundante ocorrência de fósseis de organismos marinhos (ASSINE et al. 2014; KELLNER, 2002; SARAIVA 2008; PINHEIRO et al., 2014). Sendo descrito inclusive espécie de camarão (com idade aproximada de 100 Ma), fortalecendo a ideia de que na Formação Romualdo havia água com algum grau de salinidade e mesmo sendo uma região isolada do mar, o mesmo deveria invadi-la esporadicamente (SANTANA et al., 2013; SARAIVA, 2013). Pinheiro et al. (2014) também descreveram camarão fóssil, o primeiro *Penaeoidea* fóssil descrito no Brasil, destacando que as espécies encontradas apoiam as evidências de um paleoambiente com transgressões marinhas ou áreas marinhas de transição, como ambientes estuarinos.

A curva do nível do mar relativo ao Cretáceo apresentada na Figura 11, considera a posição da LIP Kerguelen, bem como, correlacionada a curva relativa ao nível do lago (Bacia do Araripe) durante as formações Crato, Ipubi e Romualdo,

proposta por Fabin et al. (2018). Os motivos que podem ter influenciado os ingressos marinhos na Bacia do Araripe continuam sendo um tópico em discussão, no entanto, ressalta-se que a atividade da LIP Kerguelen pode ter sido o principal gatilho das mudanças no nível relativo à Bacia do Araripe.

A reconstrução paleogeográfica das bacias sedimentares brasileiras durante o intervalo Albiano-Aptiano tem sido tema controverso há anos (ASSINE et al., 2016). Sabe-se que a fragmentação acelerada de Pangea e os episódios de intensa atividade vulcânica, com o conseqüente aumento da liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera resultaram em um efeito estufa resultando em um aquecimento e uma diminuição dos gradientes de temperatura exercendo uma grande influência no clima Cretáceo (ERBACHER; THUROW, 1997; WEISSERT et al., 1998; COFFIN; ELDHOLM, 1994).

Segundo estudo de Weissert (1989), o Aptiano-Albiano, especificamente, foi uma fase marcada por um ciclo de nutrientes intenso acoplado a uma ciclagem hidrológica global acelerada. O autor explica que durante o Aptiano o continente Pangea experimentou um processo de desintegração acelerada, resultando em uma ampliação do fundo do mar e associado ao início de atividade vulcânica no Pacífico. O vulcanismo generalizado do Cretáceo, no leste da Índia, teria iniciado há 120 milhões de anos, com duração de ~10 Ma. Esses fatos tiveram como consequência, o aumento na concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> para concentrações até cinco vezes maiores do que hoje, resultando em temperaturas médias globais mais altas e em um ciclo hidrológico global intensificado.

Os registros das inúmeras mudanças ocorridas em um contexto regional ou mesmo global no Cretáceo na Bacia do Araripe, mais precisamente nas formações que compreendem a fase Aptiano-Albiano estão registradas nas variações dos valores  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de seus carbonatos.

A quimioestratigrafia de isótopo de carbono no andar Aptiano na Bacia do Araripe, apesar de representado por apenas um valor ( $\delta^{13}\text{C} +0,72\text{‰ VPDB}$ ), sugere uma elevada produtividade orgânica. A Formação Rio da Batateira formada nesse período constitui importante marco estratigráfico regional da Bacia do Araripe, representando o registro da implantação do primeiro sistema lacustre na bacia (ASSINE, 2007). Através do valor obtido de  $\delta^{18}\text{O}$  que apresentou  $-8,65\text{‰ VPDB}$  foi possível considerar que a Formação Rio da Batateira registrou um período quente e influenciado por elevada precipitação.

No início do Albiano, o perfil estratigráfico de  $\delta^{13}\text{C}$  da Formação Crato (-8,90 a +0,61‰ VPDB), formado por valores predominantemente negativos, confirmaram a presença de um ambiente com água mais doce, possivelmente formado através de contribuição de água meteórica e/ou com a contribuição de  $\text{CO}_2$  do manto. Contudo, foi possível observar três excursões positivas no perfil de  $\delta^{13}\text{C}$ , representando ciclos repetidos de um ambiente que sofreu deterioração gradual da produtividade orgânica, seguida por sua recuperação ou mesmo representando um ambiente lagunar com presença de água mais salina nos pontos mais positivos.

O perfil de  $\delta^{18}\text{O}$  da Formação Crato foi formado por todos os valores negativos apresentando repetidas oscilações positivas e negativas de  $\delta^{18}\text{O}$ , resultado de um ambiente com oscilações graduais da temperatura e modificações no nível do lago, bem como, a indicação da existência de possível água doce durante a precipitação dos carbonatos.

Estudo de Silveira et al. (2014) em carbonatos lacustres Aptianos da Serra do Tonã, sub bacia do Tucano Norte, NE do Brasil, mostraram valores da composição isotópica do carbono variando entre -8,76 e 1,41‰VPDB e a de oxigênio entre -14,28 a -4,14‰ VPDB, sendo sugerido que os carbonatos aptianos correspondiam a um sistema lacustre, hidrologicamente fechado e que suas águas eram mais doces na base e no topo de sua sequência, e na parte intermediária suas águas eram mais salinas. Destaca-se que, segundo os autores, os carbonatos da serra do Tonã apresentam semelhança litofaciológica com os calcários laminados que afloram na da Formação Crato da Bacia do Araripe.

Em estudo quimiostratigráfico de Sial et al. (2010) na Formação Acauã da Bacia Sergipana (Período Neoproterozóico) revelou que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram principalmente entre -5 e -4‰, sendo considerado dentro da faixa de valores do manto, destacando a preservação do  $\text{CO}_2$  na deposição de carbonato. Rodrigues (2015) também avaliando informações isotópicas na Formação Crato encontrou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que variaram de -8,22 a 0,43‰ e os valores  $\delta^{18}\text{O}$  que variaram de -8,36 a -4,21‰, tendo inferido que a formação citada tenha sofrido contribuição de água meteórica. Sharp (2007) destacou que realmente os carbonatos se formam em equilíbrio com a água meteórica em diferentes ambientes. A informação climática pode ser recuperada destas amostras, mas a interpretação dos dados é frequentemente complicada por conta das incertezas nos valores  $\delta^{18}\text{O}$  da água que

forma o carbonato. Quando se trata aos carbonatos marinhos, a maioria se forma em equilíbrio com o carbono inorgânico dissolvido (DIC), principalmente o  $\text{HCO}_3^-$ , de maneira que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos carbonatos marinhos antigos refletem o valor  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido do qual eles se formaram. Localmente, e em escalas de tempo relativamente curta, o valor  $\delta^{13}\text{C}$  do carbono inorgânico dissolvido pode ser relacionado à produtividade, circulação oceânica, intemperismo e outros fatores, como a rápida entrada de fontes de carbono exóticas. Se o carbono inorgânico dissolvido provém da dissolução de carbonatos marinhos, o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  será próximo de zero. Já, os carbonatos terrestres formados em equilíbrio com a água meteórica (que inclui chuva, neblina, granizo, granizo e neve) têm valores mais baixos de  $\delta^{18}\text{O}$ , que através de estimativas razoáveis de quantidades médias e composições isotópicas de precipitação em todo o mundo, a água meteórica global apresenta  $\delta^{18}\text{O}$  -4 ‰.

Através de análise em amostras de folhelho pirobetuminoso existente na Formação Ipubi foi observado uma excursão negativa no perfil  $\delta^{13}\text{C}$  (variação -4,81 a -8,15‰ VPDB) e  $\delta^{18}\text{O}$  (variação -3,40 a -4,77‰ VPDB), tendo um aumento considerável no teor TOC (%) de 3,05 a 13,85%, sendo possível se referir a um ambiente com baixa atividade biológica, possivelmente anóxico com alto teor de matéria orgânica enriquecido de  $\text{C}^{12}$ . Em estudo de Antonietto (2010), o percentual do teor de carbono total variou entre 17,2 e 28,6%. Fabin et al. (2018) destacam que os folhelhos pretos betuminosos da Formação Ipubi contêm até 25% de TOC(%), resultado este, consequência do pulso transgressivo causado por um aumento relativo do nível do lago. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em sulfatos dessa formação, segundo BOBCO et al. (2017) variaram entre +7,72‰ e +13,30‰, sendo proposto que a Formação Ipubi se caracterizou em um ambiente marinho, tendo seus evaporitos depositados em contexto subaquoso (salinas) e intra sedimentar em um sabkha costeiro, o que explica o enriquecimento de Hg nestes sedimentos cuja incursão máxima desaparece quando normalizada pelo TOC.

Na Formação Romualdo formada já no final do Albiano, o perfil estratigráfico de  $\delta^{13}\text{C}$  inicia com excursão negativa e finaliza com uma excursão positiva, indicando que o topo da Formação é marcado por um ambiente com aumento da produtividade, um clima mais árido com deposição possivelmente marinha. Situação oposta ao perfil de  $\delta^{18}\text{O}$  que inicia e finaliza a Formação com excursão negativa,

sendo obtido o valor mais negativo de  $\delta^{18}\text{O}$  no topo da Formação Romualdo (-10,11‰ VPDB), seção denominada Banco Coquinóide. Seção esta representada por maior influência marinha, rico em ostracodes, moluscos e equinóides (ARAI et al., 2004; ASSINE et al., 2007). Levando a propor que na sua fase final, a Formação Romualdo sofreu maior influência marinha prevalecendo um aumento da bioprodutividade em um ambiente com temperaturas altas e aumento de precipitação. O deslocamento negativo de  $\delta^{13}\text{C}$ , recorrente em várias crises relacionadas à diminuição da bioprodutividade, a introdução de grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  na atmosfera através do vulcanismo intenso (PÁLFY et al., 2001), pois o  $\text{CO}_2$  dos vulcões tende a ser também muito enriquecido em  $^{12}\text{C}$ , permitindo compreender que em tempos na história da Terra que foram caracterizados por atividade vulcânica intensa são observados valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ . Assim, em vários casos, anomalias negativas de carbono são coevas com a formação LIPs, embora a magnitude da extinção concomitante possa ser diferente (PÁLFY et al., 2001). Favorecemos nesse contexto, que mecanismo extrínseco relacionado à presença de episódios importantes de vulcanismo no Cretáceo, como, por exemplo, o vulcanismo do Planalto de Kerguelen, no Oceano Índico ocidental possam ter induzido mudanças climáticas, oceanográficas e ambientais, em um contexto global, provocando perturbações paleoclimáticas na Bacia do Araripe, NE do Brasil.

A transgressão do Cretáceo superior, que ocasionou o aumento da área e do volume dos mares rasos e o aumento na produção de carbono orgânico, aliado a existência de um clima global uniforme que reduziu o suprimento de água oxigenada em grande parte dos oceanos do mundo, favoreceu a formação de uma camada de oxigênio-mínimo expandida, onde depósitos ricos em matéria orgânica, empobrecida de fauna bentônica, e de distribuição global, puderam ser formados, dando origem a registros sedimentares denominados Eventos Anóxicos Oceânicos (OAEs) (SCHLANGER; JENKYNS, 1976).

Os OAEs registraram mudanças profundas no estado oceânico global e representaram grandes perturbações no ciclo global do carbono (PHELPS et al., 2015). Apesar do mecanismo inicial para desencadear estes eventos não ser completamente compreendido, estudos sugerem que os EOAs resultaram de um aumento abrupto da temperatura, induzido pelo rápido influxo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera de fontes vulcanogênicas e/ou metanogênicas. Assim, o aquecimento global

acompanhado por um ciclo hidrológico acelerado, intensificaria o intemperismo continental, a descarga de nutrientes nos oceanos e lagos, a intensificação da ressurgência, aumentando, por fim, a produtividade primária orgânica na água e a estagnação de águas profundas, o que aumenta a demanda de oxigênio na coluna de água, bem como das taxas de deposição de carbono marinho e lacustre preservados em sedimentos ricos em carbono orgânico, conhecidos informalmente como xistos pretos (ERBACHER; THUROW, 1997; ERBACHER et al., 2001; JENKYNS, 2010; PHELPS et al., 2015).

Essas perturbações são observadas através do registro estratigráfico pela ocorrência anômala de unidades de xisto preto rico em carbono orgânico, depositadas sob condições mal oxigenadas evoluindo para anóxicas e finalmente euxínicas (isto é, sulfídicas) e que ocorreram de forma generalizada, sugerindo que OEAs não eram estritamente controlados pela geometria da bacia local, mas eram um produto de eventos anóxicos oceânicos síncronos a nível global (SCHLANGER; JENKYNS, 1976; ERBACHER; THUROW, 1997; JENKYNS, 1980, ARTHUR; SAGEMAN, 1994; JENKYNS, 2010).

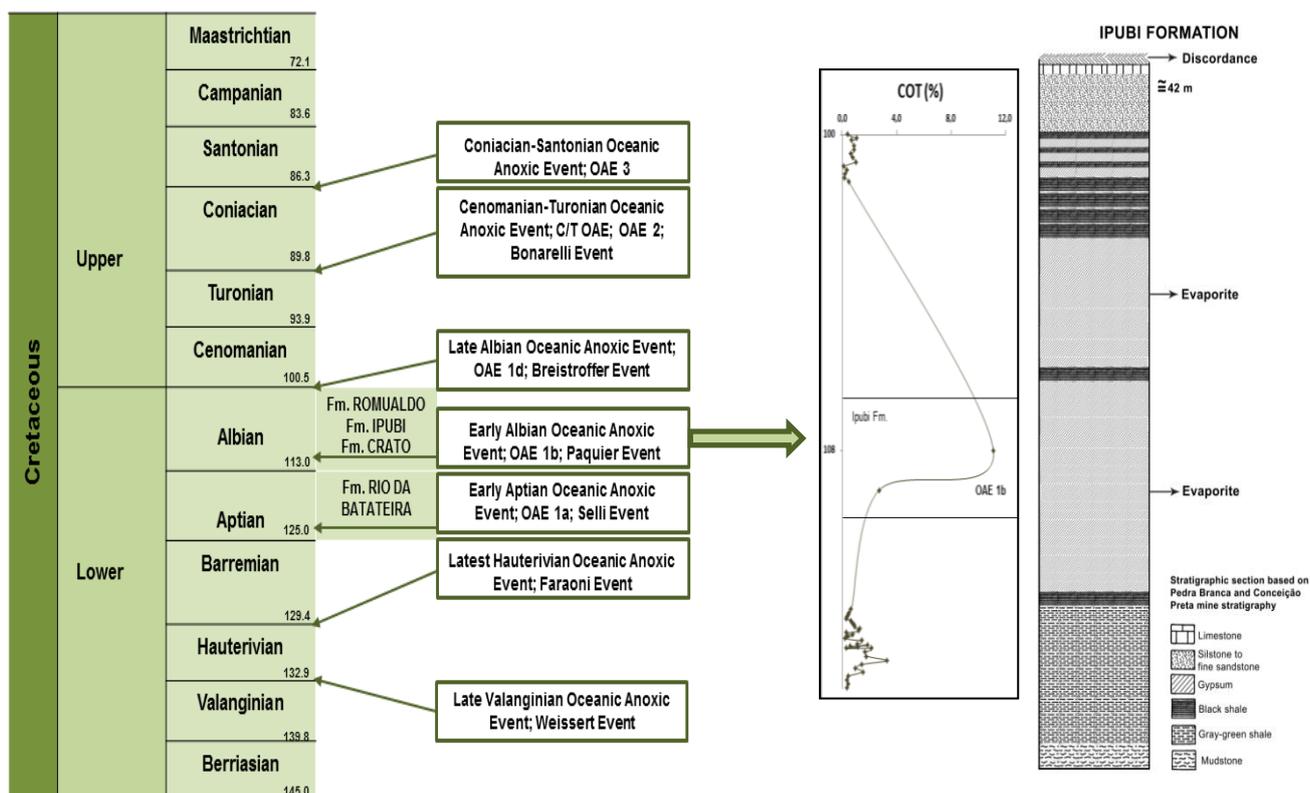
Segundo Heimhofer et al. (2008), a Bacia do Araripe apresenta evidências moleculares que indicam a acumulação de xisto preto relacionada a flutuações de curto prazo de uma coluna de água com condições euxínicas para uma de água oxigenada que se projetaram para a zona fótica, sendo esse movimento frequente, mas não persistente. Associados a esses eventos destaca-se à inundação coincidente de várias plataformas de carbonato, a diminuição na abundância de fósseis e inúmeros eventos de extinção, sendo possível inferir que as consequências dos EOA repercutiram no ecossistema marinho e foram catastróficas para várias comunidades biológicas (ERBACHER et al., 2001; PHELPS et al., 2015).

Numerosos eventos de extinção aparecem bem associados à maioria dos OAEs durante o Cretáceo, incluindo o início do Toarciano (evento Posidonienschiefer, T-OAE, ~183 Ma), início do Aptiano (evento Selli, OAE 1a, ~120 Ma), início do Albiano (evento Paquier, OAE 1b, ~111 Ma), final do Albiano (OAE c, OAE 1d) e Cenomaniano-Turoniano (evento de Bonarelli, C/T OAE, OAE 2, ~93 Ma) (ERBACHER; THUROW, 1997; JENKYNS, 2010). A característica desses eventos que se estendeu através dos andares Aptiano e Albiano do Cretáceo sendo observada dentro do intervalo de tempo investigado através dos afloramentos

horizontais de folhelhos pirobetuminosos que interrompem as camadas de evaporitos na Formação Ipubi, no andar Albiano na Bacia do Araripe (Figura 12).

A transgressão durante a sequência composta do início do Aptiano (124-119 Ma) e os efeitos da OAE 1a aparecem relacionadas ao vulcanismo submarino no Planalto de Ontong-Java que coincidiu com um aumento eustático no Aptiano Inferior sendo observado em registros estratigráficos globais. Imediatamente após o EOA 1a, o segundo evento de submersão da plataforma e o início da deposição de xisto começaram com o Evento Fallot e continuaram durante o evento Paquier do conjunto OAE 1b. O evento de Fallot e o conjunto OAE 1b foram precedidos por tendências negativas de longo prazo para  $\delta^{13}\text{C}$  em vários segmentos. Semelhante ao ocorrido no OAE 1a, o aumento eustático na sequência composta Aptiana tardia (119-110 Ma) e os valores  $^{13}\text{C}$  negativos foram coincidentes com o grande vulcanismo de província ígnea na Bacia Nauru-Mariana e no Planalto de Kerguelen (WEISSERT; ERBA, 2004; PHELPS et al., 2014; 2015).

**Figura 12.** Relação OAE 1b com a Formação Ipubi da Bacia do Araripe e o conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos coeval ao pico de concentração de Hg verificado neste estrato.



Fonte: COHEN et al. (2018); CEARÁ STATE GOVERNMENT (2012) e JENKYNs (2010) (Adaptado).

Heimhofer et al. (2008) destacam que a deposição dos folhelho pirobetuminoso da Bacia do Araripe foi relacionada a um aumento global do nível do mar eustático. Os autores propuseram três cenários diferentes para explicar o acúmulo de carbono orgânico intensificado na Bacia do Araripe, (1) erosão costeira como resposta direta ao aumento do nível do mar e lixiviação de nutrientes durante um evento transgressivo, levando ao aumento da fertilização das águas superficiais e ao aumento da produtividade nas águas bacia; (2) um padrão circulatório associado à estratificação termohalina, onde a produtividade aumentada teria sido desencadeada por elevados fluxos de nutrientes ribeirinhos e, em combinação com a estratificação da água de superfície controlada por salinidade e mistura vertical limitada, resultando em condições de deficiência de oxigênio dentro da coluna de água e no fundo do mar; (3) intrusão de águas anóxicas (ou pelo menos deficiente em oxigênio) do Oceano Atlântico em evolução para o sistema de riftes do nordeste brasileiro durante um grande evento transgressivo durante uma OAE no Albiano-inicial, caracterizando um episódio generalizado e duradouro de formação de xisto preto (EOA 1b e eventos associados).

A Formação Crato que precede a Formação Ipubi no perfil estratigráfico da Bacia do Araripe, caracterizada por sequências carbonáticas espessas (ARAI et al., 2004), pode ter sua sedimentação interrompida como fenômeno antecedente do EOA 1b que pode ter influenciado a Formação Ipubi. Em estudo de Phelps et al. (2015) foi destacado que em quatro ocasiões distintas, a elevação do nível do mar eustático de baixa amplitude e as perturbações ambientais que envolveram os eventos anóxicos oceânicos 1a, 1b, 1d e 2 interromperam a deposição de carbonatos na Plataforma Comanche (norte do Golfo do México), tendo ocorrido a deposição de xisto acompanhado ou de forma imediata a cada episódio de inundação na plataforma. Sendo apontado que mecanismos causais das EOA e eventos de inundação de plataforma quando associados, geralmente são uma consequência do aumento do vulcanismo submarino em grandes províncias ígneas (LARSON; ERBA, 1999, WEISSERT; ERBA, 2004).

A Formação Ipubi sobreposta a Formação Crato, representada por uma seção predominantemente evaporítica (ARAI et al., 2004) com folhelhos pirobetuminosos características de um ambiente anóxico, com excursão negativa no perfil  $\delta^{13}\text{C}$  e com elevado valor TOC (%), condição resultante de um pulso transgressivo oceânico que

cobriu grandes áreas no período de formação de seus domínios, podendo indicar que, possivelmente, o ambiente foi influenciado pelos OAEs, mais precisamente OAE 1b.

A Formação Crato tem sido considerada como uma unidade deposicional lacustre salina com eventual inserção de águas doces (BRUNO; HESSEL, 2006). Já, a Formação Romualdo, através das suas concreções calcárias oferecem informações importantes que evidenciam a existência de uma biota rica nesta unidade, incluindo fragmentos de dinossauros, pterossauros, crocodilomorfos, moluscos, ostracodes, foraminíferas, vegetais e algas, mas os fósseis predominantemente encontrados são de peixes, que dependendo da espécie, variam de marinhos, não marinhos a peixes que teriam vivido em estuários e lagunas litorâneas (BRUNO; HESSEL, 2006; SARAIVA, 2008; SARAIVA et al., 2007).

Uma síntese dos principais registros fossilíferos encontrados nas formações estudadas da Bacia do Araripe são apresentados no Quadro 1.

**Quadro 1** - Síntese dos registros fossilíferos encontrados nas formações estudadas da Bacia do Araripe.

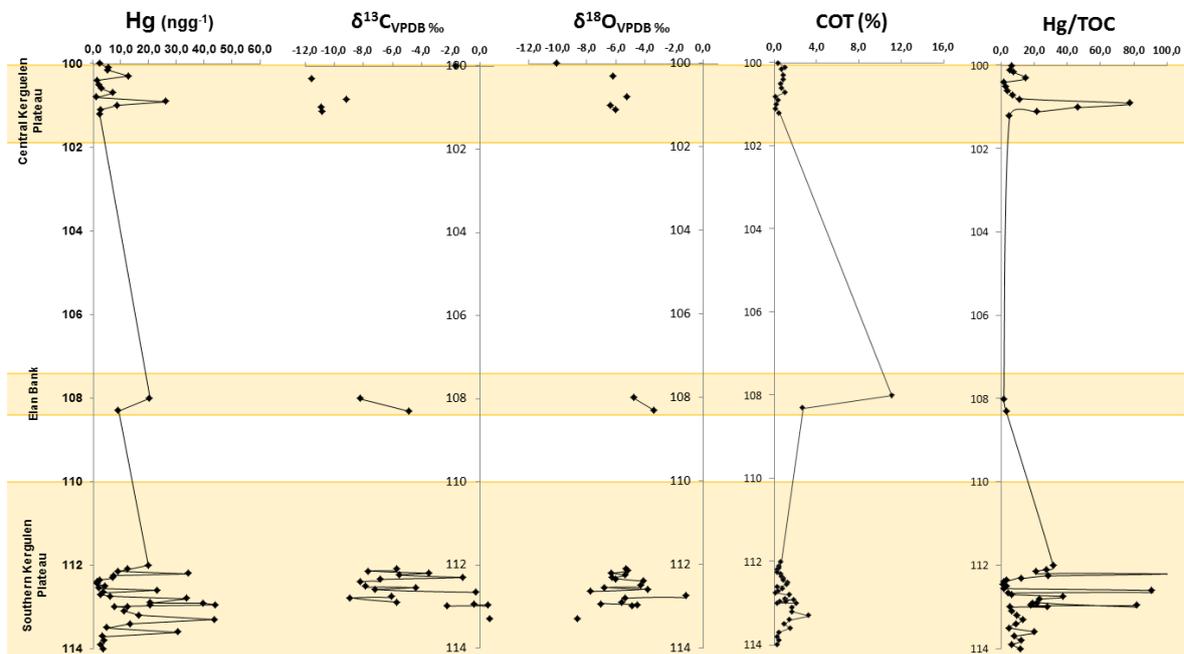
Idade	Formação	Fóssil
100	Romualdo	Pterossauros – répteis voadores (21 espécies de diferentes tamanhos e formas, com grande crista na cabeça ou na mandíbula), dinossauros, quelônios, plantas, crocodilídeo, ostracodes e outros crustáceos (exemplo, camarões), coprólitos e restos de plantas
109	Ipubi	Ostracodes, conchostráceos, moluscos restos de vegetais e estromatólitos
112	Crato	Invertebrados (crustáceos, conchostráceos, insetos, aranhas, caranguejos e escorpiões); vertebrados (peixes, anuros, pterossauros, quelônios, crocodilanos e aves) e plantas (algas, samambaias, gimnospermas e angiospermas)
113	Rio da Batateira	Conchas fósseis de microcrustáceos (ostracodes), palinomorfos, fragmentos de plantas e pequenos peixes

Fonte: CEARÁ STATE GOVERNMENT, 2012; ARAI et al., 2004

Os vetores responsáveis pelas alterações ambientais ocorridas no estágio Aptiano-Albiano que levaram à extinção de espécies na Bacia do Araripe são sugeridos pelas estratigrafias do Hg e dos isótopos de C e O. Dentre os possíveis

vetores, destaca-se o vulcanismo, que tem sido sugerido como um dos principais causadores de intensas crises biológicas (BENIGNO et al., 2018). A Fig. 13 apresenta o perfil estratigráfico do Hg ( $\text{ngg}^{-1}$ ),  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , TOC (%) e Hg/TOC, relacionando ao período de atividade da LIP Kerguelen que possivelmente pode ter influenciado a ocorrência de perturbações biológicas na Bacia do Araripe. Os picos de Hg observados na Formação Crato e na Formação Romulado mostram independência das variações de TOC, sugerindo fortemente a influência direta do vulcanismo sobre a bacia, ressaltando-o como provável principal vetor das respectivas crises biológicas. Estão, de modo geral, associados à anomalias nos isótopos de C e O.

**Figura 13.** Picos de Hg e anomalias nos isótopos de C e O em consonância com diferentes períodos de atividade da LIP Kerguelen.



Legenda. Trechos em amarelo relacionados ao período de atividade vulcânica da LIP Kerguelen, segundo COFFIN et al., 2002.

Fonte: Autores

A biosfera como um todo é mais sensível a mudanças nas concentrações atmosféricas de  $\text{CO}_2$  (FOLLMIM, 1994). Sabe-se que fortes excursões negativas de  $\delta^{13}\text{C}$  em carbonatos marinhos geralmente aparecem relacionadas a períodos de extinções em massa (KUMP, 1991), o que implica que as crises bióticas estão associadas a mudanças no ciclo global do carbono (PÁLFY et al., 2001).

Keller (2008) complementa e argumenta relacionando as crises bióticas aos eventos anóxicos oceânicos generalizados acompanhados de mudanças no nível do mar e de mudanças climáticas, como ocorridas no Aptiano-Albiano, levando a altas

condições de estresse biótico em grande parte devido a altos níveis de nutrientes associados ao aquecimento, aumento da intempérie e LIPs. Apesar dos mares expansivos terem proporcionado novos habitats para a vida marinha e terrestre de águas rasas, levando à diversificação, elas podem ser consideradas uma influência potencialmente crítica sobre as extinções. Pois, as regressões rápidas podem diminuir seriamente o espaço do ecossistema marinho, levando à extinção marinha. Sendo importante considerar a regressão como um fator importante em várias extinções Fanerozóicas (KIDDER; WORSLEY, 2010).

Sial et al. (2016) argumentam também que as taxas de emissão de Hg podem ser significativamente aumentadas em períodos de grande atividade vulcânica quando o controle do suporte marinho em Hg pode ser superado e, assim, gerando picos de Hg em sedimentos. Nesse contexto, as anomalias de Hg podem servir como proxy para períodos de extensas atividades vulcânicas quando LIPs, por exemplo. O fluxo de Hg para o compartimento sedimentar que acompanha grandes quantidades de enxofre magmático e outros metais tóxicos liberados por LIPs podem fornecer links ainda inexistentes entre os registros terrestres e marinhos das extinções de biota. O Hg na forma de vapor pode ser facilmente absorvido, entrando na corrente sanguínea e difunde-se a todos os tecidos do corpo. Sua alta mobilidade se deve ao fato de ser um gás monoatômico, altamente difusível e lipossolúvel, ocasionando diversos efeitos incluindo a morte (GOYER; CLARKSON, 1996).

## **6. Conclusões**

No presente estudo verificamos a existência de elevados teores de Hg em algumas das amostras analisadas não associadas a um aumento na deposição de TOC. Esse resultado permitiu inferir que o vulcanismo possivelmente influenciou em mudanças nas condições oceânicas e climáticas que levaram, pelo menos em parte, a mortandade de fauna e flora na Bacia do Araripe, particularmente na Formação Romulado e Fm Crato. Apesar das datações ainda serem uma limitação, observou-se que o período de atividade do vulcanismo da LIP Kerguelen teria ocorrido em idade correlata às formações mencionadas. A incursão positiva do Hg sugere fortemente uma ação direta do vulcanismo, como relatado para outros anadares durante o Cretáceo. Na formação Ipubi, entretanto, o impacto do vulcanismo deve ter

afetado de forma indireta, resultado em alterações ambientais crônicas e/ou cumulativas, sugerida pela forte relação entre o Hg e o TOC. É possível, portanto, correlacionar a contribuição do vulcanismo de Kerguelen, ao stress paleoambiental na Bacia do Araripe, que teriam ocasionado perturbações ambientais e de forma direta e indireta resultando em crises biológicas denunciadas pelo registro fóssil.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.

ANTONIETTO, L. S. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo inferior, Aptiano superior), Bacia do Araripe, NE-Brasil: taxonomia, distribuição estratigráfica e paleoecologia. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ARAI, M.; CARVALHO, I. de S.; CASSAB, R. de C.T. Bacias sedimentares brasileiras. Bacia do Araripe. **Fundação Paleontológica Phoenix**, ano 6, n. 72, p. 1-6, 2004.

ARTHUR, M.A.; SAGEMAN, B.B. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 22, p. 499-551, 1994.

ASSINE M.L. Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 22, n.3, p. 289-300, 1992.

ASSINE, M.L. Bacia do Araripe. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, p. 371-389, 2007.

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

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

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

BARBOSA, J.A.; HESSEL, M.H.; NEUMANN, V.H. Bivalves da Formação Crato, Bacia do Araripe. **Paleontologia em Destaque**, ano 20, n. 49, p. 41-42, 2004.

BATISTA, M.E.P.B. Paleoflora da bacia do Araripe (Aptiano/Albiano): Novas perspectivas sobre a taxonomia e paleoecologia de coníferas. **Tese** (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais), Universidade Federal do Ceará, 2019.

BENIGNO, A.P.A.; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D. Estratigrafia de Hg como Traçador de Vulcanismo e Crises Biológicas na Transição Cretáceo-Paleogeno. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 655-671, 2018.

BENOIT, J.M.; MASON, R.P.; GILMOUR, C.C.; AIKEN, G.R. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 4445-4451, 2001.

BIEMANN, E.P.G.E. Angiospermas eocretáceas do membro Crato (Formação Santana, Bacia do Araripe, NE do Brasil): Revisão taxonômica de *welwitschiophyllum brasiliense dilcher*, Bernardes-de-Oliveira, Pons et Lott, 2005. Dissertação (Mestrado em Análise Geoambiental) - Univerdidade Guarulhos, São Paulo, Guarulhos, 2012.

BOBCO, F.E.R.; GOLDBERG, K.; BARDOLA, T.P. Modelo deposicional do Membro Ipubi (Bacia do Araripe, nordeste do Brasil) a partir da caracterização faciológica, petrográfica e isotópica dos evaporitos. **Pesquisas em Geociências**, v. 44, n. 3, p. 431-451, 2017.

BOND, D.P.G.; GRASBY, S.E. Editorial: Mass Extinction causality. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 478, p. 1-2, 2017.

BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.B. Large igneous provinces and mass extinctions: An update. In: KELLER, G., KERR, A.C. (Org.). *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects*. **Geological Society of America Special Paper** 505, p. 29-55, 2014.

BORDOLA, T.P. Caracterização paleoambiental dos carbonatos microbiais do mebro Crato, formação Santana, Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BORISOVA, A.Y.; FAURE, F.; DELOULE, E.; GRÉGOIRE, M.; BÉJINA, F.; PARSEVAL, P.; DEVIDAL, J.-L. Lead isotope signatures of Kerguelen plume-derived olivine-hosted melt inclusions: Constraints on the ocean island basalt petrogenesis. **Lithos**, v. 198-199, p. 153-171, 2014.

BRALOWER, T.J.; ARTHUR, M. A.; LECKIE, R. M.; SLITER, W.V.; D. ALLARD, D.J.; SCHLANGER, S.O. Timing and Paleoceanography of Oceanic Dysoxia/Anoxia in the Late Barremian to Early Aptian (Early Cretaceous). **Palaios**, v. 9, n. 4, p. 335-369, 1994.

BRALOWER, T.J.; COBABE, E.; CLEMENT, B.; SLITER, W.V.; OSBURN, C.L.; LONGORIA, J. The record of global change in mid-Cretaceous (Barremian-Albian) sections from the Sierra Madre, northeastern Mexico. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 29, n. 4, p. 418-437, October 1999.

BRUNO, A.P.S.; HESSEL, M.H. Registros paleontológicos do Cretáceo marinho na Bacia do Araripe. **Estudos Geológicos**, v. 16, n. 1. p. 30-49, 2006.

COIMBRA, J.C.; ARAI, M.; CARREÑO, A.L. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe basin, northeastern Brazil. **Geobios**, v. 35, p. 687-698, 2002.

CAMACHO, C.R.; OLIVEIRA E SOUSA, F.R.F.R. O arcabouço estrutural da Bacia Sedimentar do Araripe, Província Borborema, baseado em dados aeromagnetométricos. **Revista do Instituto de Geociências - USP**. Série científica, v. 17, n. 3, p. 114-161, 2017

CARMO, D.A.; RAFAEL, R.M.L.; VILHENA, R.M.; TOMASSI, H.Z. Redescritção de *Theriosynoecum silvai* e *Darwinula martinsi*, membro Crato (Formação Santana), Cretáceo inferior, Bacia do Araripe, NE, Brasil. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 7, n. 2, p. 151-158, 2004.

CASTRO, D.L.; CASTELO BRANCO, R.M.G. Caracterização da arquitetura interna das bacias do vale do cariri (NE do Brasil) com base em modelagem gravimétrica 3-D. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 17, p. 129-144, 1999.

CASTRO, J.C.; VALENÇA, L.M.M.; NEUMANN, V.H. Ciclos e sequências deposicionais das formações Rio da Batateira e Santana (andar Alagoas), Bacia do Araripe, Brasil. **Geociências**, v. 25, n. 3, p. 289-296, 2006.

CATTO, B. Laminitoa microbiais no membro Crato (Neoptiano), Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2015.

CAVALCANTE, D.P. Geoquímica isotópica (Sm/Nd em rocha total) das formações da fase pré-rifte da Bacia do Araripe (CE): Análise de proveniência. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

CEARÁ STATE GOVERNMENT. Araripe: Geopark stories of a land, a culture and an environment/State Government Ceará/ Department of Municipalities/Ceará Cities Project - Cariri Central - Crato, 2012. 167p.

CHAGAS, D.B. Litoestratigrafia da Bacia do Araripe: Reavaliação e proposta para revisão. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

CHAGAS, D.B. Análise faciológica frente ao controle paleoambiental baseado na palinologia do intervalo Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe (sub-bacias Cariri e

Ferreira Nova), NE do Brasil. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

CHARBONNIER, G.; MORALES, C.; DUCHAMP-ALPHONSE, S.; WESTERMANN, S.; ADATTE, T.; FÖLLMI, K.B. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. **Scientific Reports** **7**, 40808, 2017.

COFFIN, M.F.; DUNCAN, R.A.; ELDHOLM, O.; FITTON, J.G.; FREY, F.A.; LARSEN, H.C.; MAHONEY, J.J.; SAUNDERS, A.D.; SCHLICH, R. WALLACE, P.J. Large igneous provinces and scientific ocean drilling. **Oceanography**, v. 19, n. 4, 2006.

COFFIN, M.F.; ELDHOLM, O. Large igneous provinces. In: SELLEY, R.C.; COCKS, R.; PLIMER, I.R. (Orgs.) **Encyclopedia of Geology**: Oxford, Elsevier, p. 315-323. 2005.

COFFIN, M.F.; ELDHOLM, O. Large igneous provinces: crustal structure, dimensions, and external consequences. **Reviews of Geophysics**, v.32, n. 1, p. 1-36, 1994.

COFFIN, M.F.; PRINGLE, M.S.; DUCAN, R.A.; GLADCZENKO, T.P.; STOREY, M.; MÜLLER, R.D.; GAHAGAN, L.A. Kerguelen Hotspot Magma Output since 130 Ma. **Journal of Petrology**, v. 43, p. 1121-1137, 2002.

COHEN, K.M., FINNEY, S.C., GIBBARD, P.L.; FAN, J.-X. (2013; updated). International Commission on Stratigraphy, 2018. The ICS International **Chronostratigraphic Chart**. Episodes 36: 199-204. Disponível em: [<http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2018-07.pdf>]. Acessado em 05/11/2018.

COSTA, A.B.S.; CÓRDOBA, V.C.; SÁ, E.F.J.; SCHERER, C.M.S. Diagênese dos arenitos da tecnosequência rifte na Bacia do Araripe, NE do Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, p. 457-470, 2014.

COURTILLOT, V.E.; RENNE, P.R. On the ages of flood basalt events. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 335, p. 113-140, 2003.

CUSTÓDIO, M.A. Arquitetura estratigráfica da formação Romualdo, pós-rifte da Bacia do Araripe, Brasil. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2017.

DENTZIEN-DIAS, P.C., FIGUEIREDO, A.E.Q. de, PINHEIRO, F.L.; SCHULTZ, C.L. Primeira evidência icnológica de um tetrápode natante no Membro Crato (Cretáceo Inferior), Formação Santana (Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil). **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 13, p. 257-260, 2010.

ERBA, E. Nannofossils and superplumes: The early Aptian "nannoconid crisis". **Paleoceanography**, v. 9, n. 3, p. 483-501, 1994.

ERBACHER, J.; HUBER, B.; NORRIS, R.D.; MARKEY, M.J. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period. **Nature**, v. 409, p. 325–327, 2001.

ERBACHER, J.; THUROW, J. Influence of oceanic anoxic events on the evolution of mid-Cretaceous radiolaria in the North Atlantic and western Tethys. **Marine Micropaleontology**, v.30, p. 139-158, 1997.

FABIN, C.E.; CORREIA FILHO, O.J.; ALENCAR, M.L.; BARBOSA, J.A.; MIRANDA, T.S.; NEUMANN, V.H.; GOMES, I.F.; SANTANA, F.R. Stratigraphic Relations of the Ipubi Formation: Siliciclastic-Evaporitic Succession of the Araripe Basin. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 90, p. 2049-2071, 2018.

FAMBRINI, G.L.; LEMOS, D.R.; TESSER Jr., S.; ARAÚJO, J.T.; SILVA-FILHO, W.F.; SOUZA, B.Y.C.; NEUMANN, V.H.M. Estratigrafia, Arquitetura Depositional e Faciologia da Formação Missão Velha (Neojurássico-Eocretáceo) na Área-Tipo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: Exemplo de Sedimentação de Estágio de Início de Rifte a Clímax de Rifte. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v. 11, p. 55-87, 2011.

FAMBRINI, G.L.; NEUMANN, V.H.M.L.; BARROS, C.L.; SILVA, S.M.O.A.; GALM, P.C.; MENEZES FILHO, J.A.B. Análise estratigráfica da Formação Brejo Santo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: implicações paleogeográficas. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 13, p. 3-28, 2013.

FARA, E.; SARAIVA, A.A.F.; CAMPOS, D.A.; MOREIRA, J.K.R.; SIEBRA, D.C.; KELLNER, A.W.A. Controlled excavations in the Romualdo Member of the Santana Formation (Early Cretaceous, Araripe Basin, northeastern Brazil): stratigraphic, palaeoenvironmental and palaeoecological implications. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 218, p. 145-160, 2005.

FÖLLMI, K.B.; WEISSERT, H.; BISPING, M.; FUNK, H. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. **Geological Society of America Bulletin**, v. 106, p. 729-746, 1994.

FONT, E.; ADATTE, T.; ANDRADE, M.; KELLER, G.; BITCHONG, A.M.; CARVALLO, C.; FERREIRA, J.; DIOGO, Z.; MIRÃO, J. Deccan volcanism induced high-stress environment during the Cretaceous–Paleogene transition at Zumaia, Spain: Evidence from magnetic, mineralogical and biostratigraphic records. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 484, 53-66, 2018.

FONT, E.; ADATTE, T.; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; KELLER, G.; PUNEKAR, J. Mercury anomaly, Deccan Volcanism and the end-Cretaceous Mass Extinction. **Geology**, v. 44, p. 171-174, 2016.

FREY, F. A.; WEIS, D.; BORISOVA, A. YU.; XU, G. Involvement of continental crust in the formation of the Cretaceous Kerguelen Plateau: new perspectives from ODP Leg 120 Sites. **Journal of Petrology**, v. 43, p. 1207-1239, 2002.

GEHRKE, G.E.; BLUM, J.D.; MEYERS, P.A. The geochemical behaviour and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 73, 1651-1665, 2009.

GOYER, R. A; CLARKSON, T. W. Toxic Effects of Metals. Casarett and Doull's Toxicology. **The Basic Science of Poison**, v. 23, p. 811-867, 1996.

GRASBY, S.E.; SANEI, H.; BEAUCHAMP, B.; CHEN, Z. Mercury deposition through the Permo-Triassic biotic crisis. **Chemical Geology**, v. 351, p. 209-216, 2013.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.; TALAVERA, C.; GALLOWAY, J.M.; PIEPJOHN, K.; REINHARDT, L.; BLOMEIER, D. Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction. **Geological Society of America Bulletin**, v. 127, 1331-1347, 2015.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.B.; SANEI, H. Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crisis, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction) in NW Pangea. **Geological Magazine**, v.153, p. 285-297, 2016.

HAN, S.; GILL, G.A.; LEHMAN, R.D.; CHOE, K.-Y. Complexation of mercury by dissolved organic matter in surface waters of Galveston Bay, Texas. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 156-166, 2006.

HAQ, B.U. Cretaceous eustasy revisited. **Global and planetary change**, v. 113, p. 44-58, 2014.

HARTMANN, L.A. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o recente. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas - UFSM, v. 36, p. 173-182, 2014.

HEIMHOFER, U.; HESSELBO, S.P.; PANCOST, R.D.; MARTILL, D.M.; HOCHULI, P.A.; GUZZO, J.V.P. Evidence for photic-zone euxinia in the Early Albian Santana Formation (Araripe Basin, NE Brazil). **Terra Nova**, v. 20, n. 5, p. 347-354, 2008.

INGLE, S., WEIS, D., SCOATES, J. S.; FREY, F. A.. Relationship between the early Kerguelen plume and continental flood basalts of the paleo-Eastern Gondwanan margins. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 197, p. 35-50, 2002.

JENKYN, H.C. Geochemistry of oceanic anoxic events. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 11, n. 3, 2010.

JENKYN, H.C.. Cretaceous anoxic events; from continents to oceans. **Journal of the Geological Society of London**, v. 137, p. 171-188, 1980.

JERRAM, D. Introdução à vulcanologia. São Paulo: Oficina de textos, 2008.

KEAREY P., KLEPEIS K.A., VINE F.J. Global Tectonics. 3ª ed. Bookman, 2014, 481p.

KELLER, G. Cretaceous climate, volcanism, impacts and biotic effects. **Cretaceous Research**, v. 29, p. 754-771, 2008.

KELLER, G., ADATTE, T., GARDIN, S., BARTOLINI, A., BAJPAI, S. Main Deccan volcanism phase ends near the K-T boundary: evidence from the Krishna-Godavari Basin, SE India. **Earth and Planet Science Letters**, v. 268, p. 293-311, 2008.

KELLNER, A. W. A. Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE. Um dos mais importantes depósitos fossilíferos do Cretáceo brasileiro. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.C.; QUEIROZ, E. T.; WINGE, M.; BERBERT-BRON, M. (Org.). **Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil**. 1ª ed. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 1, p. 121-130, 2002.

KIDDER, D.L.; WORSLEY, T.R. Phanerozoic Large Igneous Provinces (LIPs), HEAT (Haline Euxinic Acidic Thermal Transgression) episodes, and mass extinctions. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 295, p. 162-191, 2010.

KUMP, L.R. Interpreting carbon-isotope excursions: Strangelove oceans. **Geology** v. 19, n. 4, p. 299-302, 1991.

LACERDA, L.D. Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. In: KJERFVE B. (Org.). **Coastal Lagoons Processes**: Elsevier Oceanographic Series, 60, p. 197-217, 1994.

LARSON, R.L. Latest pulse of Earth: evidence for a mid-Cretaceous superplume. **Geology**, v.19. p. 547-550, 1991.

LARSON, R.L.; ERBA, E. Onset of the Mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. **Paleoceanography**, v.14, n. 6, p. 663-678, 1999.

LIMA M.R.; PERINOTTO, J.A.J. Palinologia de sedimentos da parte superior da Formação Missão Velha, Bacia do Araripe. **Geociências**, v. 3, p. 67-76, 1984.

LIMA, F.J. Evolução geomorfológica e reconstrução paleoambiental do setor subúmido do planalto sedimentar do Araripe: um estudo a partir dos depósitos colúviais localizados nos municípios de Crato e Barbalha - Ceará. Tese (Doutorado em Geografia), Universidade Federal do Pernambuco, 2015.

LITTLER, K.; ROBINSON, S.A.; BOWN, P.R.; NEDERBRAGT, A.J.; PANCOST, R.D. High sea-surface temperatures during the Early Cretaceous Epoch. **Nature Geoscience**, v. 4, p. 169-172, 2011.

MACHADO, F.B. Petrologia e caracterização geoquímica das fontes mantélicas da região noroeste da província magmática do Paraná. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Estadual Paulista, 2009.

MARTILL, D.; BECHLY, G.; LOVERIDGE, R. The Crato Fossil beds of Brazil: Window into an ancient world. Cambridge: Cambridge University Press. 2007.

MARTILL, D.M. Fossil of the Santana and Crato Formations, Brazil. London, Palaeontological Association Field Guides to Fossils, 5. 1993, 159p.

MARZOLI, A.; RENNE, P.R.; PICCIRILLO, E.M.; ERNESTO, M.; BELLINI, G.; DE MIN, A. Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. **Science**, v. 284, p. 616-618, 1999.

MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. Matéria orgânica do solo: métodos de análises. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005, 107 p.

MILLER, K.G.; KOMINZ, M.A.; BROWNING, J.V.; WRIGHT, J.D.; MOUNTAIN, G.S.; KATZ, M.E.; SUGARMAN, P.J.; CRAMER, B.S.; CHRISTIE-BLICK, N.; PEKAR, S.F. The phanerozoic record of global sea-level change. **Science**, v. 310, p. 1293-1298, 2005.

MOCHIUTTI, N. F.; GILSON BURIGO GUIMARÃES, G. B.; MOREIRA, J. C.; LIMA, F. F. e FREITAS, F. I. Os Valores da Geodiversidade: Geossítios do Geopark Araripe/CE. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 35, p. 173-189, 2012.

MÜLLER, R.D.; SDROLIAS, M.; GAINA, C.; STEINBERGER, B.; HEINE, C. Long-term sea-level fluctuations driven by ocean basin dynamics. **Science**, v. 319, p. 1357- 1362, 2008.

NASCIMENTO-SILVA, M.V.; SIAL, A.N.; BARBOSA, J.A.; FERREIRA, V.P.; NEUMANN, V.H.; LACERDA, L.D. Carbon isotopes, rare-earth elements and mercury geochemistry across the K–T transition of the Paraíba Basin, northeastern Brazil. **Geological Society**, v. 382, p. 85-104, 2013.

NASCIMENTO-SILVA, M.V.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P.; NEUMANN, V.H.; BARBOSA, J.A.; PIMENTEL, M.M.; LACERDA, L.D. Cretaceous-Paleogene transition at the Paraíba Basin, Northeastern, Brazil: carbon-isotope and mercury subsurface stratigraphies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, p. 379 -392, 2011.

NEUMANN, V. H.; GALE, J.; REED, R.M.; BARBOSA, J.A. Padrão de fraturamento nos calcários laminados aptianos da região de nova olinda-santana do cariri, Bacia do Araripe: uma aplicação da técnica de escalas. **Estudos Geológicos**, v. 18, p. 101-116, 2008.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. A new stratigraphic proposal to the post rift tectonosequence of the Araripe basin, Northeast Brazil. In: Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 1999, Rio Claro. **Anais**, 1999, p. 279-285.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. Significance and genetic interpretation of the sequential organization of the aptianalbion lacustrine system of the Araripe basin. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 4, 2000.

OLIEROOK, H.K.H.; JIANG, Q.; JOURDAN, F.; CHIARADIA, M. Greater Kerguelen large igneous province reveals no role for Kerguelen mantle plume in the continental

breakup of eastern Gondwana. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 511, p. 244-255, 2019.

PÁLFY, J.; DEMÉNY, A.; HAAS, J.; HETÉNYI, M.; ORCHARD, M.J. VETŐ, I. Carbon isotope anomaly and other geochemical changes at the Triassic-Jurassic boundary from a marine section in Hungary. **Geology**, v. 29; n. 11, p. 1047-1050, 2001.

PAULA FREITAS, A.B.L. Análise estratigráfica do intervalo siliciclástico Aptiano da Bacia do Araripe (Formação Rio da Batateira). Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PAULA FREITAS, A.B.L.; BORGHI, L. Estratigrafia de alta resolução do intervalo siliciclástico Aptiano da Bacia do Araripe. **Geociências**, v. 30, p. 529-543, 2011.

PERCIVAL, L.M.E.; RUHL, M.; HESSELBO, S.P.; JENKYN, H.C.; MATHER, T.A.; WHITESIDE, J.H. Mercury evidence for pulsed volcanism during the end-Triassic mass extinction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 114, p. 7929-7934, 2017.

PERCIVAL, L.M.E.; WITT, M.L.I.; MATHER, T.A.; HERMOSO, M.; JENKYN, H.C.; HESSELBO, S.P.; AL-SUWAIDI, A.H.; STORM, M.S.; XU, W.; RUHL, M. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 428, p. 267-280, 2015.

PHELPS, R.M., KERANS, C., LOUCKS, R.G., DA GAMA, R.O.B.P., JEREMIAH, J., HULL, D. Oceanographic and eustatic control of carbonate platform evolution and sequence stratigraphy on the Cretaceous (Valanginian-Campanian) passive margin, northern Gulf of Mexico. **Sedimentology**, v. 61, p. 461-496, 2014.

PHELPS, R.M.; KERANS, C.; DA-GAMA, R.O.B.P.; JEREMIAH, J.; HULL, D.; LOUCKS, R.G. Response and recovery of the Comanche carbonate platform surrounding multiple Cretaceous oceanic anoxic events, northern Gulf of Mexico. **Cretaceous Research**, v.54, p. 117-144, 2015.

PINHEIRO, A.P.; SARAIVA, A.A.F.; SANTANA, W. Shrimps from the Santana Group (Cretaceous: Albian): new species (Crustacea: Decapoda: Dendrobranchiata) and new record (Crustacea: Decapoda: Caridea). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, p. 663-670, 2014.

RODRIGUES, K.C. Caracterização petrográfica dos “carbonatos” laminados do membro Crato, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. Monografia (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ROJAS, F.E.M. Estratigrafia de sequencia do intervalo Aptiano ao Albiano na Bacia do Araripe, NE do Brasil. Dissertação (Mestrado em Geodinâmica e Geofísica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ROOS-BARRACLOUGH, F.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; GARCA-RODEJA, E.; SHOTYK, W. A 14,500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 202, p. 435-451, 2002.

SABATINO, N.; FERRARO, S.; COCCIONI, R.; BONSIGNORE, M.; DEL CORE, M.; TANCREDI, V.; SPROVIERI, M. Mercury anomalies in upper Aptian-lower Albian sediments from the Tethys realm. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 495, p. 163-170, 2018.

SANEI, H.; GRASSBY, S.E.; BEAUCHAMP, B. Latest Permian mercury anomalies. **Geology**, v. 40, p. 63-66, 2012.

SANTANA, W.; PINHEIRO, A.P.; SILVA, C.M.R.; SARAIVA, A.A. A new fossil caridean shrimp (Crustacea: Decapoda) from the Cretaceous (Albian) of the Romualdo Formation, Araripe Basin, northeastern Brazil. **Zootaxa**, v. 3620, p. 293-300, 2013.

SARAIVA, A.A.F. Caracterização paleoambiental e paleoceanográfico da Formação Romualdo: Bacia sedimentar do Araripe. Tese (Doutorado em Ciência) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SARAIVA, A.A.F. Fóssil de Camarão de 110 milhões de anos é encontrado no semiárido. *Jornal O Globo*, Crato, 17 de janeiro, 2013. Disponível em: [\[https://oglobo.globo.com/sociedade/ciencia/fossil-de-camarao-com-110-milhoes-de-anos-encontrado-no-semiarido-7319045\]](https://oglobo.globo.com/sociedade/ciencia/fossil-de-camarao-com-110-milhoes-de-anos-encontrado-no-semiarido-7319045). Acessado em 14.09.2018.

SARAIVA, A.A.F.; HESSEL, M.H.; GUERRA, N.C.; FARA, E. Concreções calcárias na formação Santana, Bacia do Araripe: Uma proposta de classificação. **Estudos Ecológicos**, v.17, p. 40-57, 2007.

SARAIVA, A.A.F.; LIMA, F.J.; BANTIM, R.A.M.; VILA NOVA, B. C.; SAYAO, J. M.; KELLNER, A. W. A. Sítio Baixa Grande? Nova localidade fossilífera para a formação Romualdo (Grupo Santana), Bacia do Araripe. *Caderno de Cultura e Ciência*, Universidade Regional do Cariri - URCA, v. 15, n.1, p. 03-18, 2016.

SAYÃO, J.M.; KELLNER, A.W.A. Novo esqueleto parcial de pterossauro (Pterodactyloidea, Tapejaridae) do Membro Crato (Aptiano), Formação Santana, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 16, p. 16- 40, 2006.

SCHLANGER, S.O.; JENKYNS, H.C. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. **Geologie en Mijnbouw**, v. 55, p. 179-184, 1976.

SHARP, Z. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall, 1ª ed., 2007, 360p.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L. D.; FREI, R.; TEWARI, V. C.; PANDIT, M. K.; GAUCHER, C.; FERREIRA, V.P.; CIRILLI, S.; PERALTA, S.; KORTE, C.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S. Mercury enrichment and Hg isotopes in

Cretaceous–Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts. **Cretaceous Research**, v. 66, p. 1-22, 2016.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L. D.; FREI, R.; HIGGINS, J.A.; TEWARI, V. C.; GAUCHER, C.; FERREIRA, V.P.; CIRILLI, S.; KORTE, C.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S.; RAMOS, D.S. Chemostratigraphy across the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) Boundary: Testing the impact and volcanism hypotheses. In: SIAL, A.N.; GAUCHER, C.; RAMKUMAR, M.; FERREIRA, V.P. (Org.). **Chemostratigraphy Across major chronological boundaries**, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., v. 1, 2018, p. 223-257.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L.D.; PERALTA, S.; GAUCHER, C.; FREI, R.; CIRILLI, S.; FERREIRA, V.P.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S.; BELMINO, I.K.C. High-resolution Hg chemostratigraphy: A contribution to the distinction of chemical fingerprints of the Deccan volcanism and Cretaceous-Paleogene Boundary impact event. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 414, p. 98-115, 2014.

SIAL, A.N.; GAUCHER, C.; SILVA FILHO, M.A DA; FERREIRA, V.P.; PIMENTEL, M.M; LACERDA, L.D; SILVA FILHO, E.V.; CEZARIO, W. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. **Precambrian Research**, v. 182, p. 351-372, 2010.

SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; FERREIRA, V.P.; FREI, R.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; GAUCHER, C.; WINDMÖLLER, C.C.; PEREIRA, N.S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous-Paleogene transition. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 387, p.153-164, 2013.

SILVA, C.R. Geodiversidade do Brasil: conhecer o passado, para entender o presente e prever o futuro. Rio de Janeiro: CPRM, 2008, 264p.

SILVEIRA, A.C.; VAREJÃO, F.G.; NEUMANN, V.H.; SIAL, A.N.; ASSINE, M.L.; FERREIRA, V.P.; FAMBRINI, G.L. Químioestratigrafia de carbono e oxigênio dos carbonatos lacustres aptianos da serra do Tonã, subbacia de Tucano Norte, NE do Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 24, n. 2, 2014.

UNESCO, 2017 - UNESCO Global Geoparks. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. Geoparque Mundial Araripe (Brasil). O Geoparque Mundial Araripe abriga um dos maiores depósitos de fósseis do Cretáceo Inferior no Brasil e no mundo. Disponível em [<http://www.unesco.org/new/pt/brasil/natural-sciences/environment/earth-sciences-and-geoparks/araripe-unesco-global-geopark/>]. Acesso em: 10 outubro 2017.

VALENÇA, L.M.M.; NEUMANN, V.H.; MABESSONE, J.M. An overview on Callovian-Cenomanian intracratonic basins of Northeast Brazil: Onshore stratigraphic record of the opening of the southern Atlantic. **Geologica Acta**, v. 1, n. 3, p. 261-275, 2003.

VAREJÃO, F.G.; WARREN, L.V.; PERINOTTO, J.A.J.; NEUMANN, V.H.; FREITAS, B.T.; ALMEIDA, R.P.; ASSINE, M.L. Upper Aptian mixed carbonate-siliciclastic

sequences from Tucano Basin, Northeastern Brazil: Implications for paleogeographic reconstructions following Gondwana break-up. **Cretaceous Research**, v. 67, 44-58, 2016.

VIANA, M.S.S.; NEUMANN, V.H.L. Membro Crato da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE: Riquíssimo registro de fauna e flora do Cretáceo. In: SCHOBENHAUS, C; CAMPOS, D.A; QUEIROZ, E.T; WINGE, M; BERBERT-BORN, M.L.C. (Org.). **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. 1ª ed. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 1, p. 113-120, 2002.

WEISSERT, H. C-isotope stratigraphy, a monitor of paleoenvironmental change: A case study from the early Cretaceous. **Surveys in Geophysics**, v. 10, p. 1-61. 1989.

WEISSERT, H.; ERBA, E. Volcanism, CO<sub>2</sub> and palaeoclimate: a Late Jurassic-Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. **Journal of the Geological Society**, v. 161, n. 4, p. 695-702, 2004.

WEISSERT, H.; LINI, A.; FÖLLMI, K.B.; KUHN, O. Correlation of Early Cretaceous carbon isotope stratigraphy and platform drowning events: A possible link? **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 137, n. 3, p. 189-203, 1998.

WILDNER, W.; ORLANDI FILHO, V.; GIFFONI, L.E. Excursão virtual aos aparados da serra - RS/SC. Aspectos geológicos e turísticos Cânions do Itaimbezinho e Fortaleza. Divisão de Geologia Básica - Salvador, BA. Porto Alegre: CPRM, 2004.

WILSON, P.A.; NORRIS, R.D. Warm tropical ocean surface and global anoxia during the mid-Cretaceous period. **Nature**, v. 412, p. 425-429, 2001.

YEOMANS, J.C; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.

ZÁLAN, P.V. Evolução fanerozóica das bacias sedimentares brasileiras. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO NEVES, B.B. (Org.). **Geologia do continente sul-americano - evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. 1ª ed. São Paulo: Beca Promoções Culturais Ltda 2004, 552-569.

## **5 CAPÍTULO 3**

**Indicadores geoquímicos de alterações paleoambientais na Bacia do Araripe,  
Nordeste do Brasil**

## **Indicadores geoquímicos de alterações paleoambientais na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil.**

### **Geochemical proxies of paleoenvironmental changes in the Araripe Basin, Northeastern Brazil**

BENIGNO, A.P.A.<sup>1</sup>; SARAIVA, A.A.F.<sup>2</sup>; SIAL, A.N.<sup>3</sup>; AGUIAR, J.E.<sup>4</sup>; LACERDA, L.D.<sup>1</sup>

1 - Instituto de Ciências do Mar (LBC-LABOMAR), Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, Fortaleza, 60.165-070, CE, Brasil.

2 - Departamento de Ciências Físicas e Biológicas, Universidade Regional do Cariri - URCA, Crato, CE, Brasil.

3 - Departamento de Geologia, NEG-LABISE Universidade Federal de Pernambuco, 50740-530, Recife, PE, Brasil.

4 - Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brasil.

#### **Resumo**

Elementos maiores (Al, Fe e Mn) e metais traço (Sr, Cu, Zn, Ni, Cu e Hg) e a distribuição da concentração de carbono orgânico em sedimentos do Aptiano-Albiano da Bacia do Araripe no NE do Brasil mostraram alterações significativas na produtividade primária, potencial redox e deposição atmosférica. Sendo sugerindo vetores regionais (intrusão salina) e remotos (vulcanismo) influenciando o meio ambiente da bacia. Anomalias ocorridas durante os eventos de transgressão marinha, também afetaram a produtividade primária e a acumulação de carbono orgânico em sedimentos. Mudanças no padrão de distribuição de metais ao longo da sequência sedimentar, independentes da variabilidade de carbono orgânico, implicam uma influência distal e uma possível associação com o vulcanismo associado a uma LIP (Grandes Províncias Ígnea), sugerida também pela distribuição de Hg na bacia em estudo. Algumas das mudanças nos indicadores geoquímicos estudados são concomitantes às crises biológicas gravadas na fauna fóssil local.

**Palavras-chave:** Metais. Carbono orgânico. Crise biológica. Vulcanismo.

#### **Abstract**

Major (Fe, Al and Mn) and trace metals (Sr, Cu, Zn, Ni, Cu and Hg) and organic carbon concentration distribution in Aptian-Albian sediments from the Araripe Basin in NE Brazil showed significant changes in redox potential, primary productivity and atmospheric deposition. suggesting regional (saline intrusion) and remote (volcanism) influences on the basin environment. Anomalies occurring during marine transgression events also affected primary destruction and organic carbon accumulation in sediments. Shifts from the general oxic conditions to sub-anoxia or anoxia, occurred during events of marine transgression, which also affected the primary productivity and organic carbon accumulation in sediments. Changes in trace metal distribution were independent of the organic carbon variability, implying a distal influence and a possible association with LIP (Large Igneous Provinces) volcanism, suggested by the Hg distribution. Some of the changes in the studied geochemical proxies are coeval to biological crises recorded in local fossil fauna.

**Keywords:** Metals. Organic carbon. Biological crisis. Volcanism.

## 1. Introdução

A dinâmica história da Terra foi marcada por processos de formação de supercontinentes e seu rompimento por rifteamento, perturbação do manto e ocorrência de superplumas. Esses processos representaram instrumentos importantes, que provocaram mudanças de grande escala no planeta e interferindo na composição da atmosfera e da hidrosfera, causando alterações do nível do mar, nas taxas de intemperismo e na sedimentação, além de significativas variações climáticas (ROY, 2006).

A composição química dos sedimentos é controlada pelas contribuições relativas de materiais particulados derivados de diferentes fontes com composições variáveis, pela captação ou fixação de elementos durante a sedimentação e por alterações pós-deposicionais na composição deste material provocadas por reações diagenéticas (físicas, geoquímicas e biológicas) (CALVERT; PEDERSEN, 1993; FOSTER; CHARLESWORTH, 1996). Assim a composição química reflete as condições ambientais no período correspondente à sedimentação, permitindo para compreender os processos deposicionais envolvidos (DIAS, 2004).

Diversos proxies químicos têm sido utilizados para decifrar as condições que permitam a reconstrução paleoambiental, possibilitado compreender a origem desses elementos e, por conseguinte seus processos de transporte e deposição. Entradas detríticas para a bacia sedimentar são bem identificadas através da variação de concentração e distribuição de Ti, Si e K (TRIBOVILLARD et al., 1994; CALVERT; PEDERSEN, 1996; SOUA et al., 2011; TOUATI; HAJI, 2019). A condição redox de deposição dos sedimentos é geralmente caracterizada através do uso de elementos traço redox-sensíveis (RSTEs), como (Fe, Cd, Mn, Mo, Ni, V, Zn) (FRANÇOIS, 1988; CALVERT; PEDERSEN, 1993; 2007; LIPINSKI et al., 2003; TRIBOVILLARD et al., 2004b; 2006; BRUMSACK, 2006; MÄRZ, 2007; RAKOCINSKI et al., 2018; TOUATI; HAJI, 2019), enquanto que a paleoprodutividade, é geralmente avaliada através de proxies como (C, P, Ni e Cu) (TOAUTI; HAJI, 2019). Mais recentemente, o uso do Hg tem sido sugerido como um indicador consistente da contribuição vulcânica aos sedimentos marinhos do passado (SIAL et al., 2010; 2013; 2016; SANEI et al., 2012; GRASBY et al., 2016; THIBODEAU et al., 2016;

BERGQUIST, 2017; CHARBONNIER et al., 2017; JONES et al., 2017; BENIGNO et al., 2018).

A Bacia do Araripe, nordeste do Brasil, tem sido objeto de numerosos estudos sedimentológicos, paleontológico e/ou estratigráficos (MARTILL, 1988; VALENÇA et al., 2003; FARA et al., 2005; LIMA et al., 2007; ASSINE, 2007; NEUMANN et al., 2008; RIOS-NETTO et al., 2012; SARAIVA, 2016; BOBCO et al., 2017; POLCK et al., 2015), entre outros. No entanto, investigações geoquímicas capazes de revelar as condições paleoambientais desta bacia ainda precisam ser aprofundadas. No presente estudo, elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traços (Sr, Cu, Zn, Ni, Cu e Hg) e a variação da concentração de carbono orgânico total em sedimentos foram utilizadas para descrever a geoquímica das formações Rio da Batateira, Crato, Ipubi e Romualdo para compreender as características deposicionais de seus sedimentos, possibilitando gerar novos dados que permitam ampliar e melhorar as interpretações paleoambientais desta bacia e a eventual associação com crises biológicas apontadas pelo registro fóssil da Bacia do Araripe. Nesta abordagem a distribuição estratigráfica de proxies geoquímicos considerou alterações hidroquímicas, a deposição atmosférica e a paleoprodutividade.

### ***Alterações Hidroquímicas: Condições redox***

Espécies químicas usadas na compreensão de condições redox em bacias sedimentares recentes e antigas, além de sensíveis a oxidação-redução, devem reagir de modo característico às variações redox na coluna d'água e/ou em águas intersticiais (ALGEO; MAYNARD, 2004; BRUMSACK, 2006; TRIBOVILLARD et al., 2006; MÄRZ et al., 2007). A mobilização, precipitação e concentração dessas espécies químicas, particularmente elementos de multivalência como Mn, V, Cr, Mo, U, Th, Co e Ni são geralmente controlados por condições redox, sendo, portanto, considerados como metais sensíveis à variação das condições de oxigenação das águas (CAO et al., 2012) e podem ser enriquecidos ou empobrecidos nos sedimentos depositados (FRANÇOIS, 1988; CALVERT; PEDERSEN, 1993; BRUMSACK, 2006; TRIBOVILLARD et al., 2006; MÄRZ, 2007).

A alteração do estado de valência de certos elementos em sedimentos e rochas sedimentares, como o Mn, sob condições óxidas e anóxicas, alteram a

mobilidade do mesmo, como óxido altamente insolúvel sob condições óxicas e espécies iônicas altamente solúveis em águas subóxicas e anóxicas, resultando em enriquecimento ou empobrecimento de sua concentração no sedimento. Elementos calcofílicos, como Cd, Zn, Cu e Ni, ao contrário, apresentam comportamento inverso. A alta mobilidade do Mn influenciada pela da química redox desse elemento (FRANÇOIS, 1988), pode ser alterada por processos como intemperismo e/ou transporte. Assim, enquanto que o Mn é um elemento geralmente empobrecido em condições anóxicas, elementos como Cd, Cu, Mo, Ni, V e Zn são enriquecidos devido à formação de complexos organometálicos ou minerais de sulfetos (TRIBOVILLARD et al., 2006).

O manganês (Mn) possui baixa solubilidade em água oxida, estando presente no sedimento, principalmente, minerais sólidos de oxi-hidróxido de Mn (MnOOH) (CALVERT; PEDERSEN, 1993; LOPEZ et al., 2006) e em fases carbonáticas (LOPEZ et al., 2006). O manganês pode ser incorporado em sedimentos de carbonato de duas maneiras: (1) pela precipitação direta de  $Mn^{4+}$  como oxi-hidróxido ( $MnO_2$ , MnOOH); (2) pela coprecipitação de  $Mn^{2+}$  por incorporação na rede de calcita. O primeiro processo domina no ambiente oxidante e o segundo no meio redutor, pois a precipitação de carbonato é um mecanismo pelo qual o Mn pode ser concentrado em sedimentos anóxicos (FRANÇOIS, 1988).

Apesar da possibilidade de ser preservado em sedimentos óxidos, o soterramento de MnOOH em superfície transporta Mn(IV) para um ambiente redutor, onde são utilizados microbicamente sob condições subóxicas, favorecendo à liberação e estabilidade de  $Mn^{2+}$  em soluções aquosas, resultando em uma lixiviação de manganês do sedimento (FUHRMANN, 2003). Nesse contexto, destaca-se que sob águas anóxicas, o  $Mn^{2+}$  é lixiviado do sedimento e, devido à maior solubilidade, pode atingir altas concentrações na água (CALVERT; PEDERSEN, 1993, 1996; MÄRZ, 2007), se tornando geralmente empobrecido em sedimento em condições anóxicas (TRIBOVILLARD et al., 2006). Assim, pode encontrar significativo empobrecimento de Mn dentro dos intervalos de eventos anóxicos oceânicos indicando lixiviação sedimentar de Mn sob condições deposicionais constantemente sub-anóxicas (MÄRZ et al., 2007), como indicativo de ambiente com restrição de oxigênio ao redor da interface água/ sedimento (RACKA et al., 2010; MOURO et al., 2017).

O Mn, assim como Fe, é propenso à lixiviação redutiva (BRUMSACK, 2006). As bacias fechadas com acesso restrito ao mar e/ou bacias anóxicas podem atuar como armadilha eficiente para o Mn, tanto para o Mn derivado das áreas continentais ou marinhas, seja na forma dissolvida ou particulada. Assim, uma vez introduzido na coluna de água redutora ou mesmo com deficiência generalizada de oxigênio ( $<0,5 \text{ ml/L O}_2$ ), grande parte do Mn ocorrerá temporariamente nas fases dissolvidas e participará do ciclo de oxidação-redução, acumulando-se com o tempo no corpo de água anóxica (FRAKE, 1984).

Além disso, destaca-se que, de um modo geral, nem sempre o forte enriquecimento de Mn foi acompanhado pelo Fe. Segundo Carvalho (1995), as condições físicas e químicas do ambiente (principalmente pH e Eh) podem influenciar a deposição de apenas um desses elementos, sendo possível então, encontrar depósitos ferríferos sem associação cronoespacial com manganês e vice-versa.

O Fe, assim, como o Mn, pode fornecer informações sobre a mudança redox em um ambiente, pois sua concentração depende das condições redox (LOPEZ et al., 2006). O Fe pode ser fornecido aos sedimentos em várias formas (MEYER et al., 2012), dependendo da natureza composicional e das condições físicas e químicas do meio, incluindo a forma de óxidos e/ou hidróxidos (ambos Fe-Mn oxidados; em meio alcalino de  $\text{pH}>8$  e  $\text{Eh}>1,5$ ), carbonatos, silicatos e/ou sulfetos (CARVALHO, 1995; SUGUIO, 2003). O pH desempenha um importante fator de controle da concentração do Fe, como também dos Mn, Ni e Pb. Assim, a incorporação das águas fluviais (pH neutro a fracamente ácido) no ambiente marinho (pH  $\sim 8$ ), faz com que, a nível da interface rio-mar, esses elementos sejam na maior parte removidos do sistema aquoso por conta da precipitação na forma de óxidos hidratados de manganês e hidróxidos férrico coloidal, podendo adsorver os íons de Ni e Pb, coprecipitando-os (CARVALHO, 1995).

Em sistemas marinhos óxidos, o Cu e Ni comportam-se como micronutrientes (CALVERT; PEDERSEN, 1993; ALGEO; MAYNARD, 2004; MEYER et al., 2012), e podem ser conduzidos ao sedimento em associação com a matéria orgânica (MO) (ALGEO; MAYNARD, 2004; TRIBOVILLAED et al., 2006; TOUATI; HAJI, 2019), e/ou precipitação de sulfeto ou por adsorção a oxihidróxidos de Fe e Mn (MEYER et al., 2012). Assim, eles servem como indicadores de entrada orgânica (TRIBOVILLARD

et al., 2000, 2004a; LEZIN et al., 2013). Após a decomposição da matéria orgânica, eles são preservados no sedimento como complexos organo-metálicos (ALGEO; MAYNARD, 2004; PRACHITI et al., 2011; TOUATI; HAJI, 2019).

Em ambientes óxidos, o cobre (Cu) está presente principalmente em ligantes de metal orgânico e, em menor grau, em solução como  $\text{CuCl}^+$  (CALVERT; PEDERSEN, 1993; ACHTERBERG et al., 1997). A remoção de Cu para o sedimento pode ser acelerada mediante a formação de ligantes de metal orgânico em ácidos húmicos, e pela adsorção em oxihidróxidos de Fe-Mn particulados e, posterior, sedimentação na interface sedimento-água. Sob condições anóxicas, pode ser reduzida de Cu (II) para Cu (I) com precipitação subsequente de sulfeto ( $\text{CuS}$  ou  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou absorção por sulfetos de Fe em solução sólida (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992; ACHTERBERG et al., 1997; MORSE; LUTHER, 1999; ALGEO; MAYNARD 2004). Em geral, altos teores de cobre (Cu) e níquel (Ni) indicam alta produtividade primária superficial, o que pode levar ao acúmulo de grandes quantidades de matéria orgânica no fundo do mar (TOUATI; HAJI, 2019).

O zinco (Zn) também se comporta como micronutriente, sendo incorporado a biomassa do plâncton marinho, que é também o seu principal transportador para o fundo do mar (BRULAND et al., 1991; HO et al., 2007). O zinco (Zn) é um elemento calcófilo (FRANÇOIS, 1988; KRAUSKOPF, 2003), que juntamente com o níquel (Ni), o cobre (Cu), o chumbo (Pb) e o mercúrio (Hg), apresentam afinidade pelo enxofre (S), estando concentrados em depósitos de sulfeto na crosta terrestre. Ele é comumente enriquecido em rochas sedimentares, especialmente xistos pretos, onde ocorrem principalmente como sulfetos (CALVERT; PEDERSEN, 1993). Em bacias anóxicas, as concentrações dissolvidas de Zn diminuem, sendo esta diminuição relacionada à precipitação dos respectivos sulfetos sólidos ( $\text{ZnS}$ ) na presença de sulfeto dissolvido nas águas anóxicas (CALVERT; PEDERSEN, 1993; LEZIN et al., 2013).

O chumbo (Pb) também pode ser considerado um metal calcófilo (FRANÇOIS, 1988; LITCH, 2001). Em ambientes óxidos, o Pb pode existir como um cátion ( $\text{Pb}^+$ ) em pH baixo ou como um composto solúvel de carbonato de Pb ( $\text{PbCO}_3$ ) em pH elevado (DREVER, 1997). Em águas anóxicas, ele é removido rapidamente como  $\text{PbS}$  insolúvel (MORSE; LUTHER, 1999; ALGEO; MAYNARD 2004).

Apesar de importantes informações fornecidas, esses “elementos sensíveis redox” apresentam fatores de controle complexos, devendo ser usados com cautela ao refletir as condições redox (CAO et al., 2012).

### ***Trangressão marinha***

O comportamento geoquímico de alguns elementos traços (como, Sr, Cu e Rb) pode ser usado para elucidar as condições paleoclimáticas (GETANEH, 2002; CAO et al., 2012; MORADI, 2016). A distribuição, composição e concentrações de alguns elementos traços em argilitos podem indicar o paleoclima e o ambiente deposicional. Assim, tem sido considerado que Fe, Mn, Cr, V, Ni e Co são relativamente enriquecidos sob condições de umidade. Enquanto que, o fortalecimento da alcalinidade da água devido à evaporação sob condições áridas leva os minerais salinos a precipitar, deste modo, Ca, Mg, K, Na, Sr e Ba são concentrados. Tendo em conta o comportamento químico e a natureza diferente dos dois grupos acima definidos, a sua razão é proposta como proxy das alterações climáticas (CAO et al., 2012; MORADI, 2016). Bai et al. (2015) complementam e indicam que elementos como Sr, Cu, Mn e P também são sensíveis ao paleoclima. Assim, em clima quente e seco, elementos de Mn, Sr e P são precipitados quando atingem a saturação, sendo exibidos como valores altos, enquanto o elemento Cu é difícil de migrar, exibido um valor baixo nos sedimentos. Além disso, destaca-se que as altas quantidades de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em amostras podem indicar a concentração enriquecida de minerais de carbonato (por exemplo, calcita e dolomita) (MORADI, 2016).

Estudos mostraram ainda que as condições paleoclimáticas afetam a razão Rb/Sr e Sr/ Cu dos sedimentos (BAI et al., 2015). Sob condições mais quentes e áridas, a proporção de Rb/Sr diminui, enquanto a razão Sr/Cu aumenta, enquanto o padrão oposto sugere condições climáticas quentes e úmidas (BAI et al., 2015; CAO et al., 2015). A razão entre rubídio (Rb) e estrôncio (Sr) em rochas permite ainda identificar ainda a intensidade de intemperismo em uma bacia, sendo considerado como um proxy sensível e preciso de alterações climáticas. Índices mais baixos de Rb/Sr correspondem a fortes taxas de intemperismo, e razões Rb/Sr mais altas correspondem a taxas de intemperismo mais fracas. A razão Rb/Sr é controlada pela

precipitação, tendo como fator de controle nas variações na relação Rb/Sr, o Sr, e concentração de Sr tem sido relacionada com a quantidade de chuva (CHANG et al., 2013)

Decifrar períodos de transgressão marinhas em bacias lacustres continentais é de grande interesse. O estrôncio (Sr) é considerado um elemento litófilo, apresentando afinidade pela sílica e estando concentrados na crosta terrestre sob a forma de silicatos (LITCH, 2001). O estrôncio é um bom indicador de salinidade quando incorporado à fração de carbonato (VINCENT et al., 2006; LÉZIN et al., 2012; 2013), sendo um proxy importante para decifrar as mudanças na salinidade do ambiente. Pois, a diminuição do conteúdo de Sr indica a salinidade decrescente e/ou interações água-rocha envolvendo fluidos de água doce porque a água doce é reduzida em  $\text{Sr}^{2+}$  em comparação com a água do mar (VINCENT et al., 2006; LEZIN 2013).

Os teores de Sr podem ilustrar variações de paleossalinidade em ambientes deposicionais, enquanto os teores de Fe e Mn parecem registrar variações de inputs detríticos específicos. Assim, o baixo teor de Sr associado a teores relativamente elevados de Fe e Mn é indicativo de um ambiente de baixa salinidade. Por outro lado, altos teores de Sr acoplados a conteúdos relativamente baixos de Fe e Mn refletem um ambiente marinho mais aberto na parte distal do mesmo perfil. Essa análise baseada na geoquímica de elementos traço não constitui um modelo, mas mostra que Sr, Fe e Mn podem registrar parcialmente as indicações sobre as condições paleoambientais em carbonatos marinhos rasos (VINCENT et al., 2006). O enriquecimento em Sr em pontos específicos das formações estudadas pode ser interpretado como pontos de maior salinidade na Bacia.

O estrôncio (Sr) e o bário (Ba) apresentam diferentes comportamentos geoquímicos, de modo que podem fornecer informações sobre a variação da paleossalinidade. A concentração dos elementos traço nos argilitos pode fornecer novas informações (CAO et al., 2015). Por exemplo, o conteúdo de Sr na água do mar moderna e na água do lago é geralmente entre 0,5‰ e 1,0‰ (CAO et al., 2012). No presente estudo na Bacia do Araripe, o teor de Sr tem pontos específicos de enriquecimento alcançando níveis elevados (~0,5 ‰), indicando que o Sr pode ter sido depositado na água do lago continental com influência de transgressões marinhas leves e/ou breves.

Adicionalmente, a razão Sr/Ba pode ser utilizada como proxy de paleosalinidade (CAO et al., 2012; 2015; MORADI, 2016). A elevada razão Sr/Ba reflete uma alta salinidade na água do ambiente, e a baixa razão, uma baixa salinidade (CAO et al., 2015), além disso, a razão Sr/Ba aumenta em amostras depositadas sob condições mais quentes e menos húmidas. Em geral, as relações entre Sr/Ba e outros indicadores paleoclimáticos como (Sr/Cu e Rb/Sr) indicam que as variações paleoclimáticas controlam as flutuações na paleossalinidade (clima quente → maior taxa de evaporação → maior salinidade) (MORADI, 2016). Os isótopos de carbono e oxigênio também têm sido utilizados para reconstrução da paleossalinidade, os níveis de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  nos minerais de carbonato geralmente aumentam com o aumento da salinidade, causada pela evaporação (CAO et al., 2015).

### ***Deposição Atmosférica***

Os principais agentes de transporte de partículas terrígenas da parte emersa dos continentes para o meio oceânico podem ser os rios, o vento, o gelo, os movimentos de massa, a erosão costeira e o vulcanismo (DIAS, 2004).

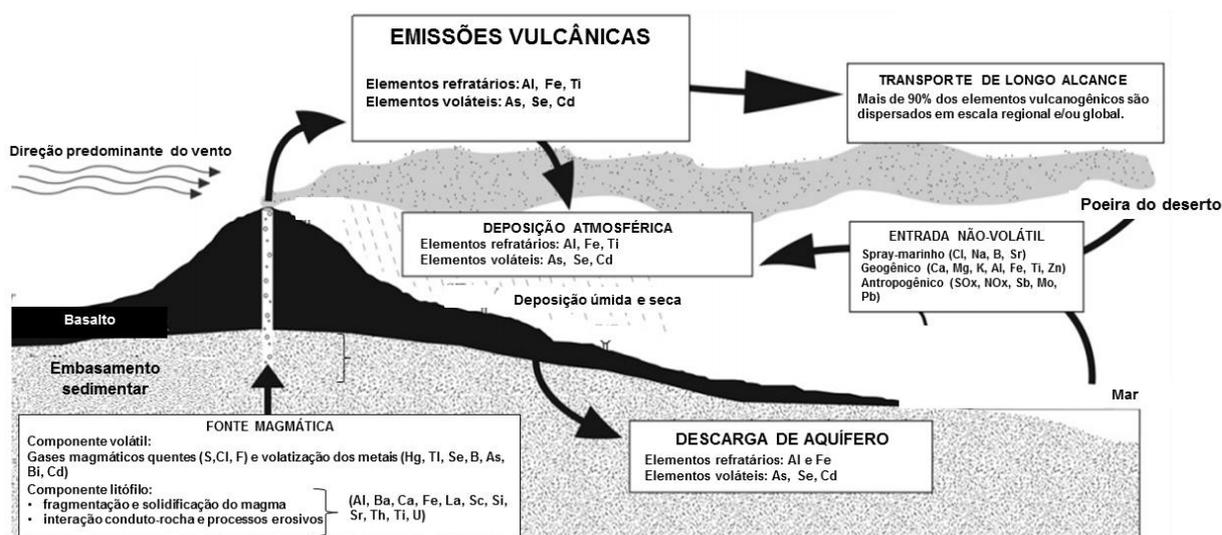
As emissões vulcânicas atuam como importantes fontes de gases, partículas sólidas, gotículas ácidas, aerossóis e metais para a atmosfera terrestre (HINKLEY et al., 1999; OPPENHEIMER, 2003; MATHER et al., 2003; 2004; CALABRESE et al., 2011; LIOTTA et al., 2017). Contribuindo com a liberação de partículas litogênicas de diferentes modos, como as cinzas vulcânicas finas e poeiras vulcânicas que são frequentemente ejetadas para a alta atmosfera, acabando por ser dispersas globalmente (DIAS, 2004).

A desgaseificação do magma pode emitir voláteis para a atmosfera causando efeitos profundos no ambiente atmosférico e terrestre, bem como induzindo alterações no clima, em escalas de tempo variadas de alguns anos a >1 Myr e escalas espaciais locais a globais (OPPENHEIMER et al., 2003a). Segundo Dias (2004) a quantidade de materiais que atinge a alta atmosfera é, em alguns casos, muito grande, demorando apenas dias para dar a volta à Terra, produzindo, dependendo da situação, um véu global sobre o planeta.

Uma fonte dupla para metais traços vulcanogênicos tem sido revelada incluindo desde a liberação atmosférica de elementos voláteis a partir do silicato fundido durante a desgaseificação do magma, sendo, posteriormente dispersos em plumas atmosféricas como aerossóis vulcânicos, elementos pouco voláteis (refratários ou litofílicos), transportados através de fragmentos de cinza vulcânica (HINKLEY et al., 1994; LE CLOAREC; MARTY, 1991; MOUNE et al., 2006; WARDELL et al., 2008; CALABRESE et al., 2011).

Em estudo de Calabrese et al. (2011) durante a desgaseificação magmática do vulcão Etna (Itália), a associação entre os elementos permitiu identificar um grupo de elementos tipicamente vulcanogênicos, que são as espécies mais móveis (voláteis e/ou solúveis)(como, As, Cl, Cd, F, K, Pb, Hg, S, Rb, Se e Tl) e refratários (Al, Co, Fe, La e Ti), como também os elementos relacionados a poeiras geogênicas (Ca, K, Mg, Na, Al, Fe e Si) ou mesmo provenientes de aerossóis marinhos (Na, Cl, B, Sr) (Fig. 1).

**Figura 1.** Imagem representando um resumo do ciclo de alguns elementos menores no Monte Etna (Itália).



Fonte: Calabrese et al. (2011) (Adaptado).

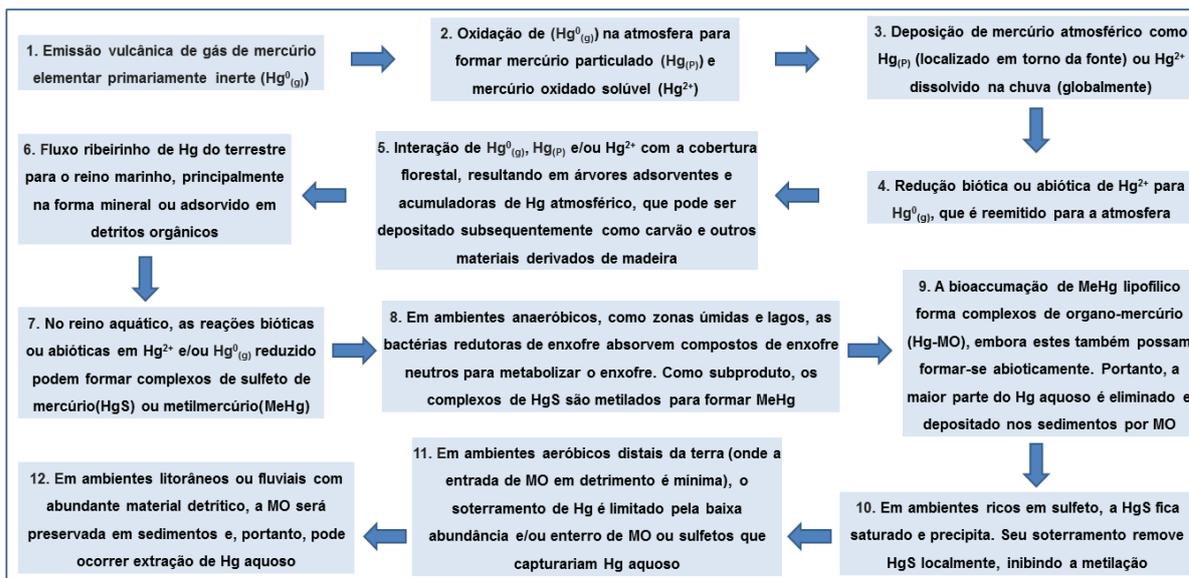
Estudo realizado através da composição química da chuva em áreas ao redor de vulcões tem desvendado os processos de interação entre a pluma vulcânica e as gotas de chuva, bem como, obtido informações úteis sobre os fluxos de elementos vulcanogênicos na atmosfera. Sendo destacado que elementos voláteis emitidos

principalmente como SO<sub>2</sub>, HCl, HF e HBr imprimem sua assinatura química na precipitação, além disso, que elementos refratários dissolvidos em amostras de chuva derivam da dissolução de partículas de silicato, e a maioria deles (Al, Mg, Ca e Sr) estão presentes exatamente nas mesmas proporções que nas rochas. Em contraste, elementos como Na, K, Rb, Cu e, principalmente, Pb são enriquecidos em relação à composição de rocha total, sugerindo que eles são volatilizados durante a degaseificação do magma (LIOTTA et al., 2017).

O Hg é um elemento que ocorre naturalmente em uma concentração de aproximadamente 80 µgkg<sup>-1</sup> na crosta terrestre e 0,3 ngL<sup>-1</sup> na água do mar (GWOREK et al., 2016; GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017), se diferenciando dos outros metais comumente encontrados na atmosfera por sua tendência a ser prontamente reemitida no ar. E, pelo fato de que o Hg elementar apresenta um elevado tempo de residência sendo considerado como um “poluente global” (SCHROEDER; MUNTHE, 1998). As taxas de acumulação desse elemento mostraram-se altamente afetadas por condições climáticas passadas, processos geográficos e internos da bacia e vulcanismo (LACERDA et al., 2017). Desde o trabalho pioneiro de Sial et al. (2010) o enriquecimento anômalo no teor de Hg observado em registros geológicos tem sido relacionado a erupções vulcânicas. Assim, a quimiostratigrafia do mercúrio (Hg) tem sido amplamente utilizada como proxy de atividade vulcânica em relação a eventos globais e perturbações paleoambientais (SANEI et al., 2012; SIAL et al., 2010, 2013, 2014; 2016; PERCIVAL et al., 2015; GRASBY et al., 2016; THIBODEAU et al., 2016; BENIGNO et al., 2018; RAKOCINSKI et al., 2018).

Após emitido para a atmosfera, o Hg como elemento traço do gás vulcânico, pode ser distribuído globalmente antes de ser depositado em sedimentos. Depósitos marinhos modernos mostram uma forte correlação linear entre o teor de mercúrio e matéria orgânica (PERCIVAL et al., 2015). A Fig. 2 resume o ciclo natural do mercúrio.

**Figura 2.** Uma ilustração simplificada do ciclo natural do mercúrio, destacando as características das principais vias de emissão vulcânica até a deposição sedimentar.



Fonte: Percival et al. (2015) (Adaptado).

### **Alteração na produtividade**

A matéria orgânica sedimentar nos oceanos representa uma das principais reservas de carbono orgânico no ciclo global do carbono (EVANS et al., 2002; ZONNEVELD et al., 2010) e atua como um importante transportador de metais nos ecossistemas aquáticos (AHONEN et al., 2018). O carbono orgânico, representa o maior constituinte da matéria orgânica, sendo considerado o proxy mais direto para a produtividade (PEDERSEN; CALVERT, 1990; CANFIELD, 1994; ZONNEVELD et al., 2010). Produtores primários na zona fótica absorvem  $CO_2$  da atmosfera para formar matéria orgânica via fotossíntese (SCHOEPFER et al., 2015).

Uma variedade de proxies geoquímicos tem sido usada para reconstruir mudanças na paleoprodutividade biológica, incluindo o carbono orgânico total (TOC) (PEDERSEN; CALVERT, 1990; CANFIELD, 1994) e a abundância de metais traço como, Cu, Ni e Zn (TRIBOVILLARD et al., 2006; CALVERT; PEDERSEN, 2007; SCHOEPFER et al., 2015), fósforo (P) e/ou bário biogênico ( $Ba_{bio}$ ) (SHEN et al., 2015). Cada proxy pode ser afetado por uma série de fatores ambientais, tais como temperatura, condições redox e circulação oceânica, além de fatores que influenciam a composição e a estrutura dos ecossistemas marinhos (TRIBOVILLARD et al., 2006). Nesse contexto, todos os proxies de

paleoprodutividade estão sujeitos a incertezas substanciais e nenhum proxy único é completamente confiável sob todas as condições, sendo geralmente aconselhável fazer estimativas de paleoprodutividade baseadas em múltiplos proxies (SCHOEPFER et al., 2015).

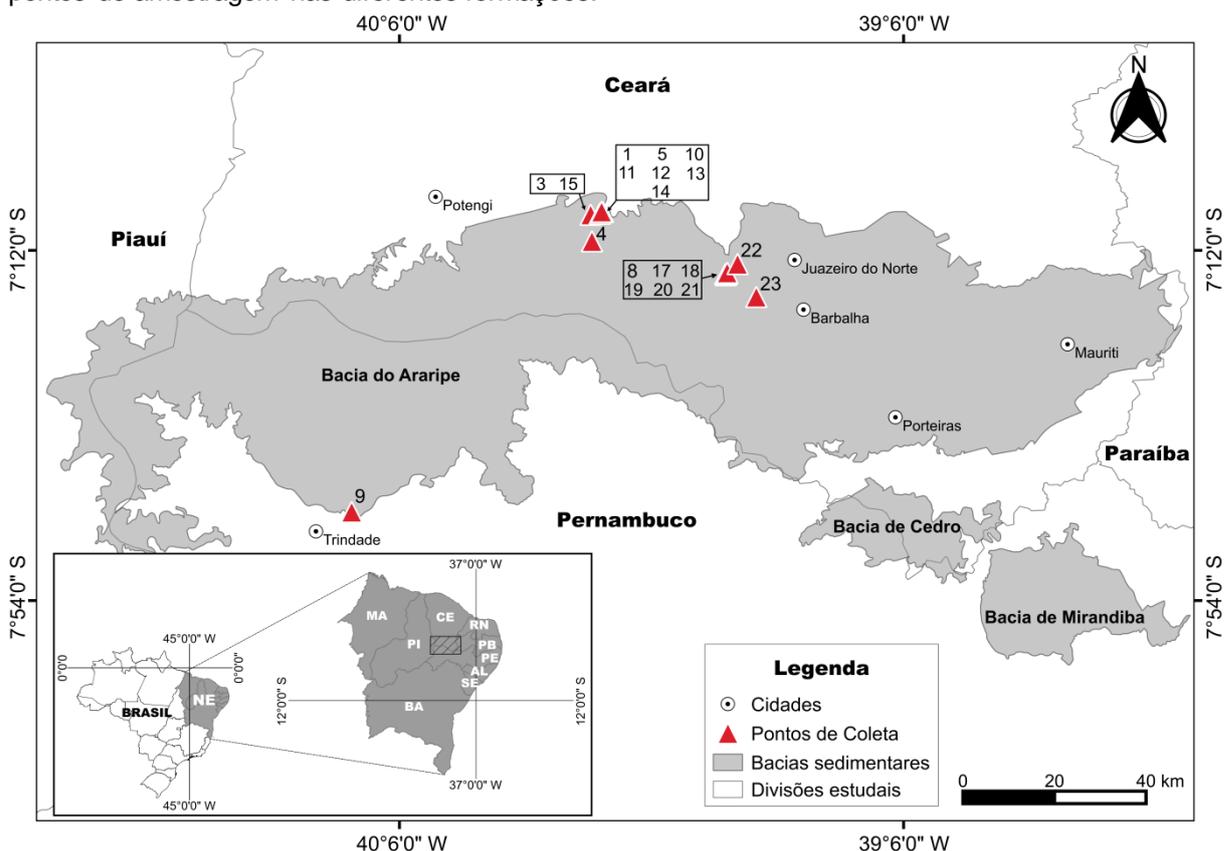
O efeito de alterações na produtividade marinha não é totalmente claro, no entanto, pode ter sido espacialmente variável, inclusive em escala global. Estudos indicam que as taxas de produtividade marinha flutuaram em conjunto com perturbações ambientais (SHEN et al., 2015). Mudanças na produtividade marinha foram observadas durante a transição Permiano-Triássica tendo sido relacionadas à erupção da Grande Província Ígnea (LIP) das Armadilhas Siberianas, com a emissão de gases com efeito de estufa ( $\text{CO}_2$  vulcânico e  $\text{CH}_4$  vulcanogênico) resultando em aquecimento climático extremo aumentado a estratificação da coluna de água e reduzido o vigor da circulação oceânica, contribuindo para a anóxia oceânica (ALGEO et al., 2011; SHEN et al., 2015).

Neste estudo, realizou-se análise de TOC, em ambientes marinhos da Bacia do Araripe com o objetivo de avaliar sua utilidade como proxy de paleoprodutividade aliado a alguns elementos traço. Em um artigo complementar desta tese de Benigno et al. (em revisão), os achados do estudo foram aplicados a uma análise das variações de paleoprodutividade durante a transição Aptiano-Albiano, da Bacia do Araripe/NE Brasil, sendo correlacionado prioritariamente ao Hg.

## **2. Área de estudo**

A Bacia de Araripe localiza-se na região do Cariri, entre as latitudes  $8^{\circ}00'0''$  S e  $2^{\circ}0'0''$  S e longitudes  $41^{\circ}00'0''$  W e  $38^{\circ}0'0''$  W, na divisa do Estados do Ceará, Pernambuco e Piauí (Fig. 3), compreendendo uma área de aproximadamente  $9.000\text{km}^2$ , sendo considerada a mais extensa bacia sedimentar do Nordeste do Brasil (ASSINE, 1992; CASTRO; CASTELO BRANCO, 1999; VALENÇA et al., 2003; NEUMANN et al., 2008; CAVALCANTE, 2010; COSTA et al., 2014; SARAIVA et al., 2016). Essa bacia com origem e evolução nos esforços tectônicos associados ao rifteamento que moldou a atual margem continental, em consequência da ruptura e fragmentação do Supercontinente Gondwana, na abertura do Oceano Atlântico Sul (MORAIS NETO et al., 2006; ASSINE, 2007; FAMBRINI, et al., 2011; COSTA et al., 2014).

**Figura 3.** Mapa Geológico da Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. Triângulos cheios representam os pontos de amostragem nas diferentes formações.



Fonte: Autores

A área estudada representa um registro estratigráfico para o intervalo Aptiano Superior e Albiano Inferior, contendo amostras de sedimentos das formações Rio da Batateira (113 Ma), Crato (112 Ma), Ipubi (108 Ma) e Romualdo (100 Ma). As datas supracitadas correspondem a datações relativas disponíveis em Ceará State Government (2012).

Para evitar equívocos, quanto à nomenclatura, ou estado estratigráfico das unidades sedimentares estudadas pertencentes à Bacia do Araripe, o presente trabalho baseia-se na divisão estratigráfica proposta por Neumann; Cabrera (1999).

### 3. Materiais e métodos

Foram coletadas 49 amostras de rochas sedimentares da Bacia do Araripe, utilizando um trado em aço inox, sendo 13 da Formação Rio da Batateira, 21 da Formação Crato, 2 da Formação Ipubi e 13 da Formação Romualdo (Fig. 3). Após a

coleta, todas as amostras foram transportadas para o Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR/UFC e passaram pelas etapas de preparo pre-análise, incluindo a remoção de possíveis superfícies de intemperismo, pulverização, homogeneização e secagem em estufa a 60°C, por 12 horas. Em seguida, todas as amostras foram preservadas em frascos hermeticamente fechados em ambiente seco, climatizado a 20°C até serem analisadas.

Para quantificação do carbono orgânico total, utilizou-se metodologia descrita por Yeomans e Bremner (1988), adaptada por Mendonça e Matos (2005). Pesou-se 0,1 g do sedimento e transferiu-se para tubos de digestão, adicionou-se 5 mL da solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,167M e, em seguida, acrescentou-se 7,5 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Após pré-aquecimento do bloco digestor até a temperatura de 170° C, os tubos foram colocados no bloco digestor e mantidos nessa temperatura por 30 minutos. Após esse tempo, retiraram-se os tubos, deixou-se esfriar por aproximadamente 15 minutos e transferiu-se quantitativamente o conteúdo de cada tubo para erlenmeyers de 250 mL, utilizando água deionizada suficiente para que o volume final fosse aferido para 80 mL. A titulação foi realizada tendo como titulante o sulfato ferroso amoniacal ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ) 0,2M. A percentagem de carbono orgânico total foi calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra.

Para quantificação do teor de Hg nos sedimentos, realizou-se inicialmente os procedimentos para digestão das amostras através de metodologia descrita em Aguiar (2007). Foram pesados 0,5 g de sedimento que foram digeridos em erlenmeyer de 125 mL, contendo 20 mL de água régia (50% v/v), em banho maria com temperaturas entre 70° - 80° C, por 2 horas. Os erlenmeyer foram fechados utilizando reatores termo-cinéticos (dedos frios). O extrato resultante foi transferido quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL, sendo aferido com água deionizada. As concentrações de Hg nos extratos foram quantificadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). Todas as análises foram realizadas em duplicata, sendo analisado simultaneamente o material de referência de sedimento estuarino (NIST 1646A) para avaliar a precisão e recuperação do método.

As concentrações dos metais Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Pb, Ni e Zn foram obtidas através das seguintes etapas. Inicialmente as amostras foram pesadas (~ 0,5 g) em tubos de teflon, em seguida foram adicionados 20 mL de água régia (50% v/v), ficando em uma pré-digestão por 20 min. Após esse tempo, foi realizada a digestão em forno digestor micro-ondas com potência de 1600 W e temperatura de 175 °C durante 20 min. O extrato final foi transferido para tubos Falcon, aferindo-os para 25 mL com HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v. A confiabilidade dos resultados analíticos foi monitorada por meio de análises de material certificado de sedimento estuarino (NIST 1646A) e análises em duplicadas de todas as amostras. O teor dos metais foi quantificado usando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama - AAS (AA 6200, SHIMADZU). A calibração da AA foi realizada através das curvas de calibração de cada metal construídas a partir de soluções padrões (1.000 ppm, MERCK).

O Fator de enriquecimento e empobrecimento dos elementos em uma determinada amostra tem sido frequentemente medido através da normalização das concentrações do elemento por um índice do componente detrítico, normalmente o Al, considerando como elemento conservativo (ARAÚJO et al., 2010), localizado inteiramente nas fases de aluminossilicato, atuando na fase carreadora de metais como agente de adsorção (CALVERT; PEDERSEN, 1993; THOMAS; MEYBECK; 1996). Neste estudo o teor de Al foi utilizado para normalizar a concentração dos metais para eliminar o efeito de diluição da fase biogênica (carbonato de cálcio e OM) (CALVERT; PEDERSEN, 1993; TRIBOVILLARD et al., 2006; SOUA et al., 2011; TOUATI; HAJI, 2019) e também para permitir a comparação entre diferentes configurações ambientais quanto às variações nos teores de elementos traço (LEZIN et al., 2013).

Alguns elementos são especialmente enriquecidos em folhelhos e argilitos em comparação com a média da crosta superior. Este enriquecimento pode ser avaliado quantitativamente através do cálculo do fator de enriquecimento (EF) que são definidos como a razão entre a concentração do elemento em folhelhos ou argilitos e a concentração média correspondente na crosta média superior (CAO et al., 2012). Nesse contexto, adicionalmente, utilizou-se o fator de enriquecimento (EF) para estimar o enriquecimento ou empobrecimento para cada elemento, através de uma medida em relação à concentração de um depósito de referência, tendo sido considerado o "xisto médio" da Crosta. Foi calculado através da relação  $EF_{\text{Elemento X}} =$

$[(X/Al)_{\text{Amostra}} / (X/Al)_{\text{xisto médio}}]$ , onde X e Al<sub>(Amostra)</sub> representando as concentrações dos elementos X e Al medidos na amostra e X e Al<sub>(xisto médio)</sub> correspondentes às concentrações dos elementos X e Al no "xisto médio" da crosta segundo Salomons; Förstner (1984). Este fator de enriquecimento já foi utilizado em vários estudos que tratam compreensão de paleoambientes (TRIBOVILLARD et al., 2006; SOUA et al., 2011; RAKOCINSKI et al., 2008; TOUATI; HAJI, 2019; GERTSCH et al., 2011). Sendo o enriquecimento relativo de um dado elemento expresso por  $EF > 1$  e empobrecimento por  $EF < 1$  (BRUMSACK, 2006; RAKOCINSKI et al., 2008; GANAI; RASHID, 2019).

Os metais estudados no presente trabalho foram avaliados através do coeficiente de correlação de Pearson (r) (para significância de  $p < 0,05$ ;  $n=49$ ). As análises foram executadas com o emprego do software Statistica® para Windows®.

A microscopia de varredura eletrônica/espectroscopia de raios X por dispersão em energia (SEM/EDS) foi utilizada para identificar a composição química qualitativa dos minerais presentes nas amostras. Amostras trituradas e desumificadas previamente foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla-face, sobre suporte de alumínio (stub). Na sequência, foram recobertas com uma camada de ouro com cerca 0,5 nm de espessura, em metalizador BALTEC 050 (MIGUENS, et al., 2010; KLEIN; DUTROW, 2012). Imagens SE/BSE, espectros de energia dispersiva e mapas de distribuição elementar foram obtidos com feixe de elétrons variando entre 500 pA e 1,0 nA, tempo de aquisição 90s, distância de trabalho de 8,5 mm, ângulo de detecção de 35°, voltagem de 25 KeV, em Microscópio Eletrônico de Varredura (Quanta 450 FEG - FEI) na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

#### **4. Resultados e discussão**

Os resultados obtidos sobre a concentração dos diferentes indicadores geoquímicos dos processos paleoambientais são discutidos para cada Formação considerando a especificidade de cada seção da Bacia do Araripe. Todos os resultados individuais são apresentados nos Apêndices.

## Formação Rio da Batateira

A Tabela 1 apresenta o coeficiente de correlação ( $r$ ) entre os elementos analisados na Formação Rio da Batateira (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 13$ ), sendo possível observar a significância das correlações entre os elementos. Em relação ao carbono orgânico total (TOC), o Hg, Sr, Cu, Ni, Zn, Pb e Mn apresentaram-se correlacionados diretamente. Em relação à correlação com o Al, os elementos Ni e Fe apresentaram-se correlacionados direta e com Mn inversamente. O TOC nesta Formação variou de 0,30 a 3,28% (ver Apêndice 4). Sedimentos ricos em carbono orgânico (CO) são frequentemente enriquecidos em metais traços específicos formadores de sulfeto sensíveis ao redox e formam um importante sumidouro nos ciclos globais de TM (BRUMSACK, 2006).

**Tabela 1.** Matriz de correlação de Pearson para os metais na Formação Rio da Batateira. Valores em negrito são significativos (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 13$ ).

	Hg (ng/g)	TOC (%)	Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	Al ( $\mu\text{g/g}$ )
Hg (ng/g)	1,000									
TOC (%)	<b>0,900</b>	1,000								
Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	<b>0,764</b>	<b>0,798</b>	1,000							
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	<b>0,740</b>	<b>0,691</b>	<b>0,611</b>	1,000						
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	0,061	-0,053	-0,247	0,509	1,000					
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	<b>0,600</b>	<b>0,722</b>	<b>0,741</b>	0,442	-0,294	1,000				
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	<b>0,751</b>	<b>0,792</b>	<b>0,914</b>	<b>0,681</b>	-0,188	<b>0,870</b>	1,000			
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	<b>0,757</b>	<b>0,789</b>	<b>0,988</b>	<b>0,574</b>	-0,261	<b>0,718</b>	<b>0,886</b>	1,000		
Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	-0,139	-0,199	-0,320	0,291	<b>0,915</b>	-0,404	-0,349	-0,339	1,000	
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	-0,133	-0,197	-0,528	0,218	<b>0,801</b>	-0,498	-0,404	-0,540	<b>0,657</b>	1,000

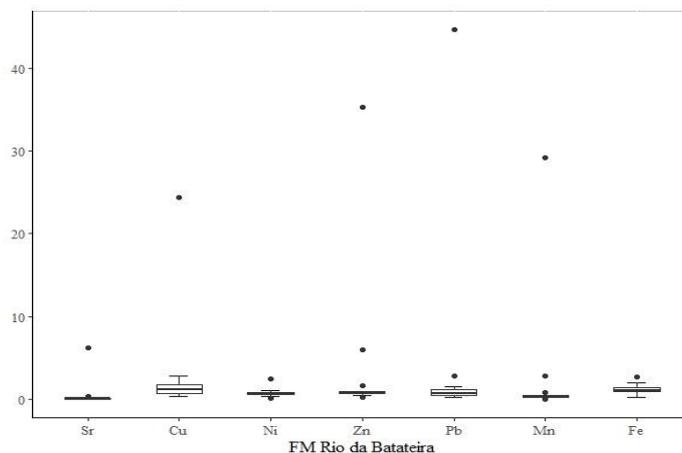
Fonte: Autores

A comparação entre os valores absolutos entre os metais e o Al demonstrou que o Fe e Ni apresentaram correlação estatisticamente significativa (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 49$ ), indicando que estes possivelmente possuem uma fonte siliclástica e o seu aumento/diminuição foi associado a variações do influxo detrítico. Já, o coeficiente de correlação insignificante entre Al e os demais elementos como (Sr, Cu, Zn, Pb e Hg) e suas correlações positivas e significativas com o TOC sugere uma fonte autigênica ou biogênica (TOUATI; HAJI, 2019).

Para compreender e discutir as condições deposicionais, verificando o aporte real de metais aos sedimentos, eliminando o efeito matriz (LIMA, 2011), foi calculado

o fator de enriquecimento (EF) dos metais através de cada Formação (Figura 4; Apêndice A).

**Figura 4.** Fator de enriquecimento (EF) dos metais Sr, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Hg na Formação Rio da Batateira da Bacia do Araripe.



Legenda: Os pontos na Figura 4 representam os valores anômalos ou outliers.

Fonte: Autores.

A maior parte dos EF calculados na Formação Rio da Batateira apresentou valor próximo ou inferior a 1 (Fig 4; Apêndice A), o que indica uma composição do elemento quase similar ao xisto médio (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984), sendo possível identificar ponto amostral específico de enriquecimento. O ponto 17A se sobressaiu em relação aos demais por ter apresentado enriquecimento de todos os metais analisados (com valores  $EF_{Sr} = 6,17$ ;  $EF_{Cu} = 24,36$ ;  $EF_{Ni} = 2,45$ ;  $EF_{Zn} = 35,21$ ;  $EF_{Pb} = 44,65$ ;  $EF_{Mn} = 29,11$ ;  $EF_{Fe} = 2,63$ ;  $EF_{Hg} = 2,70$ , ver Apêndice A).

De uma forma geral, observou-se enriquecimento de Cu. Em condições anóxicas mais intensas, observa-se a presença de um elevado teor nos níveis de Cu nos sedimentos, possivelmente devido à precipitação de sulfetos (FRANÇOIS, 1988; ALGEO; MAYNARD, 2004; MEYER et al., 2012). Calvert e Pedersen (1993) destacam que os sedimentos formados em ambientes anóxicos apresentam enriquecimento de metais traço redox-sensíveis como Mo, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb e, empobrecimento da concentração de elementos como, Mn (RAKOCINSKI et al., 2018).

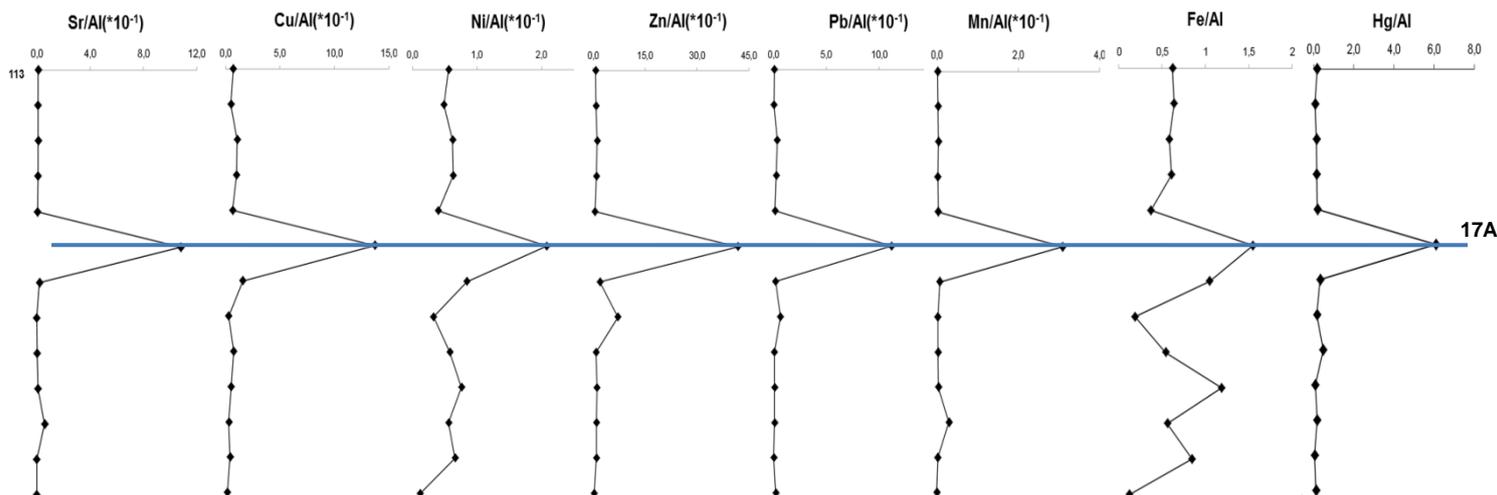
Enquanto o EF permite uma avaliação geral quanto o enriquecimento/empobrecimento dos metais nas formações em estudo, a quimiostratigrafia em sedimentos da Bacia do Araripe mostrou que pontos

específicos registraram mudanças rápidas. Segundo François (1988) a distribuição de metais pode ser significativamente afetada pela mineralogia dos sedimentos, assim, a partir da divisão das concentrações dos elementos traço de interesse pelas concentrações dos principais elementos presentes nas redes de minerais formadores de rochas, pode-se distinguir os enriquecimentos de metais traços controlados ambientalmente nos sedimentos (FRANCOIS, 1988). Através concentrações de metais Sr, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Hg normalizadas por Al, Fe e TOC pode-se identificar pontos específicos de anomalia, sendo possível perceber similaridade de comportamento entre algum dos metais (Figuras 5, 6 e 7).

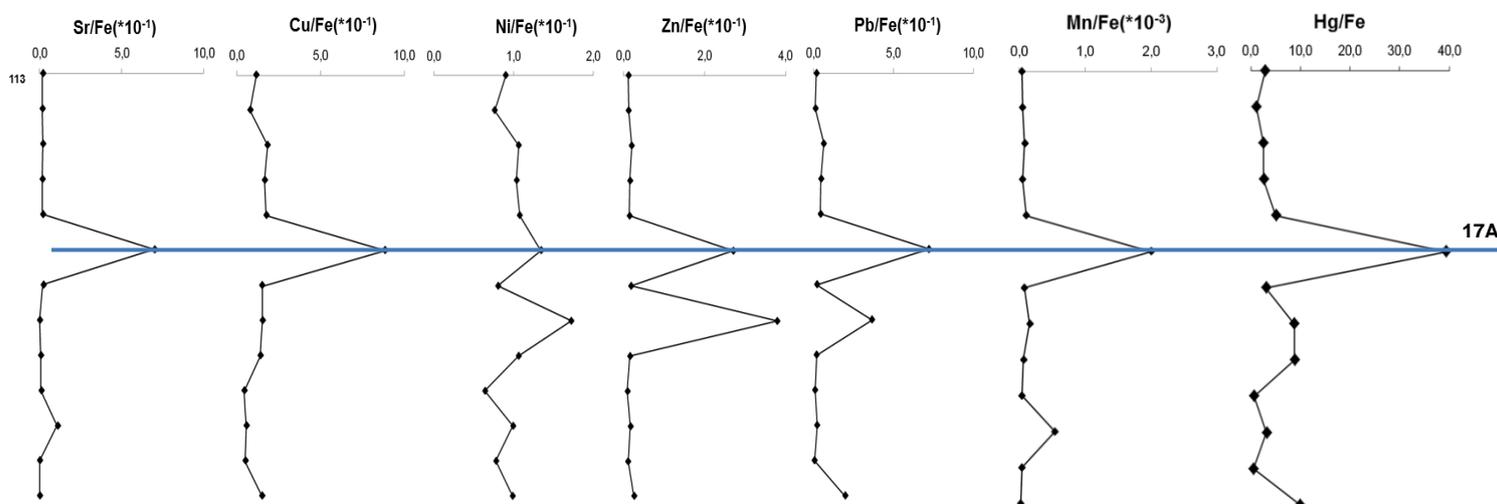
Concentrações de elementos traços normalizadas pelas cocntrações de Al são apresentadas na Figura 5, uma vz que o Al possui baixa mobilidade durante os processos geológicos (BRUMSACK, 1989; CALVERT; PEDERSON, 1993), não sendo afetado por processos biológicos ou diagenéticos, e por apresentar alta concentração em alumossilicatos e baixa abundância na água do mar (BRUMSACK, 2006). Assim, qualquer desvio da composição de xisto médio é facilmente visto nas relações elemento/Al, fornecendo informação importante quanto ao comportamento de quais elementos estão empobrecidos ou enriquecidos. Além do Al, outro compartimento geoquímico importante e atuante na co-precipitação ou adsorção e consequentemente controladores da fixação de metais, são os óxidos hidratados de Fe e Mn (LITCH, 2001). No presente estudo, o Fe também foi utilizado como normalizador na razão elemento/Fe (Figura 6).

A matéria orgânica, em virtude de suas propriedades singulares quando comparada com outros materiais naturais e mesmo em quantidades muito reduzidas pode apresentar efeitos importantes na química dos elementos traço, incluindo a complexação de íons traço por matéria orgânica dissolvida, o que resulta em aumento de mobilidade dos elementos, adsorção ou formação de compostos orgânicos, resultando em imobilização e redução a estados de valência mais baixa, com mudanças nas propriedades químicas (LITCH, 2001). No presente estudo, o teor de carbono orgânico (TOC) foi utilizado como normalizador na razão elemento/TOC (Figura 7).

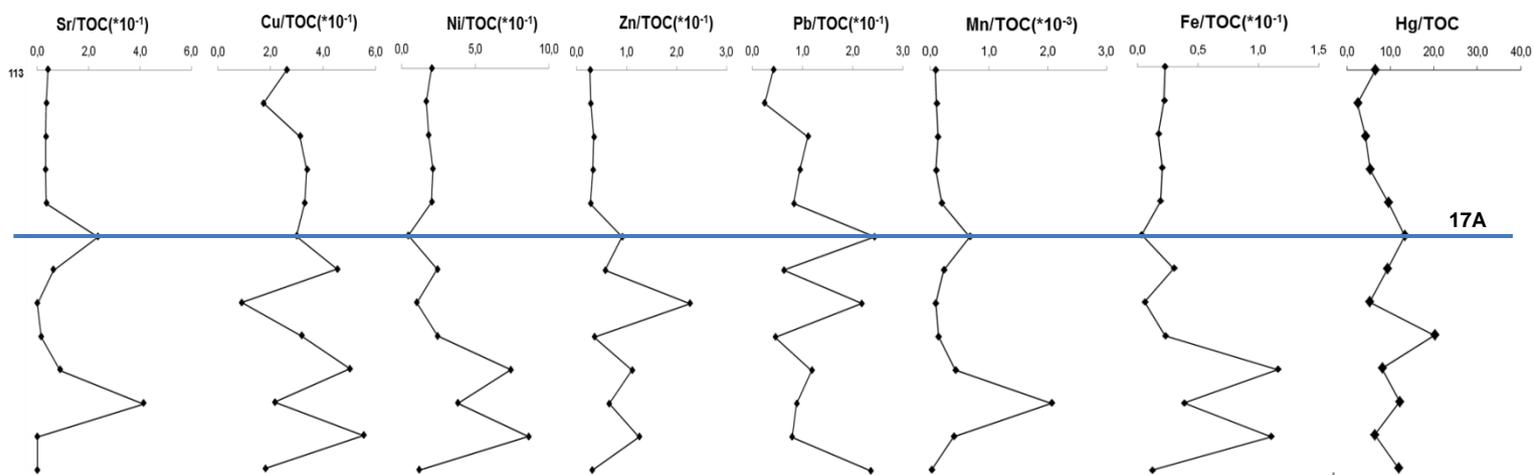
**Figura 5.** Razão elemental elemento/Al em amostras da Formação Rio da Batateira, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 6.** Razão elemental elemento/Fe em amostras da Formação Rio da Batateira, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 7.** Razão elemental elemento/TOC em amostras da Formação Rio da Batateira, Bacia do Araripe, NE do Brasil.

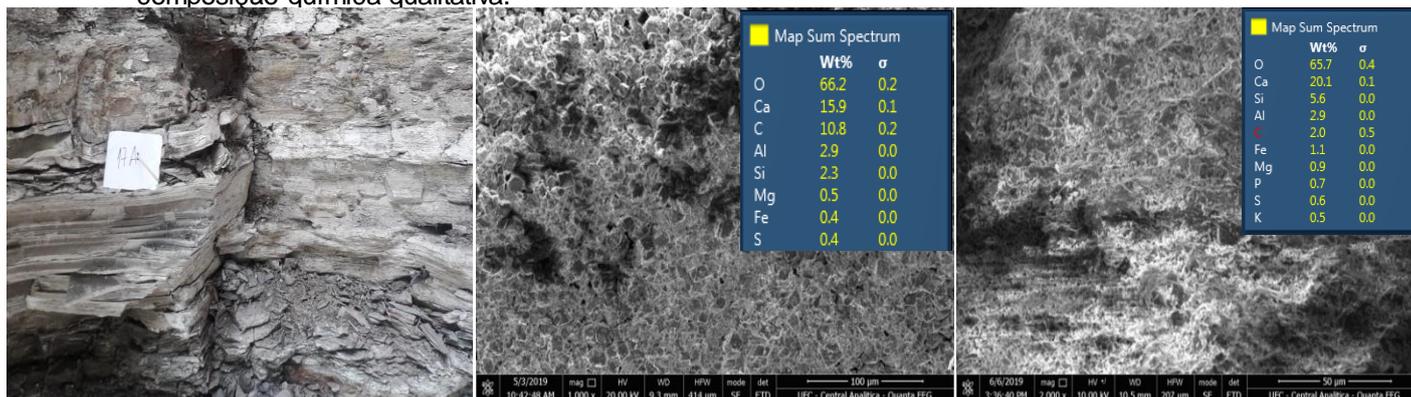


Fonte: Autores.

Observou-se uma intensa oscilação em termos de enriquecimento e empobrecimento de Fe/Al (Figura 5; Apêndice B) na base do perfil até o ponto 17A, indicando forte alteração redox no período, acompanhado de condições paleoclimáticas que variaram de úmidas a áridas. O ponto 17A dessa seção se destaca em relação aos demais. Esse ponto se caracteriza por ser um folhelho de idade Aptiana e registrou a ocorrência de uma possível anomalia na Bacia do Araripe. Nesse ponto pode ser observado o enriquecimento de todos os metais analisados (ver Figuras 5-7), sendo um indicativo de uma perturbação no ambiente ocasionado possivelmente por uma deposição atmosférica proveniente de atividade vulcânica no período ou mesmo uma transgressão marinha. No presente estudo, as evidências da contribuição dos aerossóis marinhos são suportadas pelas razões de Sr (Figuras 5, 6 e 7). Além disso, segundo Bai et al. (2015) elementos como Sr, Mn e P são sensíveis às mudanças paleoclimáticas e, em ambiente quente e seco, esses elementos são precipitados quando atingem a saturação, sendo exibidos como valores altos, permitindo sugerir que esse ponto tem como característica paleoclimática a presença de condições áridas. Característica esta corroborada pelo aumento da razão Sr/Cu (Apêndice E) (BAI et al., 2015; CAO et al., 2015).

No ponto 17A em discussão, observou-se ausência de correlação entre Hg/TOC, reforçando uma contribuição externa de metais para a bacia. A composição quantitativa do ponto 17A medida através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 8) mostra sedimentos carbonáticos, ricos em Ca, Al e Si, e a presença de enxofre, estando possivelmente na forma de sulfeto ( $S^{2-}$ ) um indicativo de condições de baixa oxigenação.

**Figura 8.** Imagem do ponto de coleta 17A na Formação Rio da Batateira, Bacia do Araripe, NE do Brasil, e da textura da rocha sedimentar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



Fonte: Autores.

Segundo Carvalho (1995) os depósitos de Fe e de Mn tem origem tanto litogênica quanto vulcanogênica ou mesmo mista (ambas). Já o S pode ter proveniência da decomposição de material orgânico presente nos sedimentos de fundo e da redução do sulfato presente em solução aquosa, através de atividade orgânica redutora ou processada pelos sistemas hidrotermais convectivos em regiões de vulcanismo subaquático.

Esse ponto (17A), assim como os demais discutidos a posteriori tem em comum o enriquecimento do Hg, associado ao enriquecimento de outros elementos medidos (Fig. 5-7). As condições de oxidação-redução determinam a forma do mercúrio no ambiente aquático. As formas  $\text{HgCl}_4^{2-}$  e  $\text{HgOH}^+$  dominam nas condições de oxidação, enquanto as formas relacionadas ao enxofre ( $\text{HgS}^{2-}$  e  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$ ) prevalecem nas condições de redução (GWOREK et al., 2016). A principal fonte natural de Hg em ambientes sedimentares é vulcânica e atividade hidrotermal submarina (PYLE; MATHER, 2003; PIRRONE et al., 2010; BERGQUIST, 2017; CHARBONNIER et al., 2017; GONG et al., 2017). Considerando a ausência de indícios de atividade hidrotermal na Bacia do Araripe, o enriquecimento de Hg nesse ponto, bem como nos demais citados, corrobora a sugestão de contribuição vulcânica.

### **Formação Crato**

A Tabela 2 apresenta as correlações entre os elementos analisados na Formação Crato (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 21$ ), sendo possível observar a significância das correlações entre alguns elementos. Ao contrário a Formação Rio da Batateira, nenhum elemento apresentou correlação significativa com o teor de carbono orgânico total (TOC). Correlações significativas positivas ocorreram entre o Al e os metais Ni e Fe, e negativas entre o Al e o Sr e o Mn inversamente.

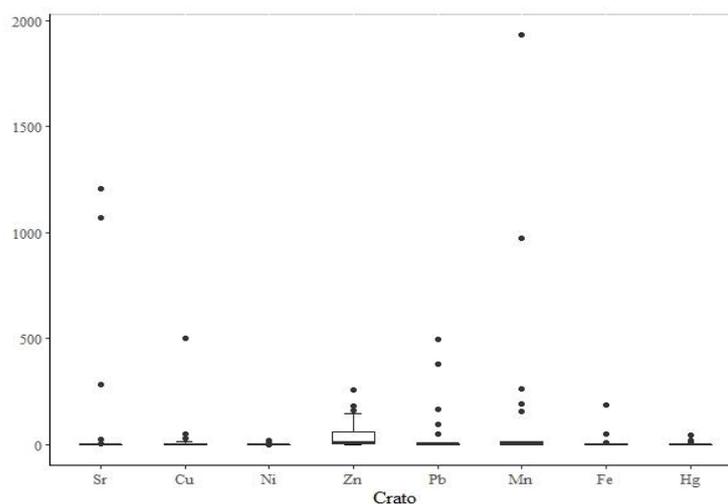
**Tabela 2.** Matriz de correlação de Pearson para os metais estudados na Formação Crato da Bacia do Araripe, NE do Brasil. Valores em negrito são significativos diretos e valores em vermelho são significativos inversos (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 21$ ).

	Hg (ng/g)	TOC (%)	Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	Al ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Hg (ng/g)</b>	1,000									
<b>TOC (%)</b>	0,258	1,000								
<b>Sr (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	0,326	-0,150	1,000							
<b>Cu (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>0,687</b>	0,027	0,407	1,000						
<b>Ni (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	-0,227	0,309	<b>-0,663</b>	-0,125	1,000					
<b>Zn (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	0,165	-0,306	-0,192	0,126	-0,083	1,000				
<b>Pb (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>0,642</b>	-0,051	0,097	0,418	-0,179	<b>0,691</b>	1,000			
<b>Mn (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	0,004	-0,236	0,161	-0,070	<b>-0,524</b>	0,323	0,038	1,000		
<b>Fe (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	-0,124	0,291	<b>-0,461</b>	-0,249	<b>0,559</b>	0,000	0,136	-0,349	1,000	
<b>Al (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	-0,258	<b>0,474</b>	<b>-0,586</b>	-0,106	<b>0,910</b>	-0,319	-0,296	<b>-0,583</b>	<b>0,544</b>	1,000

Fonte: Autores.

A correlação do Al com o Ni ( $r = 0,910$ ) e Fe ( $r = 0,544$ ) indicam que provavelmente que esses elementos são de fonte litogênica. O EF dos metais da Formação Crato são apresentados através da Figura 9 (Apêndice A).

**Figura 9.** Fator de enriquecimento dos metais Sr, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Hg na Formação Crato da Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Legenda: Os pontos na Figura 9 representam os valores anômalos ou outliers.

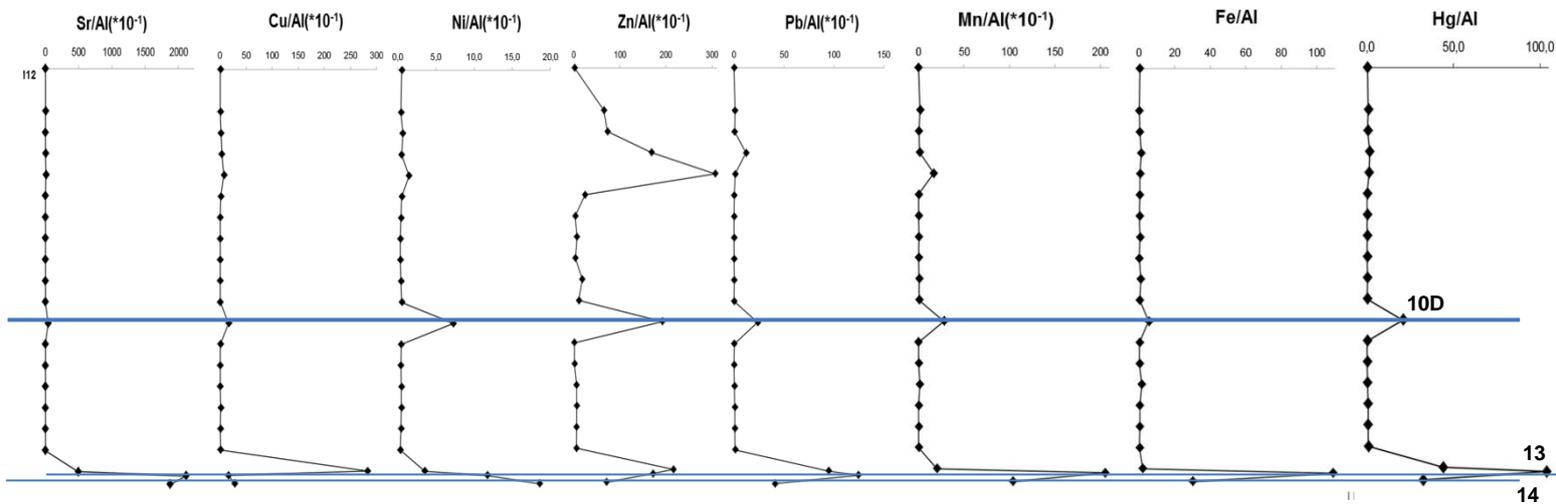
Fonte: Autores.

A Formação Crato apresentou vários pontos com elevado EF (Figura 9; Apêndice A), indicando uma composição elementar enriquecida quando comparada a valores de referência (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984), e corroboram com o enriquecimento das razões elemento/Al observado em pontos específicos (Apêndice

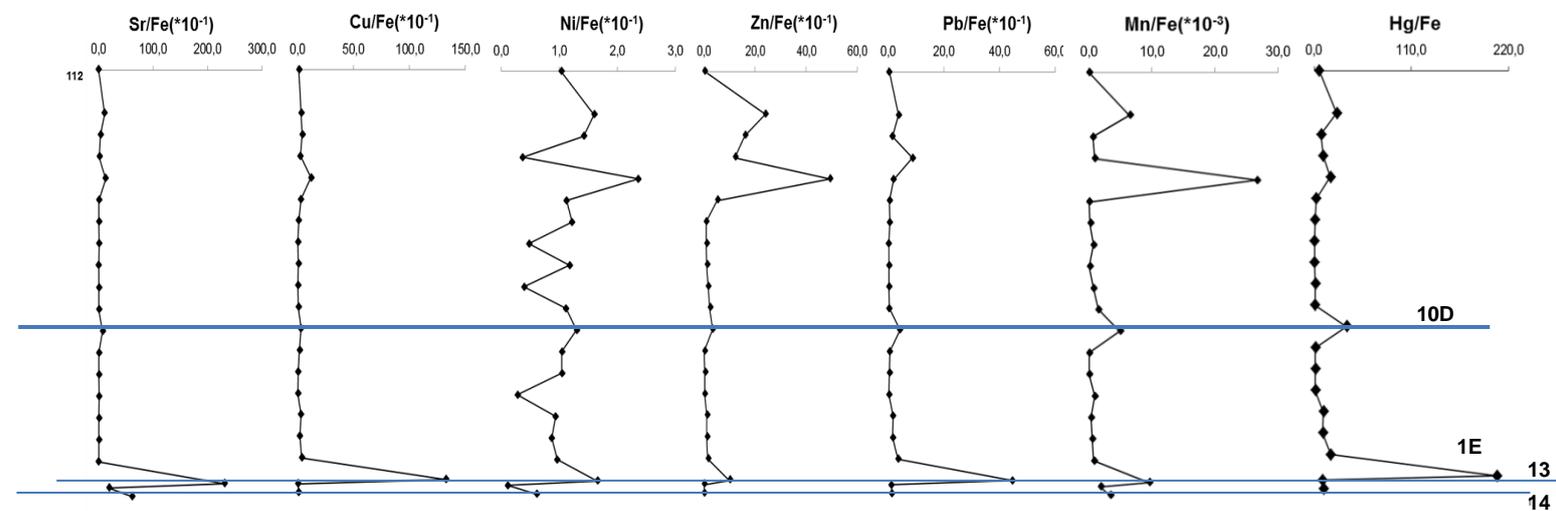
B), sendo possível perceber que essa formação foi marcada por inúmeros momentos de alterações ambientais. Todas as amostras analisadas apresentaram enriquecimento de Zn (Apêndice A). O zinco encontra-se presente em condições de óxidas até subóxidas como íons solúveis ( $Zn^{2+}$ ,  $ZnCl^+$ ). É um elemento geralmente enriquecido no sedimento devido à formação de complexos organometálicos ou minerais de sulfeto (TRIBOVILLARD et al., 2006; MÄRZ, 2007).

Apresenta-se a seguir as distribuições estratigráficas de diferentes relações elementares elemento/Al, elemento/Fe e elemento/TOC ao longo da Formação Crato (Fig. 10-12).

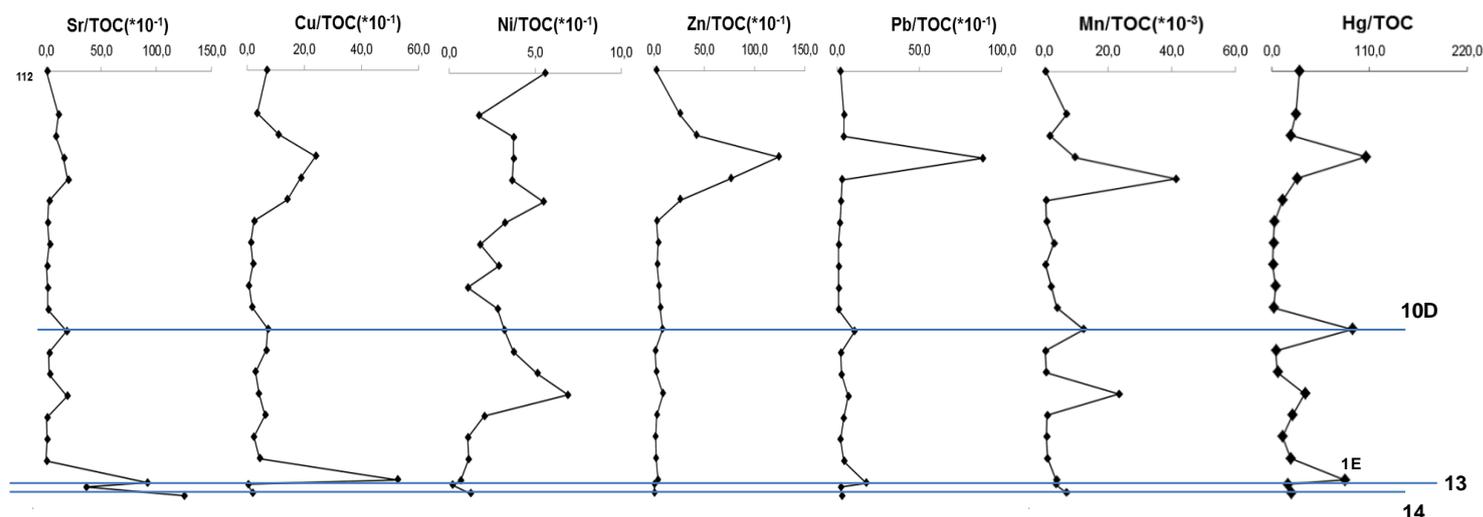
**Figura 10.** Razão elemental metal/Al em amostras da Formação Crato, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 11.** Razão elemental elemento/Fe em amostras da Formação Crato, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 12.** Razão elemental elemento/TOC da Formação Crato, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Fonte: Autores.

A Formação Crato apresentou enriquecimentos pontuais, sendo destacados os pontos 14, 13, e 10D (Figs. 10-12; Apêndice A). Os pontos 14, 13 e 10D coletados na Mina do Idemar pertencem a uma sequência estratigráfica, localizados nos níveis dos carbonatos laminados (comercial), calcário creme (escavação controlada) e calcário siltoso, respectivamente. Esses pontos apresentam como similaridade o elevada razão Sr/Cu (ver Apêndice E) indicando um paleoclima de intensa aridez, além do forte enriquecimento de Hg, como resultado da razão Hg/Al (Fig. 10; Apêndice B), Hg/Fe (Fig. 11; Apêndice C) e Hg/TOC (Fig. 12; Apêndice D) como possível contribuição externa à bacia relacionada a transgressão marinha ou mesmo deposição atmosférica. O Hg apareceu correlacionado apenas o Cu ( $r=0,687$ ) e Pb ( $r=0,642$ ), o que pode ser um indício a deposição atmosférica oriunda de atividade vulcânica. Destaca-se que o Aptiano-Albiano no intervalo estudado (~111-115 Ma), representa um período decisivo, com grandes mudanças tectônicas, do nível do mar, do clima e das comunidades planctônicas marinhas (SABATINO et al., 2018).

Segundo Sabatino et al. (2018) o intervalo estratigráfico do Aptiano Superior e Albiano Inferior documentou perturbações importantes no ciclo do carbono associado ao Evento de Anoxia Oceânica (OAE) possivelmente conectado com pulsos na atividade vulcânica e a formação do platô do sul de Kerguelen. As incertezas na definição da idade para este intervalo impede uma conexão de causa e efeito precisa e definitivamente convincente entre esses dois eventos. Mas, um registro sedimentar da seção de Poggio le Guaine, localizada na Bacia da Úmbria-

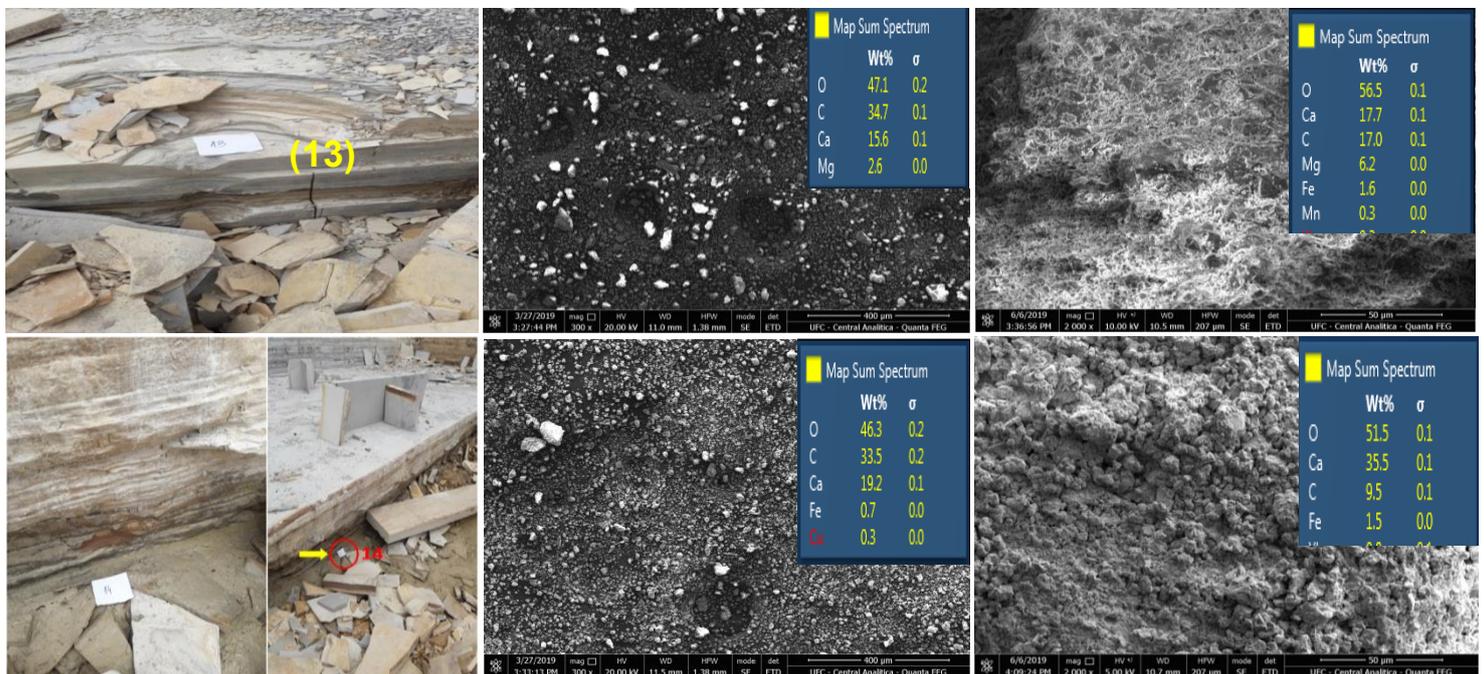
Marche, na Itália, mostra níveis anômalos de Hg durante o intervalo mencionado. O enriquecimento de Hg registrado está possivelmente relacionado a aumentos rápidos nos teores atmosféricos de Hg associados a libertações maciças de Hg vulcânico na atmosfera. Sendo sugerido a existência de um pulso principal para a atmosfera, ocasionando um incremento nas concentrações de Hg relacionado à atividade vulcânica da LIP Kerguelen, considerado o segundo maior platô oceânico após o planalto de Ontong-Java no Pacífico Sul (COURTILLOT; RENNE, 2003). O primeiro pulso maciço do magmatismo de Kerguelen criou o platô do sul de Kerguelen (110-118 Ma) (SABATINO et al., 2018). As anomalias de Hg registradas em Sabatino et al. (2018) apontadas como consequências da atividade vulcânica de Kerguelen apresentam-se dentro espaço de tempo registrado na Formação Crato da Bacia do Araripe, em que também apresentam enriquecimento de Hg, podendo-se sugerir como uma consequência preliminar do carregamento de Hg global para o meio ambiente durante as erupções vulcânicas de Kerguelen.

Os pontos supracitados também apresentam enriquecimento em Fe e Mn. As principais fontes de Mn e Fe em carbonatos marinhos são: (1) a atividade hidrotermal das cristas oceânicas, e (2) insumos detríticos da erosão de massas de terra expostas, mesmo que este fluxo seja retido em sedimentos de plataforma costeira (VINCENT et al., 2006). Segundo Gertsch et al. (2011) as atividades hidrotermais podem ser avaliadas através de proxies hidrotermais  $Al/(Al + Fe + Mn)$ . Em todas as formações em estudo da Bacia do Araripe, os proxies hidrotermais indicam que a influência hidrotermal estava ausente (Apêndice E). Considerando que as fontes hidrotermais podem ser descartadas, sugere-se neste caso, que as fontes mais prováveis de Fe e Mn devem ter sido à entrada de sedimentos detríticos derivados de áreas terrestres expostas e desgastadas, através do intemperismo de solos e/ou precipitação através de chuvas permitindo que pequenas quantidades de Fe e Mn fossem retrabalhados e possivelmente incorporados aos sedimentos (VINCENT et al., 2006).

A composição dos pontos 14 e 13 coletados nesta Formação foi caracterizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise qualitativa, de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo possível, identificar a presença de elementos como Mg, Mn e Fe ligados à carbonato (Figura 13). Os carbonatos em rochas sedimentares são compostos principalmente por

aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Apesar de apresentarem a mesma composição química, estes minerais apresentam sistemas cristalográficos diferentes, sendo a calcita um sistema hexagonal, enquanto, a aragonita um sistema ortorrômbico (AGUIAR, 2014). A calcita pode conter quantidade variável de  $\text{Mg}^{2+}$  sendo reconhecida como, calcita baixo-magnésiana (<4 mol%  $\text{MgCO}_3$ ) e calcita alto-magnésiana (>4 mol%  $\text{MgCO}_3$ ). A aragonita e a calcita alto-magnésiana são menos estáveis que a calcita baixo-magnésiana. Considerando que todas essas três formas carbonáticas podem ser substituídas por dolomita, a maioria dos carbonatos no registro geológico podem ser constituídos por calcita baixo-magnésiana e/ou dolomita (MORSE, 2007; TONIETTO, 2010).

**Figura 13.** Imagem do ponto de coleta 13 e 14 na Formação Crato, Bacia do Araripe, NE do Brasil e da textura das rochas sedimentares através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



Fonte: Autores.

Nesses ambientes, possivelmente, ocorre a existência de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). A dolomita, geralmente apresenta-se associada à calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), ambos constituem um dos minerais carbonáticos mais comuns na natureza. No entanto, em um contexto geral, a dolomita não é primária, mas sim secundária, formada, por meio da substituição do cálcio da calcita pelo magnésio. Em condições

de laboratório, a evaporação de efêmeras águas lacustres produziu aragonita e não dolomita (SUGUIO, 2003).

Segundo Tonietto (2010) as dolomitas primárias são muito raras e estão limitadas a ambientes evaporativos (como, lagunas, lagos e planícies de maré) que diante das condições cinéticas possibilitou sua sedimentação. Suguio (2003), destacou as características físicas e química para formação da dolomita primária envolvendo, alta temperatura, pH baixo e salinidade até oito vezes superior a água marinha moderna. Isso indica que as águas tinham altas razões  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ , alta alcalinidade e apenas pequenas quantidades de sulfato em solução. Os carbonatos de cálcio e magnésio podem formar-se em lagos porque a relação  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  das águas do lago aumenta devido à remoção de íons  $Ca^{2+}$  através da precipitação de calcita (FUHRMANN, 2003).

Segundo Fuhrmann (2003), outras possíveis origens para a formação da dolomita inclui a contribuição detrital, a concentração evaporativa elevada da água subterrânea, o soterramento tardio diagenético e dolomitos hidrotermais e metabolismo bacteriano de precipitação da dolomita. Em relação ao último, o autor destaca que a ação microbiana pode ter controlado a precipitação primária em ambientes de lago especialmente anóxicos e hipersalinos, sendo sugerido que a mediação de bactérias pode ter tido um papel importante na formação da dolomita, pois bactérias redutoras teriam metabolizado o sulfato, usando os íons de magnésio dentro de suas células para muitas funções fisiológicas vitais.

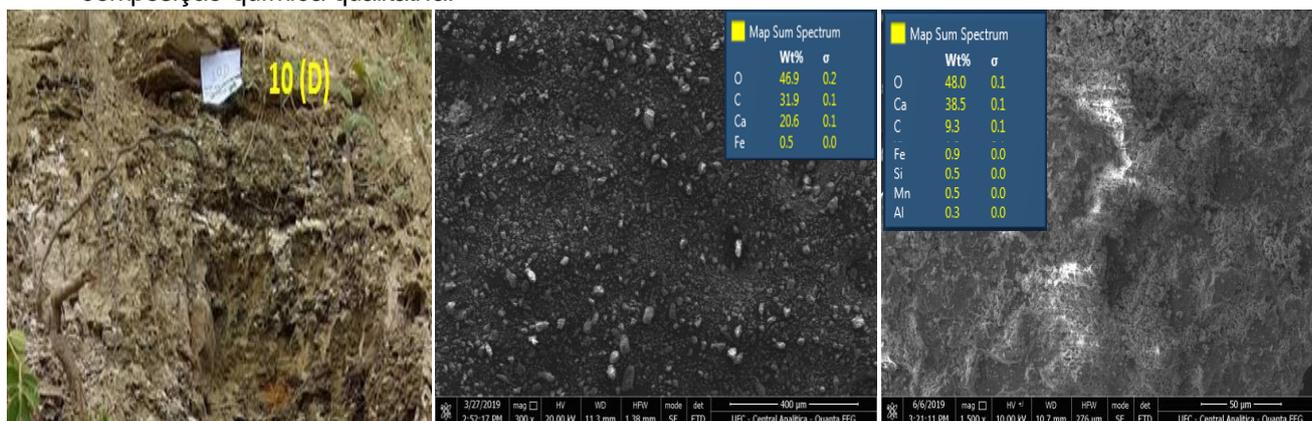
Morse (2007) discute sobre a forte interação do Sr com calcita e aragonita, mostrando que na salinidade da água do mar, o coeficiente de partição Sr observado em calcita é fortemente dependente da taxa de precipitação e que a acomodação de estrôncio na aragonita é muito mais extensa do que na calcita.

Nesse contexto, o enriquecimento de Sr (Apêndice A), nos pontos 13 e 14 pode indicar precipitação sob elevados níveis de salinidade, e sob influência de condições mais quentes nesse período, considerando elevada razão Sr/Cu (BAI et al., 2015; CAO et al., 2015).

O ponto 10D da Formação Crato, coletado na Mina do Idemar, encontra-se localizado no perfil estratigráfico nos níveis carbonatos acima da exploração comercial. Através de análise de EDS (Fig. 14), observou-se que esse ponto possivelmente é constituído por calcita ( $CaCO_3$ ), enriquecida de siderita ( $FeCO_3$ ),

sendo esta última encontrada com frequência em sedimentos lacustres (SUGUIO, 2003). O ferro divalente ( $\text{FeCO}_3$ ) é relativamente raro em ambientes marinhos normais, porque o Fe (II) é tipicamente sequestrado pela primeira vez como fases sulfídicas durante a redução do sulfato microbiano. A siderita é, portanto, mais tipicamente encontrada em ambientes redutores não marinhos (MORSE, 2007).

**Figura 14.** Imagem do ponto de coleta 10(D) na Formação Crato, Bacia do Araripe, NE do Brasil e da textura da rocha sedimentar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



Fonte: Autores.

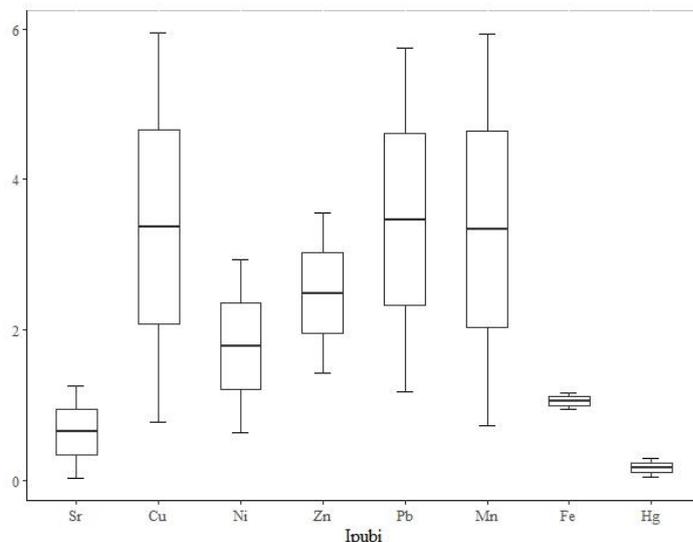
Baseando-se na razão Cu/Sr (Apêndice E) esse ponto apresenta o registro de condições quentes. Sendo possível observar também a presença de pico de Hg, como resultado da razão Hg/Al (Fig. 10; Apêndice B), Hg/Fe (Fig. 11; Apêndice C) e Hg/TOC (Fig. 12; Apêndice D) como possível contribuição externa à bacia relacionada possivelmente a deposição atmosférica.

## Formação Ipubi

As amostras da Formação Ipubi foram coletadas em mina na cidade de Trindade/PE e se caracterizaram por ser um folhelho pirobetuminoso. Esta Formação teve apenas dois pontos coletados por conta da dificuldade de acesso e amostragem. Nesse contexto, destaca-se a impossibilidade de realizar a matriz de correlação, conforme realizada para as demais formações em estudo. No entanto, considerando a importância dos dados obtidos apresentam-se a seguir o EF e as razões elementares obtidas.

O EF dos metais da Formação Ipubi são apresentados através da Figura 15 (Apêndice A).

**Figura 15.** Fator de enriquecimento dos metais Sr, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Hg na Formação Ipubi da Bacia do Araripe, NE do Brasil.

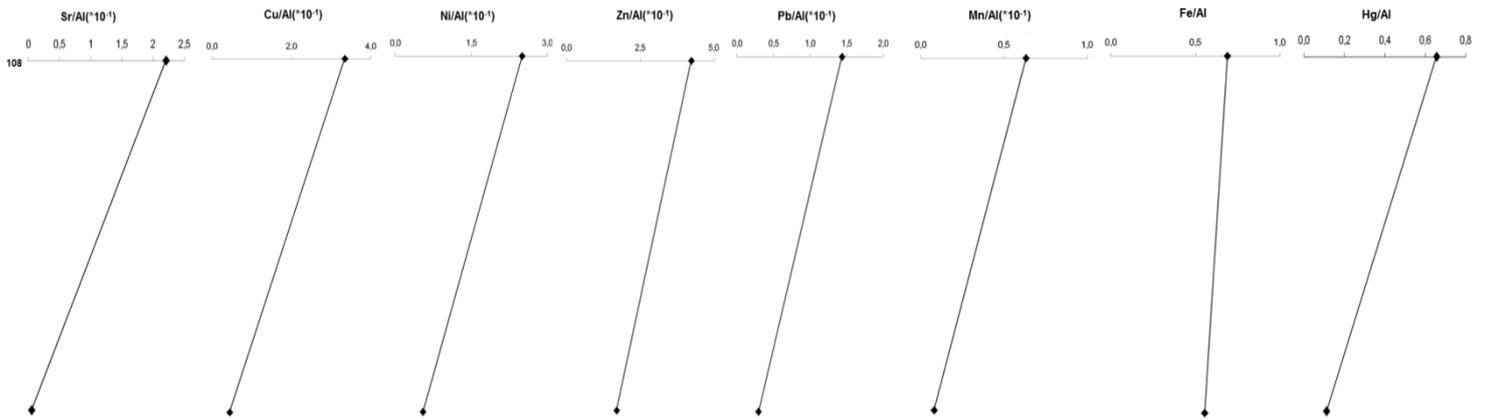


Fonte: Autores.

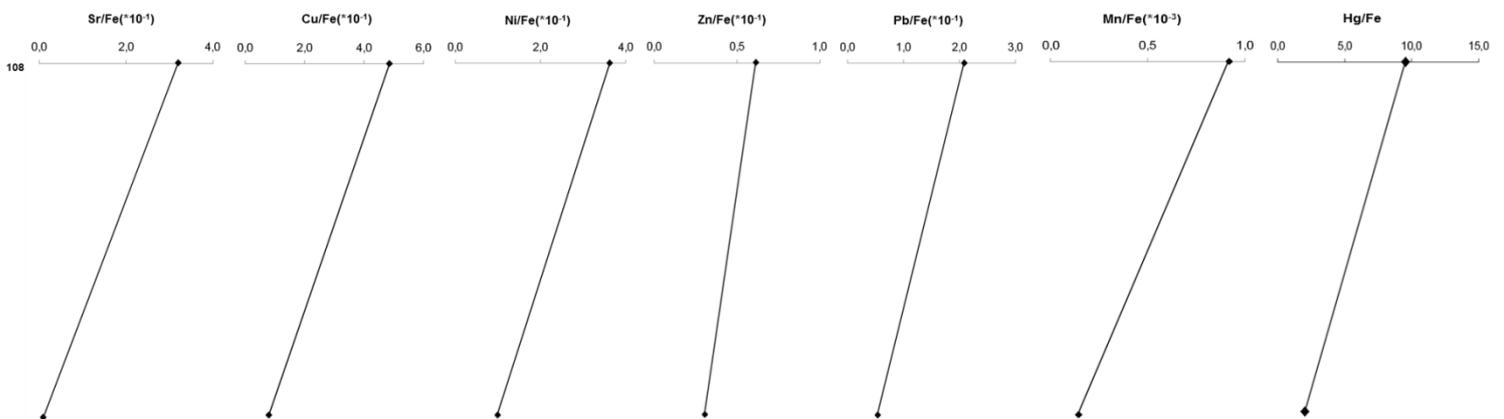
Através da Fig. 15 observou-se elevada amplitude entre os pontos avaliados do EF na Formação Ipubi. Pois, no ponto 9.2 (B), todos os metais apresentaram-se empobrecidos quando comparados ao xisto médio (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Destaca-se o Mn que se apresentou bastante empobrecido ( $EF_{Mn} = 0,73$ ; ver Apêndice A), o que pode ser indicativo de ambiente com restrição de oxigênio ( $O_2$ ) em torno da interface água/sedimento (CALVERT; PEDERSEN, 1993; RAKOCINSKI et al., 2018). Já, o ponto 9.1 (A) sobreposto a 9.2 (B), apresentou valores de EF consideravelmente superiores ao ponto 9.2(B), inclusive em relação ao Mn (Apêndice A), podendo indicar alterações significativas nas condições redox na seção.

Apresenta-se a seguir as distribuições estratigráficas de diferentes relações elementares elemento/Al, elemento/Fe e elemento/TOC ao longo da Formação Ipubi (Fig. 16-18).

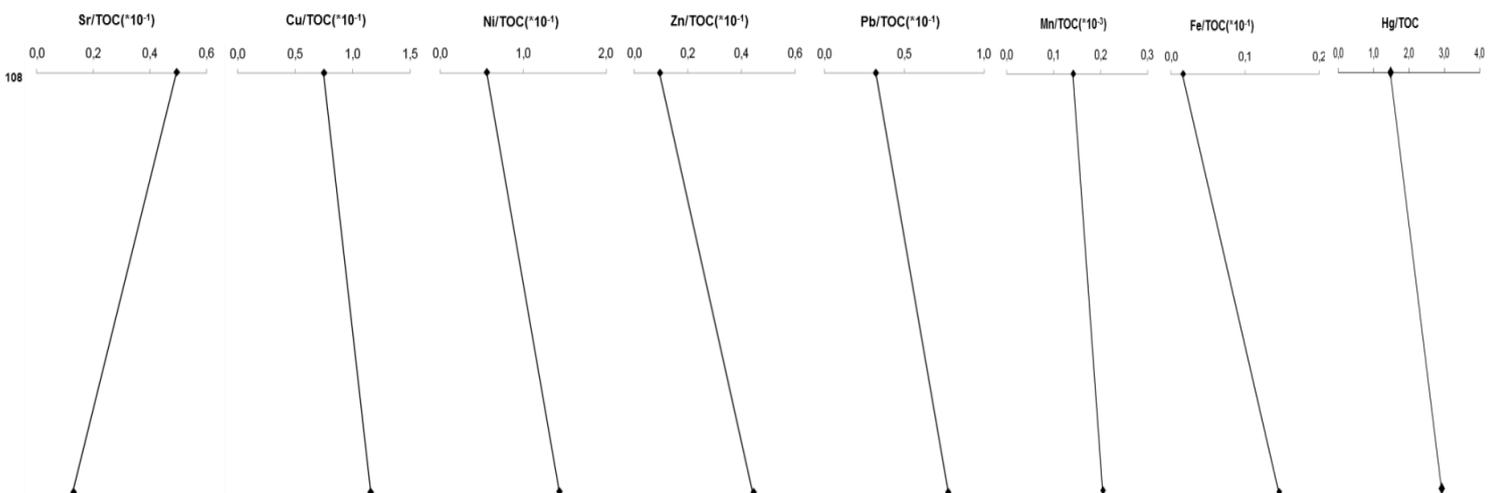
**Figura 16.** Razão elementar elemento/Al da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 17.** Razão elementar elemento/Fe da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 18.** Razão elementar elemento/TOC da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Fonte: Autores.

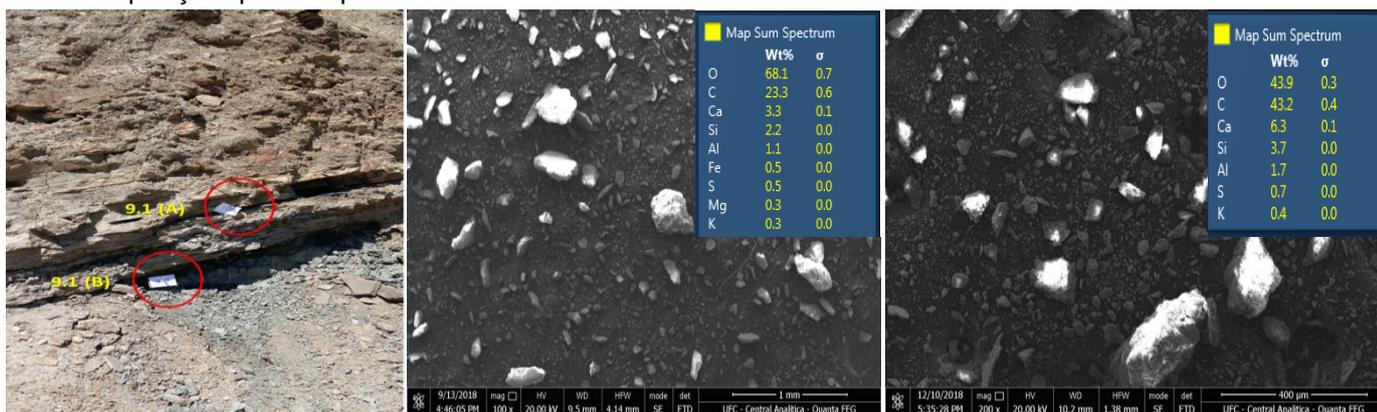
O ponto 9.1 (A) foi o único que apresentou elevado TOC (11,2%, ver Apêndice D), sendo indicativo de elevada produtividade no ambiente. As razões observadas

na Fig. 18 sugerem uma forte correlação entre os metais e a matéria orgânica existente nesta Formação possivelmente associada a forte afinidade de adsorção dos metais pela matéria orgânica.

Os materiais orgânicos nos folhelhos betuminosos foram observados em bacias marítimas estagnadas e/ou bacias fechadas, tendo como condição necessária à falta de circulação da água ou que circule raramente, favorecendo uma deposição muito lenta de detritos clásticos. A circulação restrita significa que o oxigênio da água do fundo é usado na oxidação da matéria orgânica e não é repostp, de maneira que os organismos mortos descendo até o fundo, não conseguem se decompor completamente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Assim, os compostos de carbono de seus corpos decompõem-se apenas de maneira parcial, através de reações auxiliares por bactérias anaeróbias, e os produtos destas reações acumulam-se sob forma de lama preta (KRAUSKOPF, 1972).

Esse ponto, conforme resultado da análise de EDS (Fig. 19), registrou a presença de S, possivelmente na forma de sulfeto. Considerando que facies contendo sulfeto corrependem a um ambiente com lenta circulação de água, de máxima profundidade e mais redutor da bacia, podendo alcançar alcalinidade elevada por conta da liberação de amônia gerada a partir das proteínas de animais mortos e detritos orgânicos. O sulfeto (biogênico ou vulcanogênico) lançado sob forma  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  precipita-se com metais, mas não é a única forma a ser precipitada, pois em certas situações os carbonatos de ferro e manganês podem se depositar sob condições redutoras (CARVALHO, 1995).

**Figura 19.** Imagem do ponto de coleta 9.1(A) na Formação Ipubi, Bacia do Araripe, NE do Brasil e da textura da rocha sedimentar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



Fonte: Autores.

Além disso, o baixo teor de Mn sugere que as condições anóxicas estiveram presentes (CALVERT; PEDERSEN, 1993), e considerando a razão Sr/Cu observou-se um paleoclima oscilante entre úmido a árido.

### Formação Romualdo

A Tabela 3 apresenta o coeficiente de correlação (r) entre os elementos analisados na Formação Romualdo (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 13$ ), sendo possível observar a significância das correlações entre os elementos. Em relação ao carbono orgânico total (TOC), apenas o Fe e Al apresentaram-se correlacionados. Em relação à correlação com o Al, os elementos Cu, Ni e Zn apresentaram-se correlacionados diretamente e com Sr inversamente.

**Tabela 3.** Matriz de correlação de Pearson para os metais estudados na Formação Romualdo da Bacia do Araripe. Valores em negrito são significativos diretos e valores em vermelho são significativos inversos (Pearson,  $p < 0,05$ ;  $n = 13$ ).

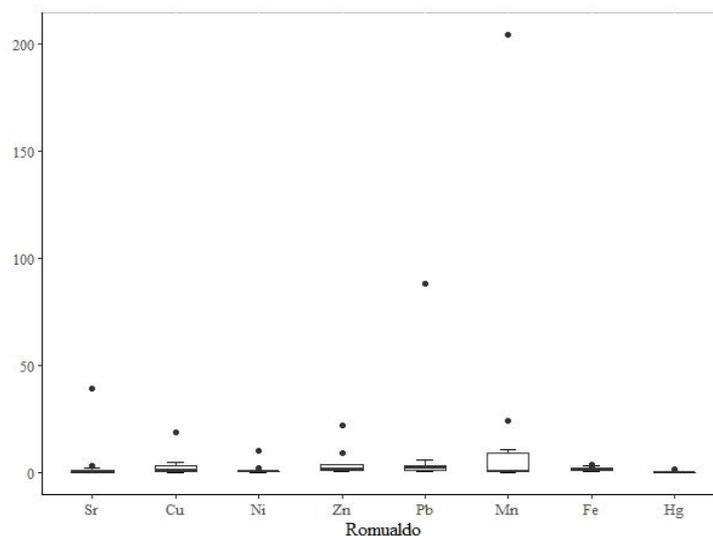
	Hg (ng/g)	TOC (%)	Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	Al ( $\mu\text{g/g}$ )
Hg (ng/g)	1,000									
TOC (%)	-0,036	1,000								
Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	-0,171	<b>-0,575</b>	1,000							
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	0,505	0,275	-0,237	1,000						
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	0,311	0,237	-0,405	<b>0,699</b>	1,000					
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	0,392	0,229	-0,251	<b>0,825</b>	<b>0,941</b>	1,000				
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	0,454	-0,422	-0,150	0,534	0,312	0,349	1,000			
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	0,179	-0,112	0,538	-0,013	-0,288	-0,085	-0,208	1,000		
Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	0,307	<b>0,592</b>	<b>-0,718</b>	0,484	<b>0,762</b>	<b>0,649</b>	0,100	-0,539	1,000	
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	-0,089	<b>0,601</b>	<b>-0,664</b>	<b>0,624</b>	<b>0,704</b>	<b>0,611</b>	0,156	-0,485	<b>0,716</b>	1,000

Fonte: Autores.

A correlação do Al com o Cu ( $r = 0,624$ ), Ni ( $r = 0,704$ ), Zn ( $r = 0,611$ ) e Fe ( $r = 0,716$ ) indicam que provavelmente que esses elementos são de fonte litogênica.

O EF dos metais da Formação Romualdo são apresentados através da Figura 20 (Apêndice A).

**Figura 20.** Fator de enriquecimento dos metais Sr, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe e Hg na Formação Romualdo da Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Legenda: Os pontos na Figura 20 representam os valores anômalos ou outliers.

Fonte: Autores.

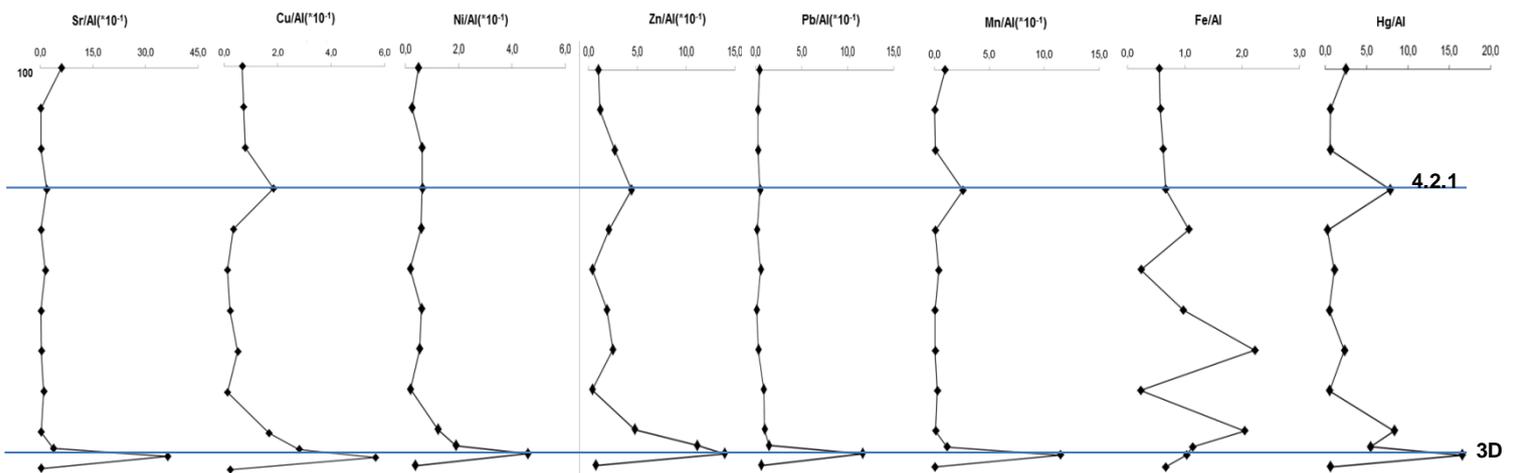
A Formação Romualdo mostra flutuações redox de alguns elementos sensíveis, como Cu, Ni e Zn (FRANÇOIS, 1988; BRUMSACK, 2006; TRIBOVILLARD et al., 2006; CALVERT; PEDERSEN, 2007; RAKOCINSKI et al., 2018) refletindo fortes enriquecimentos (com valores  $EF_{Cu} = 19,02$ ;  $EF_{Ni} = 10,23$ ;  $EF_{Zn} = 22,21$ , respectivamente no ponto 3D; ver Apêndice A). Este tipo de distribuição dos elementos redox-sensíveis sugere que os sedimentos da Formação Romualdo foram formados em condições anóxicas. No aspecto geral, o Mn apareceu fortemente enriquecimento, indicando um ambiente, possivelmente, bem oxigenado em torno da interface água/sedimento, pois sedimento óxido é um fator proeminente para o enriquecimento desse elemento (ALGEO; MAYNARD, 2004; CALVERT; PEDERSEN, 1993). Apesar de uma intensa oscilação em termos de enriquecimento e empobrecimento de Mn, os resultados apresentados suportam a visão de que o comportamento do Mn no ciclo marinho é sensivelmente controlado por reações redox e a reciclagem ocorre na fronteira entre ambientes oxigenados e reduzidos (contendo sulfeto), quer estejam em uma água ou em uma coluna de sedimentos (CALVERT; PRICE, 1972). Nesse contexto, destaca-se que a oscilação de Mn é esperada considerando este elemento ser muito móvel na redução de sedimentos e pode escapar para a coluna de água ou ficar preso em carbonatos de Mn autógenos ou como óxidos (TRIBOVILLARD et al., 2006; RAKOCINSKI et al.,

2018). De modo geral, destaca-se que pontos de baixo enriquecimento ou mesmo empobrecimento de Mn sugere que as condições anóxicas estiveram presentes, mas eram leves e/ou breves. O Mn é um elemento geralmente empobrecido em condições anóxicas, enquanto elementos como Cd, Cu, Mo, Ni, V e Zn são enriquecidos devido à formação de complexos organometálicos ou minerais de sulfetos (TRIBOVILLARD et al., 2006; MÄRZ, 2007).

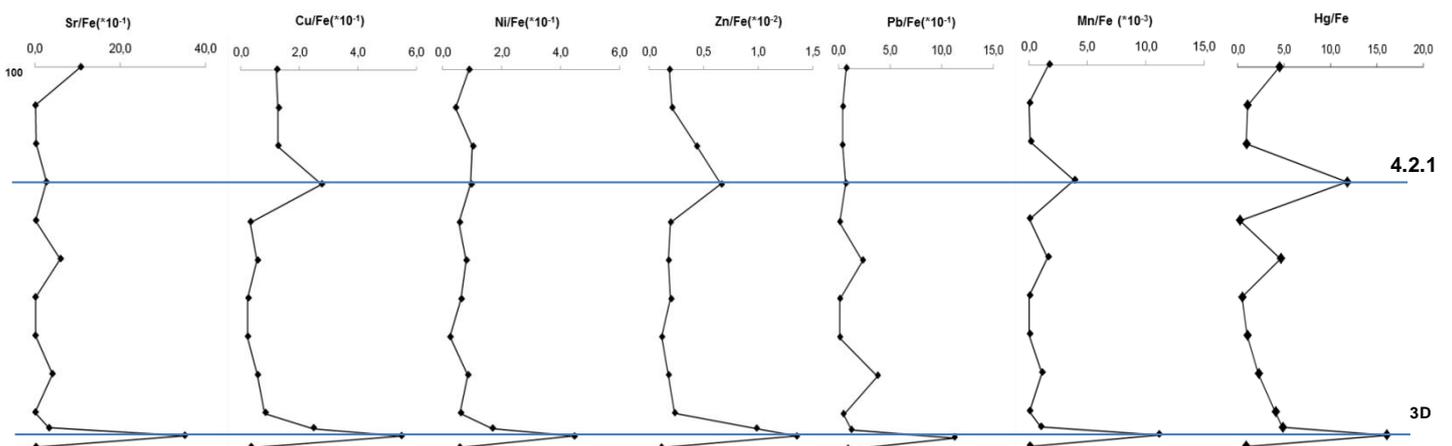
Além disso, conflito na interpretação da condição redox possibilita refletir que esses “elementos sensíveis redox” estão sujeitos a incertezas, podendo não documentar precisamente as condições redox de água e sedimentos durante o tempo de deposição de sedimentos, devendo ser usados com cautela ao refletir as condições redox (BRUMSACK, 2006; CAO et al., 2012; SCHOEPFER et al., 2015).

Apresenta-se a seguir as distribuições estratigráficas de diferentes relações elementares elemento/Al, elemento/Fe e elemento/TOC ao longo da Formação Romualdo (Fig. 21-23).

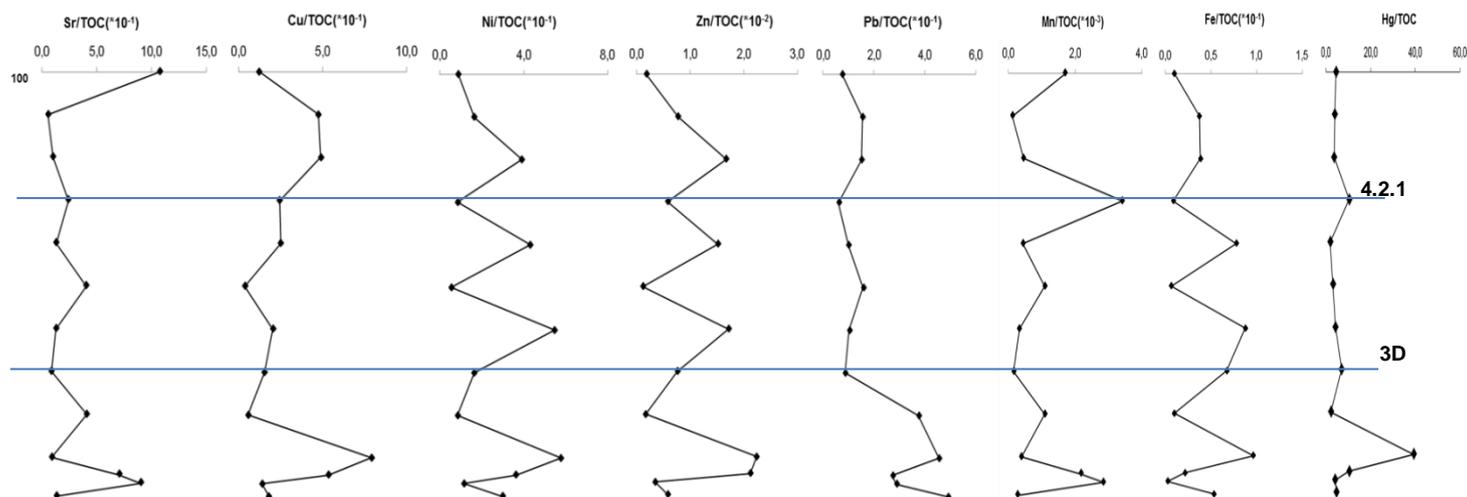
**Figura 21.** Razão elemental elemento/Al da Formação Romualdo, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 22.** Razão elemental elemento/Fe da Formação Romualdo, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



**Figura 23.** Razão elementar elemento/TOC da Formação Romualdo, Bacia do Araripe, NE do Brasil.



Fonte: Autores.

A Formação Romualdo em todos os pontos analisados, observou-se uma intensa oscilação em termos de enriquecimento e empobrecimento de Fe/Al (Figura 21), indicando forte alteração redox no período. Em relação a pontos específicos de enriquecimento, destacam-se 3D e 4.2.1.

O ponto 3D caracterizado por arenito fino a grosso, tendo apresentado enriquecimento nas razões elemento/Al (Figura 21; Apêndice B) e elemento/Fe (Figura 22; Apêndice C). No entanto, ao realizar a razão elemento/TOC, observou-se que os picos diminuem sendo indicativo de correlação dos elementos químicos com a matéria orgânica existente, apesar do baixo teor de TOC (0,68%, ver Apêndice D) neste ponto.

A análise de composição através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise qualitativa, de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 24), identificou a presença de elementos como C, Ca, O, entre outros como Si e Al.

**Figura 24.** Imagem do ponto de coleta 3D na Formação Romualdo, Bacia do Araripe, NE do Brasil e da textura da rocha sedimentar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



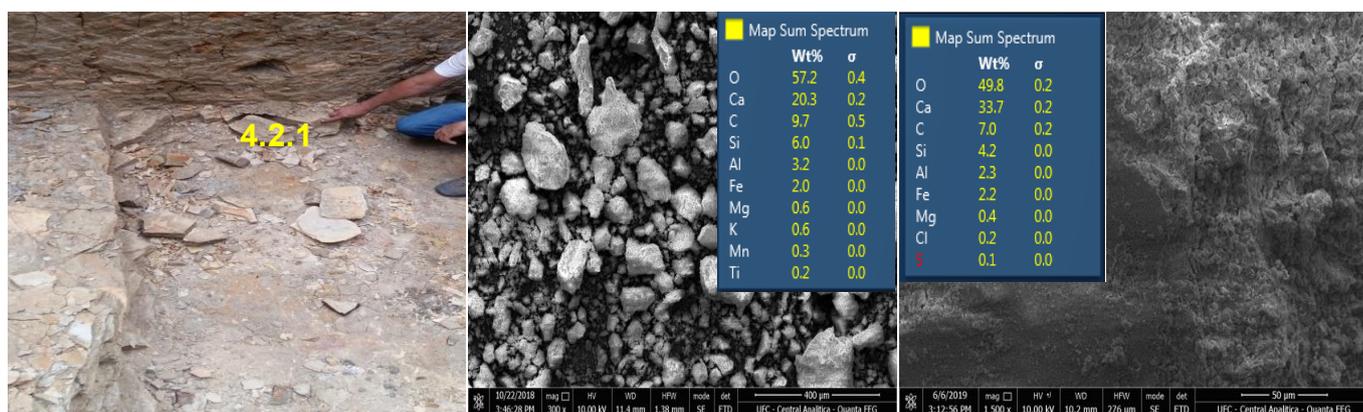
Fonte: Autor

O ponto 4.2.1 é uma amostra de carbonato, coletado na base assembléia fossilífera, localizado no Parque dos Pterossauros. Esse ponto apresenta enriquecimento em todas as razões elemento/Al (Figura 21), elemento/Fe (Figura 22) e elemento/TOC (Figura 23). Além disso, a elevada razão Sr/Cu indicou um paleoclima quente (ver Apêndice E). Destaque ainda para o Hg, que não apresentou correlação com nenhum dos metais investigados (Tabela 3) e apresentou similaridade de tendência de enriquecimento nas razões Hg/Al (Figura 21; Apêndice B), Hg/Fe (Figura 22; Apêndice C) e Hg/TOC (Figura 23; Apêndice D), adicionalmente a falta de correlação significativa com TOC e Fe (Tabela 3), mostrando que a eliminação de matéria orgânica e/ou adsorção em argilominerais ou em óxidos de ferro hidratado tiveram um papel limitado (CHARBONNIER et al., 2017).

A química redox, as alterações litológicas, a taxa de sedimentação são todas consideradas como principais fatores responsáveis pela concentração de Hg e pelas excursões da razão Hg/TOC. Assim, um incremento externo e global pode ser uma explicação plausível para as influências locais (PERCIVAL et al., 2015). Em depósitos sedimentares, o Hg é preferencialmente adsorvido em matéria orgânica, óxidos de ferro hidratado e/ou minerais argilosos (CHARBONNIER et al., 2017). Portanto, os teores de Hg, no presente estudo, não apresentaram correlação significativa com alumínio, ferro nem com TOC (Tabela 3). Nesse contexto, a origem das anomalias sedimentares de Hg pode ser avaliada por meio da distinção entre os enriquecimentos relacionados ao conteúdo de TOC, Fe e/ou Al, e enriquecimentos relacionados à atividade vulcânica.

A análise de composição através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise qualitativa, de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 25), identificou a presença de elementos como C, Ca, O, entre outros como Cl e S.

**Figura 25.** Imagem do ponto de coleta 4.2.1 na Formação Romualdo, Bacia do Araripe, NE do Brasil e da textura da rocha sedimentar através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com a composição química qualitativa.



Fonte: Autor

## 5. Conclusões

Esse artigo representou um estudo inovador envolvendo a compreensão geoquímica em formações da Bacia do Araripe. A partir dos dados iniciais disponíveis, algumas indicações sobre o significado geoquímico foram dadas aqui como um resumo dos compartimentos estudados:

1. Foi limitada a indicação geral da condição redox das seções, sendo possível inferir pontualmente algumas características deposicionais. Sendo corroborado que os elementos redox-sensíveis ou suas combinações devem ser usados com cautela ao refletir as condições redox;
2. Atividades vulcânicas deixaram registros na Bacia do Araripe em diferentes períodos deposicionais das formações em estudo, sendo ainda uma incógnita quanto ao seu transporte para a bacia, diretamente por deposição atmosférica e/ou transgressões marinhas;

3. O uso de proxies de produtividade como Cu, Ni e/ou Zn apresentaram-se limitados considerando a comparação com TOC;
4. No geral, as amostras da Bacia do Araripe acumularam-se sob clima úmido tendo presenciado também breves episódios de condições de intensa aridez.

A variação na composição dos sedimentos detalhada no presente estudo indicou que a interpretação das razões elementares foi importante na compreensão dos processos geoquímicos em paleoambientais. Certamente, muito mais dados sobre a composição química do sedimento em na Bacia do Araripe são necessários para estabelecer uma relação mais precisa entre processos biogeoquímicos controladores da deposição dos diferentes elementos.

## REFERÊNCIAS

- ACHTERBERG, E.P.; BERG, V.D.; CONSTANT, M.G.; Boussemart, M.; Davison, W. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: productive Englishlake with seasonal deep-water anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 5233-5253, 1997.
- AGUIAR, J.E. Contribuição ao estudo da mineralogia de sedimentos na plataforma continental dos estados do Ceará, Piauí e Maranhão através da microscopia analítica sem/eds. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais), Universidade Federal do Ceará, 2014.
- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304 - 323, 2007.
- AHONEN, S.A.; HAYDEN, B.; LEPPÄNEN, J.J.; KAHILAINEN, K.K. Climate and productivity affect total mercury concentration and bioaccumulation rate of fish along a spatial gradient of subarctic lakes. **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 1586-1596, 2018.
- ALGEO, T.J.; CHEN, Z.Q.; FRAISER, M.L.; TWITCHETT, R.J. Terrestrial-marine teleconnections in the collapse and rebuilding of Early Triassic marine ecosystems. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 308, p. 1-11, 2011.

ALGEO, T.J.; MAYNARD, J.B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. **Chemical Geology**, v. 206, p. 289-318, 2004.

ARAÚJO, B. F.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; GOBO, R. R.; SIQUEIRA, V. C.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental brasileira: bacia de Campos - Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 33, p. 501-507, 2010.

ASSINE M.L. Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 22, n.3, p. 289-300, 1992.

ASSINE, M.L. Bacia do Araripe. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, p. 371-389, 2007.

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

BENIGNO, A.P.A.; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D. Estratigrafia de Hg como Tracador de Vulcanismo e Crises Biológicas na Transição Cretáceo-Paleogeno. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 655-671, 2018.

BERGQUIST, B.A. Mercury, volcanism, and mass extinctions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 114, 8675- 8677, 2017.

BOBCO, F.E.R.; GOLDBERG, K.; BARDOLA, T.P. Modelo deposicional do Membro Ipubi (Bacia do Araripe, nordeste do Brasil) a partir da caracterização faciológica, petrográfica e isotópica dos evaporitos. **Pesquisas em Geociências**, v. 44, n. 3, p. 431-451, 2017.

BRULAND, K.W., DONAT, J.R., HUTCHINS, D.A. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. **Limnology and Oceanography**, v. 36, p. 1555-1577, 1991.

BRUMSACK, H.-J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale Formation. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 232, p. 344- 361, 2006.

CALABRESE, S.; AIUPPA, A.; ALLARD, P.; BAGNATO, E.; BELLOMO, S.; BRUSCA, L.; ALESSANDRO, W.D.; PARELLO, F. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, 7401-7425, 2011.

CALVERT, S.E.; PEDERSEN, T.F. Elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. In:

HILLAIRE-MARCEL, C., VERNAL, A. (Orgs.). **Proxies in Late Cenozoic paleoceanography**, v.1, p. 567-644, 2007.

CALVERT, S.E.; PEDERSEN, T.F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. **Marine Geology**, v.113, p.67-88, 1993.

CALVERT, S.E.; PEDERSEN, T.F. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shales. **Economic Geology**, v. 91, p. 36-47, 1996.

CALVERT, S.E.; PRICE, N.B. Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the pore waters of marine sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 16, p. 245-249, 1972.

CANFIELD, D.E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. **Chemical Geology**, v. 114, p. 315-329, 1994.

CAO, H.; GUO, W.; SHAN, X.; MA, L.; SUN, P. Paleolimnological environments and organic accumulation of the Nenjiang Formation in the southeastern Songliao Basin, China. **Oil Shale**, v. 32, p. 5-24, 2015.

CAO, J.; WU, M.; CHEN, Y.; HU, K.; BIAN, L.; WANG, L.; ZHANG, Y. Trace and rare earth element geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam Basin, northwest China. **Geochemistry**, v. 72, p. 245-252, 2012.

CARVALHO, I.G. Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos. Salvador: Bureau Gráfica e Editora Ltda, 1995.

CASTRO, D.L.; CASTELO BRANCO, R.M.G. Caracterização da arquitetura interna das bacias do vale do cariri (NE do Brasil) com base em modelagem gravimétrica 3-D. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 17, p. 129-144, 1999.

CAVALCANTE, D.P. Geoquímica isotópica (Sm/Nd em rocha total) das formações da fase pré-rifte da Bacia do Araripe (CE): Análise de proveniência. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

CEARÁ STATE GOVERNMENT. Araripe: Geopark stories of a land, a culture and an environment/State Government Ceará/ Department of Municipalities/Ceará Cities Project - Cariri Central - Crato, 2012. 167p.

CHANG, H.; AN, Z.; WU, F.; JIN, Z.; LIU, W.; SONG, Y. A Rb/Sr record of the weathering response to environmental changes in westerly winds across the Tarim Basin in the late Miocene to the early Pleistocene. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 386, p. 364-373, 2013.

CHARBONNIER, G.; MORALES, C.; DUCHAMP-ALPHONSE, S.; WESTERMANN, S.; ADATTE, T.; FÖLLMI, K.B. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. **Nature - Scientific Reports** 7, article number: 40808, 2017.

COSTA, A.B.S.; CÓRDOBA, V.C.; SÁ, E.F.J.; SCHERER, C.M.S. Diagênese dos arenitos da tecnosequência rifte na Bacia do Araripe, NE do Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, p. 457-470, 2014.

COURTILLOT, V.E., AND RENNE, P.R. On the ages of flood basalt events. **Comptes Rendus Géoscience**, v. 335, p. 113-140, 2003.

DIAS, J. A análise sedimentar e os conhecimentos dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, 2004, 84p.

DREVER, J.I. The Geochemistry of Natural Water: Surface and Groundwater Environments. 3<sup>rd</sup> Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1997.

EVANS, C.; FREEMAN, C.R.; MONTEITH, D.T.; REYNOLDS, B.D.; FENNER, N. Terrestrial export of organic carbon. **Nature**, v. 415, p. 861-862, 2002.

FAMBRINI, G.L.; LEMOS, D.R.; TESSER Jr., S.; ARAÚJO, J.T.; SILVA-FILHO, W.F.; SOUZA, B.Y.C.; NEUMANN, V.H.M. Estratigrafia, Arquitetura Depositional e Faciologia da Formação Missão Velha (Neojurássico-Eocretáceo) na Área-Tipo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: Exemplo de Sedimentação de Estágio de Início de Rifte a Clímax de Rifte. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 11, p. 55-87, 2011.

FOSTER, I.D.L.; CHARLESWORTH, S.M. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and Explanation. **Hydrological Processes**, v. 10, p. 227-261, 1996.

FRAKES, L.A., Bolton, B.R. Origin of manganese giants: sea level change and anoxic-oxic history. **Geology**, v. 12, p. 83-86, 1984.

FRANÇOIS, R. A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. **Marine Geology**, v. 83, p. 285-308, 1988.

FUHRMANN, A. Geochemical Indicators of Paleoenvironmental and Paleoclimatic Change in Ancient and Recent Lake Deposits: Facies Models, Facies Distributions and Hydrocarbon Aspects. Tese (doutorado), Technischen Universität Berlin, 2003.

GETANEH, W. Geochemistry provenance and depositional tectonic setting of the Adigrat Sandstone northern Ethiopia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 35, p. 185-198, 2002.

GONG, Q.; WANG, X.; ZHAO, L.; GRASBY, S.E.; CHEN, Z.-Q.; ZHANG, L.; LI, Y.; CAO, L.; LI, Z. Mercury spikes suggest volcanic driver of the Ordovician-Silurian mass extinction. **Sci. Rep.** 7, 5304, 2017.

GONZALEZ-RAYMAT, H.; LIU, G.; LIRIANO, C.; LI, Y.; YIN, Y.; SHI, J.; JIANG, G.; CAI, Y. Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 69-86, 2017.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.B.; SANEI, H. Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crisis, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction) in NW Pangea. **Geological Magazine**, v.153, p. 285-297, 2016.

GRASBY, S.E.; BEAUCHAMP, B.; BOND, D.P.G.; WIGNALL, P.B.; SANEI, H. Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crisis, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction) in NW Pangea. **Geological Magazine**, v.153, p. 285-297, 2016.

GWOREK, B.; BEMOWSKA-KAŁABUN, O.; KIJENSKA, M.; WRZOSEK-JAKUBOWSKA, J. Mercury in marine and oceanic Waters - a review. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 227, p. 371, 2016.

HINKLEY T. K., LE CLOAREC M. F.; LAMBERT G. Fractionation of families of major, minor, and trace metals across the melt-vapor interface in volcanic exhalations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 3255-3263, 1994.

HINKLEY T. K.; LAMOTHE P. J.; WILSON S. A.; FINNEGAN D. L.; GERLACH T. M. Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v.170, 315-325, 1999.

HO, T.-Y.; WEN, L.-S.; YOU, C.-F.; LEE, D.-C. The trace-metal composition of size-fractionated plankton in the South China Sea: Biotic versus abiotic sources. **Limnology and Oceanography**, v. 52, 1776-1788, 2007.

HUERTA-DIAZ, M.A.; MORSE, J.W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 2681-2702, 1992.

JONES, D.S.; MARTINI, A.M.; FIKE D.A.; KAIHO, K. A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction? Mercury data from south China and Laurentia. **Geology**, v. 45, 631-634, 2017.

KRAUSKOPF, K.B. Introduction to Geochemistry. New York: McGraw-Hill, 2003.

KRAUSKOPF, K.B. Introdução à geoquímica. São Paulo: Polígono, 1972.

LACERDA, L.D.; TURCQ, B.; SIFEDDINE, A.; CORDEIRO, R.C. Mercury accumulation rates in Caço Lake, NE Brazil during the past 20.000 years. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 77, p. 42-50, 2017.

LE CLOAREC M.- F.; MARTY B. Volatile fluxes from volcanoes. *Terra Nova*, v.3, p. 17-27, 1991.

LÉZIN, C.; ANDREU, B.; PELLENARD, P.; BOUCHEZ, J.-L.; EMMANUEL, L.; FAURÉ, P.; LANDREIN, P. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. **Chemical Geology**, v.341, p.1-15, 2013.

LÉZIN, C.; CAETANO, P.S.; GONCALVES, P.; REY, J.; ROCHA, F.; ROCHA, R.B. Biosedimentary disturbances in shallow-water carbonate environments: an example from the Upper Hauterivian in the Lusitanian Basin. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 315-316, p. 24-37, 2012.

LIMA, M.M.R.B.F. Evolução geoquímica ambiental e avaliação da qualidade dos sedimentos estuarinos do Rio Jaboatão, Pernambuco. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal do Pernambuco, 2011.

LIMA, R.J.C.; SARARIVA, A.A.F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L.; FREIRE, P.T.C.; SASAKI, J.M. Caracterização espectroscópica de peixe do período Cretáceo (Bacia do Araripe). **Química Nova**, v. 30, p. 22-24, 2007.

LIOTTA, M.; SHAMAVU, P.; SCAGLIONE, S.; D'ALESSANDRO, W.; BOBROWSKI, N.; GIUFFRIDA, G.B.; TEDESCO, D.; CALABRESE, S. Mobility of plume-derived volcanogenic elements in meteoric water at Nyiragongo volcano (Congo) inferred from the chemical composition of single rainfall events. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 217, p. 254-272, 2017.

LIPINSKI, M.; WARNING, B.; BRUMSACK, H.-J. Trace metal signatures of jurassic/cretaceous black shales from the Norwegian shelf and the Barents sea. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 190, p. 459-475, 2003.

LITCH, O.A.B. A geoquímica multielementar na gestão ambiental identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. Tese (Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Paraná, 2001.

LOPEZ, P.; NAVARRO, E.; MARCE, R.; ORDONEZ, J. CAPUTO, L.; ARMENGOL, J. Elemental ratios in sediments as indicators of ecological processes in Spanish reservoirs. **Limnetica**, v. 25, p. 499-512, 2006.

MARTILL, D.M. Preservation of fish in the Cretaceous Santana Formation of Brazil. **Palaeontology**, v.31, p. 1-18, 1988.

MÄRZ, C. Inorganic geochemical redox proxies - Indicators for rapid paleoenvironmental changes and related diagenetic processes in recent and ancient marine sediments. Tese (Doutorado em Ciências Naturais), Faculdade de Geociências da Universidade de Bremen, 2007.

MATHER T. A.; PYLE D. M.; OPPENHEIMER C. Tropospheric volcanic aerosol, in volcanism and the Earth's atmosphere. In: ROBOCK, A.; OPPENHEIMER, C. Volcanism and the Earth's Atmosphere, v. 139. p. 189-212, 2003.

MATHER, T.A.; OPPENHEIMER, C.; ALLEN, A.G.; MCGONIGLE, A.J.S. Aerosol chemistry of emissions from three contrasting volcanoes in Italy. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5637-5649, 2004.

MENDONÇA, E.S.; MATOS, E.S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análises*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005, 107p.

MEYER, E.E.; QUICKSALL, A.N.; LANDIS, J.D.; LINK, P.K.; BOSTICK, B.C. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. **Precambrian Research**, v. 192-195, p. 89-106, 2012.

MORADI, A.V.; SARI, A.; AKKAYA, P. Geochemistry of the Miocene oil shale (Hançili Formation) in the Çankırı-Çorum Basin, Central Turkey: Implications for Paleoclimate conditions, source-area weathering, provenance and tectonic setting. **Sedimentary Geology**, v. 341, p. 289-303, 2016.

MORAIS NETO, J.M.; HEGARTY, K.; KARNER, G.D. Abordagem preliminar sobre paleotemperatura e evolução do relevo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, a partir da análise de traços de fissão em apatita. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 14, p. 113-119, 2006.

MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. AND LÜTTGE, A. Calcium carbonate formation and dissolution. **Chemical Reviews**. v. 107, p. 342-381. 2007.

MORSE, J.W.; LUTHER III, G.W. Chemical influences on trace metal–sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 3373-3378, 1999.

MOUNE S.; GAUTHIER P. J.; GISLASON S. R.; SIGMARSSON O. Trace element degassing and enrichment in the eruptive plume of the 2000 eruption of Hekla volcano, Iceland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 461-479, 2006.

MOURO, L.D.; RAKOCINSKI, M.; MARYNOWSKI, L.; PISARZOWSKA, A.; MUSABELLIU, S.; ZATON, M.; CARVALHO, M.A.; FERNANDES, A.C.S.; WAICHEL, B.L. Benthic anoxia, intermittent photic zone euxinia and elevated productivity during deposition of the Lower Permian, post-glacial fossiliferous black shales of the Paraná Basin, Brazil. **Global and Planetary Change**, v. 158, p. 155-172, 2017.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. A new stratigraphic proposal to the post rift tectonosequence of the Araripe basin, Northeast Brazil. In: Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 1999, Rio Claro. **Anais**, 1999, p. 279-285.

NEUMANN, V. H.; GALE, J.; REED, R.M.; BARBOSA, J.A. Padrão de fraturamento nos calcários laminados aptianos da região de nova olinda-santana do cariri, Bacia do Araripe: uma aplicação da técnica de escalas. **Estudos Geológicos**, v. 18, p. 101-116, 2008.

OPPENHEIMER C. Climatic, environmental, and human consequences of the largest known historic eruption: Tambora volcano (Indonesia) 1815. **Progress in Physical Geography: Earth and Environment**, v. 27, p. 230-259, 2003a.

OPPENHEIMER, C. Volcanic Degassing. In: Rudnick, R.L. (Org.). **Treatise on Geochemistry**, v. 3, p. 123-166, 2003.

PEDERSEN, T.F.; CALVERT, S.E. Anoxia vs. Productivity: What controls the Formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 74, p. 454-466, 1990.

PERCIVAL, L.M.E.; WITT, M.L.I.; MATHER, T.A.; HERMOSO, M.; JENKYNS, H.C.; HESSELBO, S.P.; AL-SUWAIDI, A.H.; STORM, M.S.; XU, W.; RUHL, M. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 428, p. 267-280, 2015.

PIRRONE, N.; CINNIRELLA, S.; FENG, X.; FINKELMAN, R.B.; FRIEDLI, H.R.; LEANER, J.; MASON, R.; MUKHERJEE, A.B.; STRACHER, G.B.; STREETS, D. G.; TELMER, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 10, p. 5951-5964, 2010.

POLCK, M.A.R. Guia de identificação de peixes fósseis das formações Crato e Santana da Bacia do Araripe. Rio de Janeiro: CPRM, 2015.

PRACHITI, P.K.; MANIKYAMBA, C.; SINGH, P.K.; BALARAM, V.; LAKSHMINARAYANA, G.; RAJU, K.; SINGH, M.P.; KALPANA, M.S.; ARORA, M. Geochemical systematics and Precious metal content of the sedimentary horizons of Lower Gondwanas from the Sattupallicoal field, Godavari Valley, India. **International Journal of Coal Geology**, v. 88, p. 83-100, 2011.

PYLE, D.M.; MATHER, T.A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 5115-5124, 2003.

RACKA, M., MARYNOWSKI, L., FILIPIAK, P., SOBSTEL, M., PISARZOWSKA, A., BOND, D.P.G. Anoxic Annulata events in the Late Famennian of the Holy Cross Mountains (Southern Poland): geochemical and palaeontological record. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 297, p. 549-575, 2010.

RAKOCINSKI, M.; ZATON, M.; MARYNOWSKI, L.; GEDL, P.; LEHMANN, J. Redox conditions, productivity, and volcanic input during deposition of uppermost Jurassic and Lower Cretaceous organic-rich siltstones in Spitsbergen, Norway. **Cretaceous Research**, v. 89, p. 126-147, 2018.

RIOS-NETTO, A.M.; REGALI, M.S.P.; CARVALHO, I.S.; FREITAS, F.I. Palinoestratigrafia do intervalo Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, p. 331-342, 2012.

ROY, S. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. **Earth-Science Reviews**, v. 77, p. 273-305, 2006.

SABATINO, N.; FERRARO, S.; COCCIONI, R.; BONSIGNORE, M.; DEL CORE, M.; TANCREDI, V.; SPROVIERI, M. Mercury anomalies in upper Aptian-lower Albian sediments from the Tethys realm. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v.495, p. 163-170, 2018.

SANEI, H.; GRASSBY, S.E.; BEAUCHAMP, B. Latest Permian mercury anomalies. **Geology**, v. 40, p. 63-66, 2012.

SARAIVA, A.A.F.; LIMA, F.J.; BANTIM, R.A.M.; VILA NOVA, B. C.; SAYAO, J. M.; KELLNER, A. W. A. Sítio Baixa Grande? Nova localidade fossilífera para a formação Romualdo (Grupo Santana), Bacia do Araripe. **Caderno de Cultura e Ciência, Universidade Regional do Cariri -URCA**, v. 15, n.1, p. 03-18, 2016.

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

SCHROEDER, W.H.; MUNTHE, J. Atmospheric Mercury - An overview. **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 809-822, 1998.

SHEN, J.; SCHOEPFER, S.D.; FENG, Q.; ZHOU, L.; YU, J.; SONG, H.; WEI, H.; ALGEO, T.J. Marine productivity changes during the end-Permian crisis and Early Triassic recovery. **Earth-Science Reviews**, v. 149, p. 136-162, 2015.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L. D.; FREI, R.; TEWARI, V. C.; PANDIT, M. K.; GAUCHER, C.; FERREIRA, V.P.; CIRILLI, S.; PERALTA, S.; KORTE, C.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous–Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts. **Cretaceous Research**, v. 66, p. 1-22, 2016.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L. D.; FREI, R.; TEWARI, V. C.; PANDIT, M. K.; GAUCHER, C.; FERREIRA, V.P.; CIRILLI, S.; PERALTA, S.; KORTE, C.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous-Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts. **Cretaceous Research**, v. 66, p. 1-22, 2016.

SIAL, A.N.; CHEN, J.; LACERDA, L.D.; PERALTA, S.; GAUCHER, C.; FREI, R.; CIRILLI, S.; FERREIRA, V.P.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; PEREIRA, N.S.; BELMINO, I.K.C. High-resolution Hg chemostratigraphy: A contribution to the distinction of chemical fingerprints of the Deccan volcanism and Cretaceous-Paleogene Boundary impact event. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 414, p. 98-115, 2014.

SIAL, A.N.; GAUCHER, C.; SILVA FILHO, M.A DA; FERREIRA, V.P.; PIMENTEL, M.M; LACERDA, L.D; SILVA FILHO, E.V.; CEZARIO, W. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. **Precambrian Research**, v. 182, p. 351-372, 2010.

SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; FERREIRA, V.P.; FREI, R.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; GAUCHER, C.; WINDMÖLLER, C.C.; PEREIRA, N.S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous-Paleogene transition. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 387, p.153-164, 2013.

SOUA, M.; ZAGHBIB-TURKI, D.; BEM JEMIA, H.; SMAOUI, J.; BOUKADI, A. Geochemical record of the Cenomanian-Turonian Anoxic Event in Tunisia: Is it

correlative and isochronous to the biotic signal? **Acta Geologica Sinica**, v.85, p. 801-840, 2011.

SUGUIO, K. Geologia sedimentar. São Paulo: Blucher, 2003.

THIBODEAU, A.M.; RITTERBUSH, K.; YAGER, J.A.; WEST, A.J.; IBARRA, Y.; BOTTJER, D.J.; BERELSON, W.M.; BERGQUIST, B.A.; CORSETTI, F.A. Mercury anomalies and the timing of biotic recovery following the end-Triassic mass extinction. **Nature Communications** 7, article number: 11147, 2016.

THOMAS, R.; MEYBECK, M. The use of particulate material.. Chapter 4. In: CHAPMAN, D. (Orgs.). **Water Quality Assessments** - A guide to use of biota, sediments and water in environmental Monitoring. United nations educational, scientific and cultural organization world health organization united nations environment programme. London: UNESCO/WHO/UNEP, 1996.

TONIETTO, S.N. Diagênese e hidrotermalismo em rochas carbonáticas proterozóicas: Grupos Bambuí e Vazante, Bacia do São Francisco. Dissertação (Metrado em Geociências). Universidade de Brasília. 2010.

TOUATI, Z.; HAJI, T.A. Redox, productivity and paleotectonic studies in the southern Tethyan margin of northern Tunisia. **Marine and Petroleum Geology**, v. 99, p. 310-322, 2019.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T.J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. **Chemical Geology**, v. 232, p. 1232, 2006.

TRIBOVILLARD, N.; AVERBUCH, O.; RIBOULLEAU, A. Influence of marine organic-matter diagenesis on magnetic susceptibility of sedimentary rocks: the sulphide pathway. **Annales de la Société Géologique du Nord** 11, p. 57-67, 2004a.

TRIBOVILLARD, N.; RIBOULLEAU, A.; LYONS, T.; BAUDIN, F. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin as recorded by various Mesozoic formations. **Chemical Geology**, v. 213, p. 385-401, 2004b.

TRIBOVILLARD, N.; TRENTESAUX, A.; TRICHET, J.; DÉFARGE, C. A Jurassic counterpart for present-day kopara of Pacific Ocean atolls: Lagoonal, organic matter-rich, laminated carbonate of Orbagnoux (Jura Mountains, France). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 156, p. 277-288, 2000.

TRIBOVILLARD, N.-P.; DESPRAIRIES, A.; LALLIER-VERGÈS, E.; BERTRAND, P.; MOUREAU, N.; RAMDANI, A.; RAMANAMPISOA, L., Geochemical study of organic-rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity vs. anoxia. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 108, p. 165-181, 1994.

VALENÇA, L.M.M.; NEUMANN, V.H.; MABESSONE, J.M. An overview on Callovian-Cenomanian intracratonic basins of Northeast Brazil: Onshore stratigraphic record of the opening of the southern Atlantic. **Geologica Acta**, v. 1, n. 3, p. 261-275, 2003.

VINCENT, B.; RAMBEAU, C.; EMMANUEL, L.; LOREAU, J.P. Sedimentology and trace element geochemistry of shallow-marine carbonates: an approach to paleoenvironmental analysis along the Pagny-sur-Meuse Section (Upper Jurassic, France). **Facies**, v. 52, 69-84, 2006.

WARDELL L. J.; KYLE P. R.; COUNCE D. Volcanic emissions of metals and halogens from White Island (New Zealand) and Erebus volcano (Antarctica) determined with chemical traps. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 177, p. 734-742, 2008.

YEOMANS, J.C; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.

ZONNEVELD, K.A.F.; VERSTEEGH, G.J.M.; KASTEN, S.; EGLINTON, T.I.; EMEIS, K.-C.; HUGUET, C.; KOCH, B.P.; LANGE, G. J.; LEEUW, J. W.; MIDDELBURG, J. J.; MOLLENHAUER, G.; PRAHL, F. G.; RETHEMEYER, J.; WAKEHAM, S. G. Selective preservation of organic matter in marine environments; processes and impact on the sedimentary record. **Biogeosciences**, v. 7, p. 483-511, 2010.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

As discussões apresentadas através dos capítulos 1, 2 e 3 permitem realizar algumas considerações:

1. Os eventos vulcânicos intensos podem causar aumentos substanciais em curto prazo na carga de Hg atmosférico, permitindo que as anomalias de Hg induzidas pelo vulcanismo possam ser registradas ao longo do tempo. A estratigrafia do Hg tem permitido na compreensão do papel da atividade das LIPs durante as principais perturbações paleoambientais, tanto em locais proximais como distais do processo vulcânico; como evidenciado na Bacia do Araripe;

2. A existência de elevados teores de Hg em algumas das amostras analisadas não associadas a um aumento na deposição de TOC, permitiu inferir que o vulcanismo possivelmente influenciou em mudanças nas condições oceânicas e climáticas que levaram, pelo menos em parte, à extinção de fauna e flora na Bacia do Araripe, particularmente na Formação Romulado e Formação Crato;

3. Apesar das datações ainda serem uma limitação, observou-se que o período de atividade do vulcanismo da LIP Kerguelen teria ocorrido em idade correlata às formações Romulado e Crato. Sendo possível, portanto, correlacionar a contribuição do vulcanismo de Kerguelen, ao stress paleoambiental na Bacia do Araripe, que teriam ocasionado perturbações ambientais e de forma direta e indireta resultando em crises biológicas apresentadas pelo registro fóssil;

4. A indicação geral da condição redox das seções estudadas foi limitada, sendo possível inferir pontualmente algumas características deposicionais. Sendo corroborado que os elementos redox-sensíveis ou suas combinações devem ser usados com cautela ao refletir as condições redox;

5. Atividades vulcânicas deixaram registros na Bacia do Araripe em diferentes períodos deposicionais das formações em estudo, sendo ainda uma incógnita quanto ao seu transporte para a bacia, diretamente por deposição atmosférica e/ou transgressões marinhas;

6. O uso de proxies de produtividade como Cu, Ni e/ou Zn apresentaram-se limitados considerando a comparação com TOC.

7. No geral, as amostras da Bacia do Araripe acumularam-se sob clima úmido tendo presenciado também breves episódios de condições de intensa aridez.

De forma geral, a quantificação de Hg em rochas sedimentares da Bacia do Araripe foi um estudo completamente inédito considerando tanto os aspectos geoquímicos do Hg, quanto à especificidade local, contribuindo para ampliação do conhecimento das alterações paleoambientais ocorridas na Bacia. A variação na composição dos sedimentos detalhada no presente estudo indicou que a interpretação das razões elementares foi importante na compreensão dos processos geoquímicos em paleoambientes. Certamente, muito mais dados sobre a composição química dos sedimentos da Bacia do Araripe são necessários para estabelecer uma relação mais precisa entre processos biogeoquímicos controladores da deposição dos diferentes elementos.

## REFERÊNCIAS

- ALROY, J. Dynamics of origination and extinction in the marine fossil record. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 105 (suppl. 1), p. 11536-11542, 2008.
- ARAI, M.; CARVALHO, I.S.; CASSAB, R.C.T. Bacias sedimentares brasileiras. Bacia do Araripe. **Phoenix**, n. 72, 2004.
- ASSINE, M.L. Bacia do Araripe. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, 371-389, 2007.
- BÉTARD, F.; PEULVAST, J.-P.; MAGALHÃES, A.O.; CARVALHO NETA, M.L.; FREITAS, F.I. Araripe Basin: A major geodiversity hotspot in Brazil. **Geoheritage**, v.10, p. 543-558, 2018.
- COURTILLOT, V.; BESSE, J.; VANDAMME, D.; MONTIGNY, R.; JAEGER, J.J.; CAPPETTA, H. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? **Earth and Planetary Science Letters**, v. 80, 361-374, 1986.
- COURTILLOT, V.; FÉRAUD, G.; MALUSKI, H.; VANDAMME, D.; MOREAU, M.G.; BESSE, J. Deccan flood basalts and the Cretaceous/Tertiary boundary. **Nature**, v. 333, 843-846, 1988.
- DENTZIEN-DIAS, P.C., FIGUEIREDO, A.E.Q. de, PINHEIRO, F.L.; SCHULTZ, C.L. Primeira evidência icnológica de um tetrápode natante no Membro Crato (Cretáceo Inferior), Formação Santana (Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil). **Revista brasileira de paleontologia**, v.13, p. 257-260, 2010.
- DUNCAN, R. A.; PYLE, D.G. Rapid eruption of the Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary. **Nature**, v. 333, 841-843, 1988.
- FAMBRINI, G.L.; LEMOS, D.R.; TESSER Jr., S.; ARAÚJO, J.T.; SILVA-FILHO, W.F.; SOUZA, B.Y.C.; NEUMANN, V.H.M. Estratigrafia, Arquitetura Depositional e Faciologia da Formação Missão Velha (Neojurássico-Eocretáceo) na Área-Tipo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: Exemplo de Sedimentação de Estágio de Início de Rife a Clímax de Rife. **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 11, p. 55-87, 2011.
- FAMBRINI, G.L.; NEUMANN, V.H.M.L.; BARROS, C.L.; SILVA, S.M.O.A.; GALM, P.C.; MENEZES FILHO, J.A.B. Análise estratigráfica da Formação Brejo Santo, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil: implicações paleogeográficas. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, v. 13, p. 3-28, 2013.
- FAMBRINI, G.L.; TESSER JR, S.; NEUMANN, V.H.M.L.; SOUZA, B.Y.C.; SILVA FILHO, W.F. Facies e Sistemas Depositionais na Área-Tipo da Formação Missão Velha, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 19, n. 1, 2009.
- FANTASIA, A.; ADATTE, T.; SPANGENBERG, J.E.; FONT, E. Palaeoenvironmental changes associated with Deccan volcanism, examples from terrestrial deposits from Central India. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 441, p. 165-180, 2016.

FONT, E.; ADATTE, T.; SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; KELLER, G.; PUNEKAR, J. Mercury anomaly, Deccan Volcanism and the end-Cretaceous Mass Extinction. **Geology**, v. 44, 171-174, 2016.

GERTSCH, B.; KELLER, G.; ADATTE, T.; GARG, R.; PRASAD, V.; BERNER, Z.; FLEITMANN, D. Environmental effects of Deccan volcanism across the Cretaceous-Tertiary transition in Meghalaya, India. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 310, p. 272-285, 2011.

KELLER G.; STINNESBECK W.; ADATTE T.; STUEBEN D. Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary. **Earth-Science Reviews**, v. 62, p. 327-363, 2003.

KELLER, G.; ADATTE, T.; BERNER, Z.; M. HARTING, M.; BAUM, G.; PRAUSS, M.; TANTAWY, A.; STUEBEN, D. Chicxulub impact predates K–T boundary: new evidence from Brazos, Texas. **Earth and Planetary Science Letters**, 255, 339-356, 2007.

KELLER, G.; ADATTE, T.; JUEZ, A.P.; LOPEZ–OLIVA, J.G. New evidence concerning the age and biotic effects of the Chicxulub impact in NE Mexico. **Journal of Geological Society**, v. 166, p. 393-411, 2009.

KELLER, G.; ADATTE, T.; STINNESBECK, W.; REBOLLEDO-VIEYRA, M.; FUCUGAUCHI, J.U.; KRAMAR, U.; STÜBEN, D. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 101, 3753-3758, 2004a.

KELLER, G.; ADATTE, T.; STINNESBECK, W.; STÜBEN, D.; BERNER, Z.; KRAMAR, U.; HARTING, M. More evidence that the Chicxulub impact predates the K/T mass extinction. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 39, n.7, 1127-1144, 2004.

KELLNER, A. W. A. Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE. Um dos mais importantes depósitos fossilíferos do Cretáceo brasileiro. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.C.; QUEIROZ, E. T.; WINGE, M.; BERBERT-BRON, M. (Org.). **Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil**. 1ª ed. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 1, p. 121-130, 2002.

LIMA, R.J.C.; SARAIVA, A.A.F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L.; FREIRE, P.T.C.; SASAKI, J.M. Caracterização espectroscópica de peixe do período cretáceo (Bacia do Araripe). **Química Nova**, v. 30, p. 22-24, 2007.

MACHADO, M.; CADEMARTORI, C.V.; BARROS, R.C. Extinções em massa e a crise atual da biodiversidade: lições do tempo profundo. **Diálogo Canoas**, v. 9, p. 37-68, 2006.

MCLEAN, D. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous Marine Extinctions. **Cretaceous Research**, v. 6, 235-259, 1985.

MOCHIUTTI, N. F.; GILSON BURIGO GUIMARÃES, G. B.; MOREIRA, J. C.; LIMA, F. F. e FREITAS, F. I. Os Valores da Geodiversidade: Geossítios do Geopark Araripe/CE. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**, v. 35, p. 173-189, 2012.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. A new stratigraphic proposal to the post rift tectosequence of the Araripe basin, northeast Brazil. In: Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 1999, Rio Claro. **Anais**, 1999, p. 279-285.

PAULA FREITAS, A.B.L. Análise estratigráfica do intervalo siliciclástico Aptiano da Bacia do Araripe (Formação Rio da Batateira). Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PAULA FREITAS, A.B.L.; BORGHI, L. Estratigrafia de alta resolução do intervalo siliciclástico Aptiano da Bacia do Araripe. **Geociências**, v. 30, p. 529-543, 2011.

RAUP, D.M. Biological Extinction in Earth History. **Science**, v. 231, p. 1528-1533, 1986.

RAUP, D.M.; SEPKOSKI, J.J.Jr. Mass extinctions in the marine fossil record. **Science**, v. 215, p. 1501-1503, 1982.

RIOS-NETTO, A.M.; REGALLI, M.S.P.; CARVALHO, I.S.; FREITAS, F.I. Palinoestratigrafia do intervalo Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, n. 2, 2012.

SCHULTE, P.; ALEGRET, L.; ARENILLAS, I.; ARZ, J.A.; BARTON, P.J.; BOWN, P.R.; BRALOWER, T.J.; CHRISTESON, G.L.; CLAEYS, P.; COCKELL, C.S.; COLLINS, G.S.; DEUTSCH, A.; GOLDIN, T.J.; GOTO, K.; GRAJALES-NISHIMURA, J.M.; GRIEVE, R.A.F.; GULICK, S.P.S.; JOHNSON, K.R.; KIESSLING, W.; KOEBERL, C.; KRING, D.A.; MACLEOD, K.G.; MATSUI, T.; MELOSH, J.; MONTANARI, A.; MORGAN, J.V.; NEAL, C.R.; NICHOLS, D.J.; NORRIS, R.D.; PIERAZZO, E.; RAVIZZA, G.; REBOLLEDO-VIEYRA, M.; REIMOLD, W.U.; ROBIN, E.; SALGE, T.; SPEIJER, R.P.; SWEET, A.R.; URRUTIA-FUCUGAUCHI, J.; VAJDA, V.; WHALEN, M.T.; WILLUMSEN, P.S. The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. **Science**, v. 327, p. 1214-1218, 2010.

SIAL, A.N.; LACERDA, L.D.; FERREIRA, V.P.; FREI, R.; MARQUILLAS, R.A.; BARBOSA, J.A.; GAUCHER, C.; WINDMÖLLER, C.C.; PEREIRA, N.S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous-Paleogene transition. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 387, p. 153-164, 2013.

SILVA, C.R. Geodiversidade do Brasil: conhecer o passado, para entender o presente e prever o futuro. Rio de Janeiro: CPRM, 2008, 264p.

VALENÇA, L.M.M.; NEUMANN, V.H.; MABESSONE, J.M. An overview on Callovian-Cenomanian intracratonic basins of Northeast Brazil: On shore stratigraphic record of the opening of the southern Atlantic. **Geologica Acta**, v. 1, p. 261-275, 2003.

VELLEKOOP, J.; SLUIJS, A.; SMIT, J.; SCHOUTEN, S.; WEIJERS, J.W.H.; DAMSTÉ, J.S.S.; BRINKHUIS, H. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous-Paleogene boundary. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS**, v. 111, 7537-7541, 2014.

**APÊNDICE A - FATOR DE ENRIQUECIMENTO (EF) PARA CADA ELEMENTO ANALISADO NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL**

**Apêndice A. Fatores de enriquecimento nas formações da Bacia do Araripe, NE do Brasil.**

<b>Formação</b>	<b>Amostra</b>	<b>Sr<sub>(EF)</sub></b>	<b>Cu<sub>(EF)</sub></b>	<b>Ni<sub>(EF)</sub></b>	<b>Zn<sub>(EF)</sub></b>	<b>Pb<sub>(EF)</sub></b>	<b>Mn<sub>(EF)</sub></b>	<b>Fe<sub>(EF)</sub></b>	<b>Hg<sub>(EF)</sub></b>
<b>Romualdo</b>	23	3,40	1,20	0,58	0,86	1,67	8,86	0,94	0,11
	4.1	0,05	1,30	0,30	1,01	0,95	0,17	0,98	0,03
	4.1.1	0,09	1,40	0,74	2,27	0,97	0,69	1,06	0,03
	4.2.1	1,04	3,28	0,75	3,71	1,87	24,30	1,14	0,35
	15 D	0,10	0,61	0,70	1,76	0,55	0,57	1,82	0,01
	15C	0,80	0,23	0,22	0,34	2,19	3,57	0,40	0,05
	15B	0,08	0,40	0,71	1,60	0,46	0,34	1,66	0,02
	15A	0,16	0,91	0,64	2,11	1,14	0,49	3,78	0,10
	3A	0,54	0,23	0,23	0,33	3,44	2,36	0,39	0,02
	3B	0,11	2,99	1,44	4,01	3,86	0,78	3,48	0,37
	3C	2,11	4,99	2,24	9,38	5,73	10,75	1,93	0,24
	3D	20,76	10,05	5,41	11,74	46,46	107,93	1,76	1,39
	3E	0,10	0,40	0,44	0,61	2,43	0,33	1,13	0,03
<b>Ipubi</b>	9.1 (A)	1,26	5,95	2,94	3,56	5,75	5,94	1,17	0,29
	9.2 (B)	0,03	0,78	0,64	1,42	1,18	0,73	0,94	0,05
<b>Crato</b>	12	0,04	1,18	0,63	1,79	0,74	0,33	0,88	0,13
	11E	1,66	1,57	0,51	55,14	4,13	16,64	0,46	0,31
	11D	0,88	3,40	0,77	61,80	2,80	2,91	0,78	0,17
	11C	1,24	5,82	0,60	142,49	48,41	12,45	2,35	0,64
	11B	4,59	13,40	1,73	258,53	4,89	156,34	1,06	0,51
	11A	0,15	2,36	0,61	20,67	0,88	0,41	0,78	0,05
	5A	0,12	0,57	0,50	2,94	0,86	0,79	0,59	0,02
	5B	0,31	0,39	0,36	5,94	0,58	4,81	1,10	0,02
	5C	0,04	0,43	0,39	3,02	0,35	0,43	0,48	0,01
	5D	0,33	0,41	0,49	15,69	1,21	7,62	1,80	0,07
	5E	0,19	0,58	0,61	9,44	0,65	6,78	0,79	0,02
	10D	24,36	29,28	8,59	162,14	94,87	263,53	9,56	9,19
	10C	0,18	1,38	0,52	1,18	0,98	0,33	0,71	0,02
	10B	0,14	0,41	0,48	1,54	0,83	0,44	0,66	0,02
	10A	0,74	0,48	0,55	5,06	1,80	14,84	2,84	0,11
	1B	0,12	2,65	0,57	5,30	3,67	1,87	0,88	0,25
	1C	0,22	1,63	0,50	5,22	3,23	2,71	0,84	0,22
1D	0,03	2,26	0,38	4,77	4,78	2,57	0,58	0,28	
1E	281,38	503,31	4,16	181,88	380,01	191,88	3,63	19,57	
13	1209,03	29,17	13,81	144,85	498,35	1934,20	185,60	46,11	
14	1070,49	49,44	21,89	60,09	164,62	976,65	51,40	14,46	
<b>Rio da Batateira</b>	8.1 A	0,06	1,27	0,66	0,62	0,46	0,23	1,06	0,08
	8.1 B	0,06	0,90	0,57	0,70	0,29	0,30	1,09	0,03
	8.2 A	0,06	1,89	0,73	0,98	1,51	0,43	0,99	0,07
	8.2 B	0,06	1,79	0,74	0,82	1,13	0,28	1,03	0,07
	17B	0,04	1,15	0,47	0,46	0,64	0,36	0,63	0,08
	17A	6,17	24,36	2,45	35,21	44,65	29,11	2,63	2,70
	18	0,12	2,81	0,99	1,68	0,88	0,76	1,79	0,14
	19B	0,00	0,51	0,38	6,02	2,75	0,28	0,32	0,07
	19A	0,02	1,34	0,68	0,71	0,44	0,32	0,92	0,21
	20	0,05	0,91	0,89	0,96	0,49	0,42	2,02	0,04
	21B	0,34	0,56	0,66	0,80	0,52	2,83	0,95	0,08
	21A	0,00	0,75	0,78	0,81	0,24	0,29	1,44	0,02
22	0,00	0,32	0,14	0,26	0,94	0,02	0,20	0,05	

Fonte: Autores

## APÊNCICE B - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/Al NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL

**Apêndice B.** Razões elemento/Al nas formações da Bacia do Araripe, NE do Brasil.

Formação	Amostra	Sr/Al	Cu/Al	Ni/Al	Zn/Al	Pb/Al	Mn/Al	Fe/Al	Hg/Al
<b>Romualdo</b>	23	5,95	0,68	0,49	1,02	0,42	0,94	0,55	2,47
	4.1	0,08	0,73	0,25	1,20	0,24	0,02	0,57	0,61
	4.1.1	0,16	0,79	0,63	2,70	0,24	0,07	0,62	0,59
	4.2.1	1,82	1,85	0,63	4,41	0,47	2,58	0,67	7,86
	15 D	0,18	0,35	0,59	2,09	0,14	0,06	1,07	0,25
	15C	1,41	0,13	0,19	0,41	0,55	0,38	0,23	1,09
	15B	0,14	0,23	0,61	1,90	0,11	0,04	0,97	0,47
	15A	0,29	0,51	0,54	2,51	0,29	0,05	2,22	2,30
	3A	0,94	0,13	0,19	0,40	0,86	0,25	0,23	0,51
	3B	0,19	1,68	1,23	4,76	0,97	0,08	2,05	8,34
	3C	3,70	2,80	1,91	11,14	1,43	1,14	1,13	5,47
	3D	36,33	5,65	4,60	13,94	11,61	11,47	1,03	16,57
	3E	0,17	0,22	0,37	0,73	0,61	0,03	0,66	0,58
<b>Ipubi</b>	9.1 (A)	2,20	3,35	2,50	4,23	1,44	0,63	0,69	0,66
	9.2 (B)	0,05	0,44	0,55	1,69	0,30	0,08	0,55	0,11
<b>Crato</b>	12	0,06	0,66	0,54	2,12	0,19	0,04	0,52	0,30
	11E	2,90	0,88	0,44	65,48	1,03	1,77	0,27	0,70
	11D	1,53	1,92	0,65	73,39	0,70	0,31	0,46	0,37
	11C	2,18	3,27	0,51	169,20	12,10	1,32	1,38	1,45
	11B	8,03	7,54	1,47	307,01	1,22	16,61	0,62	1,16
	11A	0,25	1,33	0,52	24,54	0,22	0,04	0,46	0,12
	5A	0,21	0,32	0,43	3,49	0,22	0,08	0,35	0,04
	5B	0,54	0,22	0,31	7,05	0,15	0,51	0,65	0,03
	5C	0,07	0,24	0,33	3,59	0,09	0,05	0,28	0,02
	5D	0,58	0,23	0,41	18,64	0,30	0,81	1,06	0,17
	5E	0,34	0,32	0,52	11,21	0,16	0,72	0,46	0,04
	10D	42,63	16,47	7,30	192,54	23,72	28,00	5,62	20,68
	10C	0,31	0,77	0,44	1,41	0,25	0,03	0,42	0,06
	10B	0,25	0,23	0,41	1,82	0,21	0,05	0,39	0,05
	10A	1,30	0,27	0,46	6,01	0,45	1,58	1,67	0,25
	1B	0,20	1,49	0,48	6,30	0,92	0,20	0,52	0,55
	1C	0,38	0,92	0,43	6,20	0,81	0,29	0,49	0,49
1D	0,05	1,27	0,33	5,67	1,20	0,27	0,34	0,63	
1E	492,42	283,11	3,53	215,98	95,00	20,39	2,13	44,04	
13	2115,79	16,41	11,73	172,01	124,59	205,51	109,04	103,76	
14	1873,36	27,81	18,60	71,36	41,15	103,77	30,20	32,54	
<b>Rio da Batateira</b>	8.1 A	0,11	0,71	0,56	0,74	0,11	0,02	0,62	0,18
	8.1 B	0,10	0,51	0,49	0,83	0,07	0,03	0,64	0,07
	8.2 A	0,11	1,06	0,62	1,17	0,38	0,05	0,58	0,15
	8.2 B	0,10	1,01	0,63	0,97	0,28	0,03	0,61	0,16
	17B	0,07	0,65	0,40	0,55	0,16	0,04	0,37	0,19
	17A	10,80	13,70	2,08	41,82	11,16	3,09	1,55	6,09
	18	0,22	1,58	0,84	1,99	0,22	0,08	1,05	0,33
	19B	0,00	0,29	0,33	7,14	0,69	0,03	0,19	0,17
	19A	0,04	0,75	0,58	0,84	0,11	0,03	0,54	0,48
	20	0,09	0,51	0,76	1,14	0,12	0,04	1,19	0,08
	21B	0,60	0,32	0,56	0,95	0,13	0,30	0,56	0,18
	21A	0,00	0,42	0,66	0,96	0,06	0,03	0,85	0,05
22	0,00	0,18	0,12	0,31	0,24	0,00	0,12	0,12	

Fonte: Autores

## APÊNDICE C - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/Fe NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARAIPE

**Apêndice C.** Razões elemento/Fe nas formações da Bacia do Araripe, NE do Brasil.

Formação	Amostra	Sr/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Cu/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Ni/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Zn/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Pb/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Mn/Fe*[10 <sup>-1</sup> ]	Hg/Fe
<b>Romualdo</b>	23	10,78	1,22	0,89	0,19	0,76	1,70	4,48
	4.1	0,15	1,28	0,44	0,21	0,42	0,03	1,06
	4.1.1	0,26	1,27	1,01	0,43	0,39	0,12	0,94
	4.2.1	2,73	2,76	0,95	0,66	0,70	3,87	11,78
	15 D	0,17	0,32	0,55	0,19	0,13	0,06	0,24
	15C	6,00	0,56	0,80	0,17	2,34	1,62	4,64
	15B	0,15	0,23	0,62	0,20	0,12	0,04	0,48
	15A	0,13	0,23	0,24	0,11	0,13	0,02	1,03
	3A	4,13	0,56	0,85	0,17	3,79	1,10	2,24
	3B	0,09	0,82	0,60	0,23	0,47	0,04	4,08
	3C	3,27	2,48	1,68	0,98	1,26	1,01	4,83
	3D	35,21	5,48	4,45	1,35	11,26	11,11	16,06
	3E	0,25	0,34	0,56	0,11	0,92	0,05	0,88
	<b>Ipubi</b>	9.1 (A)	3,20	4,86	3,63	0,61	2,08	0,92
9.2 (B)		0,09	0,80	0,99	0,30	0,53	0,14	2,01
<b>Crato</b>	12	0,12	1,28	1,03	0,41	0,36	0,07	5,82
	11E	10,66	3,24	1,60	24,07	3,80	6,50	25,68
	11D	3,35	4,19	1,42	16,05	1,53	0,68	8,12
	11C	1,57	2,36	0,37	12,23	8,75	0,96	10,47
	11B	12,89	12,10	2,36	49,28	1,96	26,67	18,56
	11A	0,55	2,89	1,13	5,34	0,48	0,10	2,51
	5A	0,59	0,91	1,22	1,00	0,62	0,24	1,15
	5B	0,83	0,34	0,48	1,09	0,22	0,79	0,53
	5C	0,26	0,85	1,18	1,27	0,31	0,16	0,59
	5D	0,54	0,22	0,39	1,76	0,29	0,77	1,57
	5E	0,73	0,70	1,11	2,42	0,35	1,56	0,97
	10D	7,59	2,93	1,30	3,43	4,22	4,98	36,80
	10C	0,74	1,85	1,05	0,34	0,59	0,08	1,32
	10B	0,65	0,59	1,04	0,47	0,53	0,12	1,37
	10A	0,78	0,16	0,28	0,36	0,27	0,94	1,51
	1B	0,40	2,89	0,94	1,22	1,77	0,39	10,74
	1C	0,77	1,86	0,87	1,26	1,64	0,59	9,98
	1D	0,16	3,76	0,97	1,67	3,53	0,81	18,69
1E	231,06	132,85	1,66	10,13	44,58	9,57	206,65	
13	19,40	0,15	0,11	0,16	1,14	1,88	9,52	
14	62,04	0,92	0,62	0,24	1,36	3,44	10,78	
<b>Rio da Batateira</b>	8.1 A	0,18	1,15	0,90	0,12	0,18	0,04	2,87
	8.1 B	0,16	0,79	0,76	0,13	0,11	0,05	1,13
	8.2 A	0,19	1,82	1,07	0,20	0,65	0,08	2,52
	8.2 B	0,16	1,66	1,04	0,16	0,46	0,05	2,63
	17B	0,19	1,75	1,08	0,15	0,44	0,10	5,08
	17A	6,98	8,86	1,34	2,70	7,22	2,00	39,34
	18	0,21	1,51	0,80	0,19	0,21	0,08	3,10
	19B	0,00	1,52	1,73	3,80	3,65	0,16	8,77
	19A	0,07	1,39	1,06	0,16	0,20	0,06	8,81
	20	0,08	0,43	0,64	0,10	0,10	0,04	0,70
	21B	1,08	0,56	0,99	0,17	0,23	0,54	3,17
	21A	0,00	0,50	0,78	0,11	0,07	0,04	0,58
	22	0,00	1,52	0,99	0,26	1,97	0,02	9,91

Fonte: Autores

**APÊNDICE D - VALOR DAS RAZÕES ELEMENTO/TOC E O TOC (%) NAS  
FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE**

**Apêndice D. Razões elemento/TOC e TOC (%) nas formações da Bacia do Araripe, NE do Brasil.**

Formação	Amostra	Sr/TOC * $[10^{-1}]$	Cu/TOC * $[10^{-1}]$	Ni/TOC * $[10^{-1}]$	Zn/TOC * $[10^{-2}]$	Pb/TOC * $[10^{-3}]$	Mn/TOC * $[10^{-3}]$	Fe/TOC* $[10^{-1}]$	Hg/TOC	TOC(%)
Romualdo	23	10,78	1,22	0,89	0,19	0,76	1,70	0,10	4,48	0,56
	4.1	0,55	4,76	1,64	0,78	1,55	0,12	0,37	3,95	1,42
	4.1.1	1,00	4,90	3,91	1,68	1,51	0,45	0,39	3,64	1,41
	4.2.1	2,41	2,44	0,84	0,58	0,62	3,42	0,09	10,40	1,21
	15 D	1,30	2,51	4,31	1,52	1,01	0,44	0,78	1,85	0,84
	15C	4,05	0,38	0,54	0,12	1,58	1,09	0,07	3,13	0,62
	15B	1,29	2,04	5,47	1,72	1,03	0,33	0,88	4,22	0,73
	15A	0,87	1,54	1,64	0,76	0,87	0,16	0,67	6,96	1,00
	3A	4,09	0,56	0,84	0,17	3,75	1,09	0,10	2,22	0,50
	3B	0,88	7,91	5,77	2,24	4,55	0,39	0,96	39,30	0,67
	3C	7,05	5,34	3,63	2,12	2,73	2,18	0,22	10,43	0,84
	3D	9,03	1,40	1,14	0,35	2,89	2,85	0,03	4,12	0,68
	3E	1,34	1,81	2,99	0,59	4,91	0,28	0,53	4,71	0,49
	Ipubi	9.1 (A)	0,49	0,75	0,56	0,09	0,32	0,14	0,02	1,47
9.2 (B)		0,13	1,16	1,44	0,44	0,78	0,20	0,15	2,92	3,05
Crato	12	0,67	6,90	5,58	2,21	1,93	0,37	0,54	31,38	0,63
	11E	11,40	3,46	1,71	25,75	4,06	6,95	0,11	27,47	0,45
	11D	8,81	11,01	3,74	42,19	4,02	1,78	0,26	21,35	0,42
	11C	15,94	23,95	3,75	123,87	88,61	9,68	1,01	106,03	0,32
	11B	19,96	18,73	3,66	76,30	3,04	41,29	0,15	28,73	0,26
	11A	2,70	14,07	5,49	26,00	2,34	0,47	0,49	12,20	0,59
	5A	1,56	2,42	3,22	2,65	1,63	0,63	0,26	3,05	0,80
	5B	3,14	1,27	1,81	4,11	0,85	2,98	0,38	2,01	0,78
	5C	0,64	2,08	2,88	3,12	0,75	0,40	0,24	1,44	0,95
	5D	1,50	0,61	1,08	4,86	0,79	2,11	0,28	4,32	1,01
	5E	1,83	1,76	2,81	6,10	0,88	3,92	0,25	2,44	0,90
	10D	18,71	7,23	3,20	8,45	10,41	12,29	0,25	90,77	0,25
	10C	2,64	6,61	3,74	1,20	2,10	0,30	0,36	4,72	0,77
	10B	3,18	2,88	5,12	2,31	2,61	0,60	0,49	6,73	0,39
	10A	19,24	4,03	6,89	8,91	6,67	23,38	2,48	37,38	0,16
	1B	0,87	6,30	2,04	2,66	3,87	0,84	0,22	23,44	1,44
	1C	0,95	2,31	1,08	1,56	2,04	0,73	0,12	12,38	1,67
	1D	0,19	4,35	1,12	1,93	4,08	0,93	0,12	21,59	1,84
	1E	91,66	52,70	0,66	4,02	17,68	3,79	0,04	81,98	0,54
13	36,31	0,28	0,20	0,30	2,14	3,53	0,19	17,81	1,16	
14	125,02	1,86	1,24	0,48	2,75	6,93	0,20	21,72	0,35	
Rio da Batateira	8.1 A	0,42	2,62	2,05	0,27	0,42	0,09	0,23	6,53	1,90
	8.1 B	0,35	1,74	1,67	0,28	0,25	0,11	0,22	2,49	1,59
	8.2 A	0,33	3,13	1,83	0,34	1,11	0,13	0,17	4,33	2,40
	8.2 B	0,32	3,40	2,12	0,33	0,95	0,10	0,20	5,37	2,05
	17B	0,35	3,31	2,03	0,28	0,83	0,20	0,19	9,61	1,73
	17A	2,36	3,00	0,45	0,91	2,44	0,68	0,03	13,30	3,28
	18	0,62	4,54	2,42	0,57	0,63	0,23	0,30	9,34	1,42
	19B	0,00	0,91	1,03	2,27	2,18	0,09	0,06	5,24	0,96
	19A	0,15	3,19	2,44	0,36	0,46	0,14	0,23	20,19	1,52
	20	0,89	5,03	7,42	1,11	1,19	0,43	1,16	8,10	0,43
	21B	4,14	2,17	3,83	0,65	0,88	2,07	0,38	12,18	0,32
	21A	0,00	5,55	8,62	1,25	0,80	0,40	1,11	6,42	0,42
	22	0,00	1,81	1,18	0,31	2,36	0,03	0,12	11,87	0,30

Fonte: Autores

## APÊNDICE E - INDICADOR DE PALEOSALINIDADE E ATIVIDADE HIDROTHERMAL NAS FORMAÇÕES EM ESTUDO DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL

**Apêndice E.** Indicador de paleosalinidade e atividade hidrotermal nas formações em estudo da Bacia do Araripe, NE do Brasil.

Formação	Amostra	Sr/Cu	Al/(Al+Fe+Mn)
<b>Romualdo</b>	23	8,81	0,61
	4.1	0,12	0,64
	4.1.1	0,20	0,61
	4.2.1	0,99	0,52
	15 D	0,52	0,48
	15C	10,78	0,79
	15B	0,63	0,51
	15A	0,56	0,31
	3A	7,33	0,80
	3B	0,11	0,33
	3C	1,32	0,45
	3D	6,43	0,31
	3E	0,74	0,60
<b>Ipubi</b>	9.1 (A)	0,66	0,57
	9.2 (B)	0,11	0,64
<b>Crato</b>	12	0,10	0,66
	11E	3,29	0,69
	11D	0,80	0,67
	11C	0,67	0,40
	11B	1,07	0,30
	11A	0,19	0,68
	5A	0,64	0,74
	5B	2,47	0,59
	5C	0,31	0,78
	5D	2,47	0,47
	5E	1,04	0,65
	10D	2,59	0,11
	10C	0,40	0,70
	10B	1,10	0,72
	10A	4,78	0,35
	1B	0,14	0,65
	1C	0,41	0,66
	1D	0,04	0,73
	1E	1,74	0,19
13	128,96	0,01	
14	67,36	0,02	
<b>Rio da Batateira</b>	8.1 A	0,16	0,62
	8.1 B	0,20	0,61
	8.2 A	0,11	0,63
	8.2 B	0,10	0,62
	17B	0,11	0,73
	17A	0,79	0,35
	18	0,14	0,49
	19B	0,00	0,84
	19A	0,05	0,65
	20	0,18	0,46
	21B	1,91	0,63
	21A	0,00	0,54
22	0,00	0,89	

Fonte: Autores

## APÊNDICE F - IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS PONTOS DE COLETA NAS FORMAÇÕES DA BACIA DO ARARIPE, NE DO BRASIL

### PONTO 1

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



### PONTO 2

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



### PONTO 3

Formação Romualdo  
Santana do Cariri/CE  
(Mina Pedra Branca)



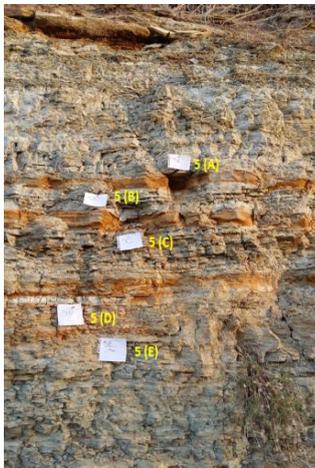
### PONTO 4

Formação Romualdo  
Santana do Cariri/CE  
(Parque dos Pterossauros)



### PONTO 5

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



### PONTO 8

Formação Rio da Batateira  
Crato/CE



### PONTO 9

Formação Ipubi  
Trindade/CE



**PONTO 10**

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



**PONTO 11**

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



**PONTO 12**

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



**PONTO 13**

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



**PONTO 14**

Formação Crato  
Nova Olinda/CE  
(Mina do Idemar)



**PONTO 15**

Formação Romualdo



**PONTO 17**

Formação Rio da  
Batateira  
Crato/CE



**PONTO 18**

Formação Rio da  
Batateira  
Crato/CE



**PONTO 19**

Formação Rio da Batateira  
Crato/CE



**PONTO 20**

Formação Rio da Batateira  
Crato/CE



**PONTO 21**

Formação Rio da Batateira  
Crato/CE



**PONTO 22**

Formação Rio da Batateira  
Crato/CE



**PONTO 23**

Formação Romualdo  
Nível dos coquinóides

