

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

GEOCRONOLOGIA, GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Re-Os E ELEMENTAL EM
FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IPUBI, BACIA DO ARARIPE

RECIFE

2017

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

GEOCRONOLOGIA, GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Re-Os E ELEMENTAL EM
FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IPUBI, BACIA DO ARARIPE

Dissertação apresentada à Pós-Graduação
em Geociências do Centro de Tecnologia e
Geociências da Universidade Federal de
Pernambuco como parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em Geociências.

Área de Concentração: Geologia
Sedimentar e Ambiental

Orientador: Profº. Dr. João Adauto de Souza
Neto.

Coorientador: Profº. Dr. Ricardo Pereira.

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586g	Silva, Thales Lúcio Santos da. Geocronologia, geoquímica isotópica Re-Os e elemental em folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe / Thales Lúcio Santos da Silva. – 2017. 95 folhas, il., gráfs., tabs. Orientador: Prof. Dr. João Aduino de Souza Neto. Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Pereira. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2017. Inclui Referências. 1. Geociências. 2. Bacia do Araripe. 3. Formação Ipubi. 4. Folhelhos Pirobetuminosos. 5. Geoquímica. 6. Geocronologia Re-Os. 7. Albano Superior. I. Souza Neto, João Aduino de. (Orientador). II. Pereira, Ricardo. (Coorientador). III. Título. UFPE 551 CDD (22. ed.) BCTG/2017-225
-------	--

THALES LÚCIO SANTOS DA SILVA

**GEOCRONOLOGIA, GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Re-Os E ELEMENTAL EM
FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IPUBI, BACIA DO ARARIPE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Geociências da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Geociências.

Aprovada em: 19/05/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Antonio Barbosa (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Anelise Losangela Bertotti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Juliana Charão Marques (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Marlene Silva e Evaristo Neto, por sempre acreditarem em mim independente das circunstâncias e pelas palavras de apoio e incentivo nos momentos de dúvida.

Ao meu namorado Thiago Manghi por estar ao meu lado dia e noite e por me dar os melhores abraços.

Aos amigos que a Geologia me deu: José Victor, Marisa Novaes, Gabriel Albuquerque, Natália Gomes, Rodrigo Brandão, Eduardo Martins, Ira Araújo, Rodrigo Viana, Nayara Mesquita, Mirella Coutinho, Ana Luíza, Douglas Farias, Rafaella Miranda entre outros tantos que me acompanharam nessa árdua jornada.

Ao CNPq pela bolsa durante os 24 meses do mestrado.

Ao CRCN por disponibilizar o espectrômetro de fluorescência de raios-x para análise das amostras.

A Prof^a Juliana Marques da UFRGS, por ter aceitado participar da banca, uma vez que ela teve toda disponibilidade e vontade de ajudar no que fosse preciso para que metodologia Re-Os fosse aplicada com exatidão. Principalmente na execução da atividade de campo e cuidado com a amostragem. Além de entrar em contato com pesquisadores renomáveis na técnica para que houvesse a disponibilidade de uma parceria.

Ao Prof^o Clayton Scherer, pela gentileza de transportar um lote de amostras para possíveis testes na UFRGS.

Ao Prof^o Mário Filho, Coordenador do PRH-26, por viabilizar recursos visando possibilitar que as análises Re-Os pudessem ser realizadas pelo Prof^o David Selby na Universidade de Durham, Reino Unido.

Aos meus orientadores por comprarem a ideia de utilizarmos uma metodologia recente e desafiadora para as amostras.

Ao PPGEOC pela infraestrutura e apoio financeiro à participação em congresso.

“Se você pôs os pingos nos is e cortou os tês, então pode fazer o que quiser.”

J. K. Rowling

RESUMO

A Formação Ipubi corresponde à unidade litoestratigráfica do Grupo Santana que contém os folhelhos pirobetuminosos subjacentes aos evaporitos. O principal objetivo do trabalho foi a datação dos folhelhos pelo método Re-Os como forma de se obter idade absoluta da sua deposição, uma vez que os mesmos só possuem dados de datação relativa. Além disso, também foram determinados elementos químicos maiores, menores e traços para uma melhor compreensão das condições deposicionais. Os folhelhos foram analisados utilizando espectrometria de fluorescência de raios X para a análise de elementos maiores e traços e espectrometria de massas com ionização térmica (*Thermal Ionization Mass Spectrometry* – TIMS) para a determinação de isótopos de Re e Os. Dessa forma, obtiveram-se resultados a partir de parâmetros geoquímicos e isotópicos sugerindo que a incursão marinha na Bacia do Araripe iniciou-se com a deposição dos folhelhos da Formação Ipubi e não pelos sedimentos da Formação Romualdo. A partir das correlações entre os elementos químicos na forma de óxidos e normalização pelo NASC, os resultados obtidos pela geoquímica elemental sugerem que essas rochas são compostas por calcita, argilominerais (ilita, esmectita), feldspato alcalino, quartzo, apatita, celestita e sulfetos (esfalerita, pirita/calcopirita, galena). Baixas razões de Rb/Sr (0,03–0,87) e elevadas razões de Sr/Cu (2,64–21,35) sugerem condições áridas e úmidas durante a deposição dos folhelhos estudados. Parâmetros geoquímicos utilizando-se as concentrações de V e Ni indicaram ambiente redutor predominantemente marinho. Análises isotópicas Re-Os apresentaram variações nos valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (45,12–875,61) e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0,65–3,76) sugerindo que há diferentes paleoambientes deposicionais (marinho e lacustre) durante a deposição dessas rochas, sugerindo que houve incursão marinha durante sua deposição. Além disso, o fracionamento de Re-Os é controlado pelo ambiente redutor. Essa ideia também é sugerida pelas concentrações relativamente mais elevadas de Re ($\approx 13,30$ ppb) e de Os ($\approx 156,34$ ppt) encontradas nesses folhelhos. Os valores obtidos pelo $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial ($\text{Os}_i = 0,65\text{--}3,76$) sugerem uma fonte mista (mantélica e crustal superior) para o Os adsorvido pela matéria orgânica nos folhelhos. Percebe-se que esses valores são iguais aos de Os_i , sugerindo que os sedimentos dessas rochas são marinhos. A melhor isócrona Re-Os forneceu uma idade para deposição dos folhelhos da Formação Ipubi de $104,2 \pm 4,8$ Ma. Essa idade sugere que sua deposição ocorreu no Albiano Superior (106–100,5 Ma) e não no intervalo Aptiano-Albiano, como sugerido por datações relativas, até então as únicas existentes para os folhelhos investigados.

Palavras Chave: Bacia do Araripe. Formação Ipubi. Folhelhos Pirobetuminosos. Geoquímica. Geocronologia Re-Os. Albiano Superior.

ABSTRACT

The Ipubi Formation corresponds to the lithostratigraphic unit of Santana Group which contains the black shales under evaporites. The main objective on this paper was the shales' dating through the method Re-Os as a way to obtain the absolute age of their deposition, once they only have relative age data. Besides that, major elements and traces for understanding depositional conditions were also identified. The shales were evaluated by X-ray fluorescence spectrometry to major elements and traces analysis and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) for determination of isotopes of Re and Os. That way, the results from geochemistry parameters and from isotopic geochemistry obtained suggests that marine incursion in Araripe Basin started with the deposition of black shales from Ipubi Formation rather than by sediments from Romualdo Formation. The results by elemental geochemistry suggests this rocks are composed of calcite, argillomineral (illite, smectite), K-feldspar, quartz, apatite, granite and sulfides (sphalerite, pyrite/chalcopyrite, galena). Low rates of Rb/Sr (0.03-0.87) and high rates of Sr/Cu (2.64-21.35) indicate arid and humid conditions during shales' deposition. Geochemical parameters, using the V and Ni concentrations, also indicate a predominantly marine reducing environment. Isotopic analyzes Re-Os presented values variations of $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (45.12–875.61) and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0.65–3.76) suggesting that are different environmental (marine and lacustrine) that also indicate that there was a marine incursion during its deposition. Moreover, the fractionation of Re-Os is controlled by its reducing environment. That idea are also suggested by the relatively higher concentrations of Re (≈ 13.30 ppb) and Os (≈ 156.34 ppt) found on this shales. Values obtained by $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ initial ($\text{Os}_i = 0.65\text{--}3.76$) suggest a mixed source (mantle and upper crust) to Os on the organic matter in the shales but also that the shales' sediments are predominantly marine. The best isochrone Re-Os provided an age for black shale deposition from Ipubi Formation of 104.2 ± 4.8 Ma. It indicates that its deposition occurred in the Early Albian ($\approx 106\text{--}100.5$ Ma) and not on Aptian-Albiano as suggested by relative dating, the only ones existing for the shales investigated until now.

Key Words: Araripe Basin. Ipubi Formation. Black Shale. Geochemistry. Re-Os Geochronology. Early Albian.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	MOTIVAÇÃO	10
1.2	OBJETIVOS	13
2	CONTEXTO GEOLÓGICO	15
2.1	BACIA DO ARARIPE	15
2.2	A FORMAÇÃO IPUBI	19
3	O SISTEMA ISOTÓPICO Re-Os E GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE FOLHELHOS: ESTADO DA ARTE	24
3.1	O SISTEMA ISOTÓPICO Re-Os	24
3.2	ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR IONIZAÇÃO TÉRMICA E O SISTEMA Re-Os	26
3.3	APLICAÇÕES DO SISTEMA Re-Os EM FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS	27
3.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA E A ANÁLISE DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO	28
3.5	APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA NA ANÁLISE ELEMENTAL DE FOLHELHOS	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	AMOSTRAGEM	33
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4.2.1	Descontaminação	37
4.2.2	Pulverização	38
4.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)	38
4.4	EXTRAÇÃO DO Re-Os	38
4.4.1	Isolamento da Matéria Orgânica Presente nas Amostras	39
4.4.2	Extração do Re-Os por Meia Digestão por $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$	39
4.5	ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR IONIZAÇÃO TÉRMICA (TIMS)	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS MAIORES, MENORES E TRAÇO	42

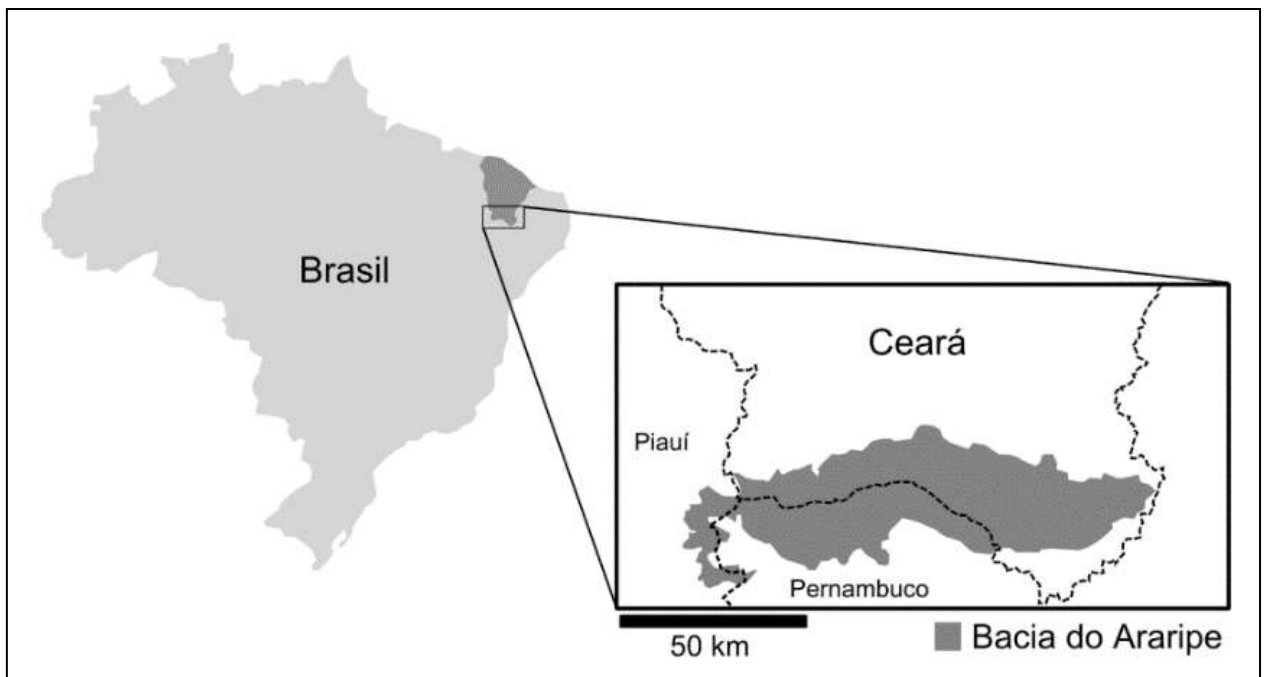
5.1.1	Elementos Maiores e Menores.....	42
5.1.2	Elementos Traço.....	47
5.1.3	Geoquímica Elemental e Interpretações Paleoclimáticas.....	50
5.1.4	Relações Geoquímicas entre V e Ni: Interpretações Paleoambientais....	52
5.2	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Re-Os.....	54
5.2.1	Geocronologia dos Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi.....	58
5.2.2	Fracionamento e Condições Paleoambientais.....	63
5.2.3	Composição Isotópica do Os.....	65
5.3	FORMAÇÃO IPUBI: INÍCIO DA INCURSÃO MARINHA NA BACIA DO ARARIPE?.....	66
6	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	73
	ANEXO A - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS EM CAMPO.....	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A Bacia do Araripe é a maior das bacias interiores do Nordeste do Brasil e está situada em parte dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí (Figura 01). Sua formação está associada à separação do Gondwana e a abertura do Atlântico Sul, apresentando sedimentação paleozoica, nas fases pré-rifte, rifte e pós-rifte (ASSINE, 2007). A Bacia do Araripe foi e ainda é alvo de inúmeros estudos estratigráficos e paleontológicos, apresentando uma das mais complexas histórias geológicas dentre as bacias interiores do nordeste brasileiro.

Figura 01: Localização geográfica da área da pesquisa.



Fonte: Pinheiro *et al.* (2011).

Na sucessão sedimentar pós-rifte, a Formação Ipubi é caracterizada pela ocorrência de um intervalo evaporítico formado por camadas de gipsita e, subordinadamente anidrita, que ocorre sobreposto a folhelhos pirobetuminosos ricos em matéria orgânica. Tais folhelhos constituem o objeto de estudo da presente dissertação.

Vários estudos já foram realizados sobre os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, quanto as suas características geoquímicas, (e.g. biomarcadores, pirólise *Rock-Eval*, Carbono Orgânico Total (COT), termogravimetria) por diversos pesquisadores (e.g. CASTRO, 2015; DELGADO, 2012; LÚCIO *et al.*, 2016; MOURA *et al.*, 2016a, 2016b; SILVA *et al.*, 2014; SILVA, 2015; SOUZA NETO *et al.*, 2013a, 2013b). No entanto, com respeito à geoquímica isotópica e multi-elemental ainda não existem informações, além daquelas aportadas por Moura *et al.* (2016a, 2016b) e Souza Neto *et al.* (2013a, 2013b). Este aspecto torna o presente trabalho pioneiro por suprir uma importante lacuna de conhecimento relacionada à disponibilidade de dados geocronológicos e geoquímicos e aprimorando assim o atual conhecimento geológico/geoquímico referente à Bacia do Araripe, e em especial para a Formação Ipubi.

A idade da Formação Ipubi foi estabelecida com base do estudo de microfósseis (ARAI & COIMBRA, 1990; BEURLIN, 1963, 1971; BRAUN, 1966; COIMBRA *et al.*, 2002; LIMA & PERINOTTO, 1984; MABESOONE & TINOCO, 1973; SILVA, 1975; NEUMANN, 1999;) e por sua cronocorrelação dos seus evaporitos como os das bacias marginais (Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo) de idade neaptiana (REGALI, 1989).

Silva (1975) observou a presença de *Darwinula* nos argilitos que preenchem fraturas nos evaporitos e, associada ao último nível de *Darwinula*, o mesmo autor evidenciou a presença de um único *girogonito* de *Charophyta*. Baseado na presença destes microfósseis foi proposta uma associação *Darwinula-Charophyta* para as formações Crato, Ipubi e Romualdo. Essas mesmas espécies de ostracodes e palinomorfos foram encontradas por Neumann (1999), Silva (1975) e Silva Telles & Vianna (1990) que sugeriram o intervalo Aptiano-Albiano para a deposição da Formação Ipubi.

Coimbra *et al.* (2002), realizou estudo bioestratigráfico nos depósitos do Cretáceo Inferior da Bacia do Araripe e constatou que há um longo hiato entre as biozonas *Paracypridea obovata obovata* (NRT-005) e *Limnocythere? troelseni* (NRT-010), que coincide com o intervalo entre os andares Rio da Serra e Alagoas (145–112 Ma). No entanto, microfósseis (ostracodes e palinomorfos) que ocorrem no Grupo

Santana sugerem que as formações Ipubi e Romualdo se encontram no intervalo Aptiano-Albiano.

Percebe-se que as datações relativas obtidas para a Formação Ipubi indicam que a mesma se encontra em um vasto intervalo de tempo (99–125 Ma). Dessa forma, a proposta de obtenção da idade absoluta desta unidade por meio do sistema isotópico Re-Os (obtida por *Thermal Ionization Mass Spectrometry* – TIMS) com base na análise dos folhelhos pirobetuminosos possibilita um posicionamento mais preciso da Formação Ipubi na escala geológica de tempo, além de um melhor entendimento da evolução geológica da Bacia do Araripe como um todo.

Com relação ao sistema deposicional em que os folhelhos da Formação Ipubi foram depositados, há uma divergência entre pesquisadores se há ou não influência marinha. A primeira evidência de influência marinha nos folhelhos da Formação Ipubi foi obtida por Lima (1978). Esse autor encontrou foraminíferos da espécie *Rhodonascia Bonteï* (com carapaça essencialmente quitinosa) que, segundo Reyre (1966), são exclusivamente marinhos. Posteriormente, Arai (2012) realizou novas análises em amostras provenientes de minas de gipsita do Pólo Gesseiro do Araripe, constatando que os folhelhos pirobetuminosos foram depositados em ambiente marinho devido à ocorrência de palinoforaminíferos (testas quitinosas de microforaminíferos) do tipo trocospiral, de parede lisa e uniforme, derivados de espécies pertencentes à Subordem *Rotaliina*, que são exclusivamente marinhas.

Silva *et al.* (2014) e Silva (2015) identificaram moléculas orgânicas, incluindo biomarcadores, que fornecem indícios da influência marinha nesses folhelhos. Segundo esses autores, a distribuição de *n*-alcanos sugere que a matéria orgânica presente nos folhelhos pirobetuminosos possui algas marinhas como precursores. Esta proposição se baseia na abundância de *n*-alcanos de baixo peso molecular, tendo *n*-C15 e *n*-C17 como os compostos principais e predominância de *n*-alcanos ímpares sobre *n*-alcanos pares. Os cromatogramas também evidenciaram elevada abundância de terpanos tricíclicos entre C20-C24 sugerindo que a matéria orgânica pode estar relacionada a ambiente marinho (SILVA, 2015).

No entanto, outros autores contestaram a proposta de que a deposição teria sido influenciada por ingressões marinhas e consideraram que o sistema deposicional associado à Formação Ipubi na verdade seria lacustre (ASSINE, 2007; NEUMANN,

1999; ROJAS, 2009). Entretanto, Assine *et al.* (2014) sugere que, devido à associação de fácies e geometria dos corpos evaporíticos dessa unidade, os evaporitos podem ter sido formados em planícies costeiras em ambiente de elevada aridez. Segundo esses autores, uma reconstrução paleogeográfica possível é o de ambientes subaquosos costeiros sem conexão com o mar, uma vez que essa mesma condição paleogeográfica é observada nas salinas existentes no sul da Austrália (Warren & Kendall, 1985).

Desta forma, baseando-se nas concentrações dos elementos químicos obtidos por meio de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* – EDXRF) e parâmetros geoquímicos utilizando relações V/Ni, V/(V+Ni), este trabalho objetivou obter informações sobre a origem dos depósitos da Formação Ipubi. Além disso, através das relações Rb/Sr e Sr/Cu, procurou-se obter informações quanto às condições paleoclimáticas dominantes durante o processo de formação desses depósitos.

1.2 OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo geral realizar uma investigação com base em dados geocronológicos e geoquímicos nos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi a partir do método Re-Os. Além disso, pretende-se obter informações paleoambientais complementares com o uso de parâmetros geoquímicos fornecidos por elementos traço (*e.g.*, Rb, Sr, Cu, V e Ni).

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Obter concentrações e razões isotópicas dos elementos Re e Os por meio de Espectrometria de Massas por Ionização Térmica (*Thermal Ionization Mass Spectrometry* – TIMS) para a definição da datação dos folhelhos;
- Obter informações a respeito do fracionamento de Re e de Os, e assim discutir possíveis fontes dos sedimentos investigados;
- Obter concentrações dos elementos químicos (maiores, menores e traço) por meio de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* – EDXRF) sugerir possível composição mineralógica dos folhelhos;

- Obter informações sobre parâmetros paleoclimáticos e de paleossalinidade durante a deposição dos folhelhos pirobetuminosos por meio das razões entre as concentrações de Rb, Sr e Cu, além de informações sobre condições de oxidação-redução do ambiente deposicional a partir de parâmetros geoquímicos envolvendo razões entre as concentrações de V e Ni.

2 CONTEXTO GEOLÓGICO

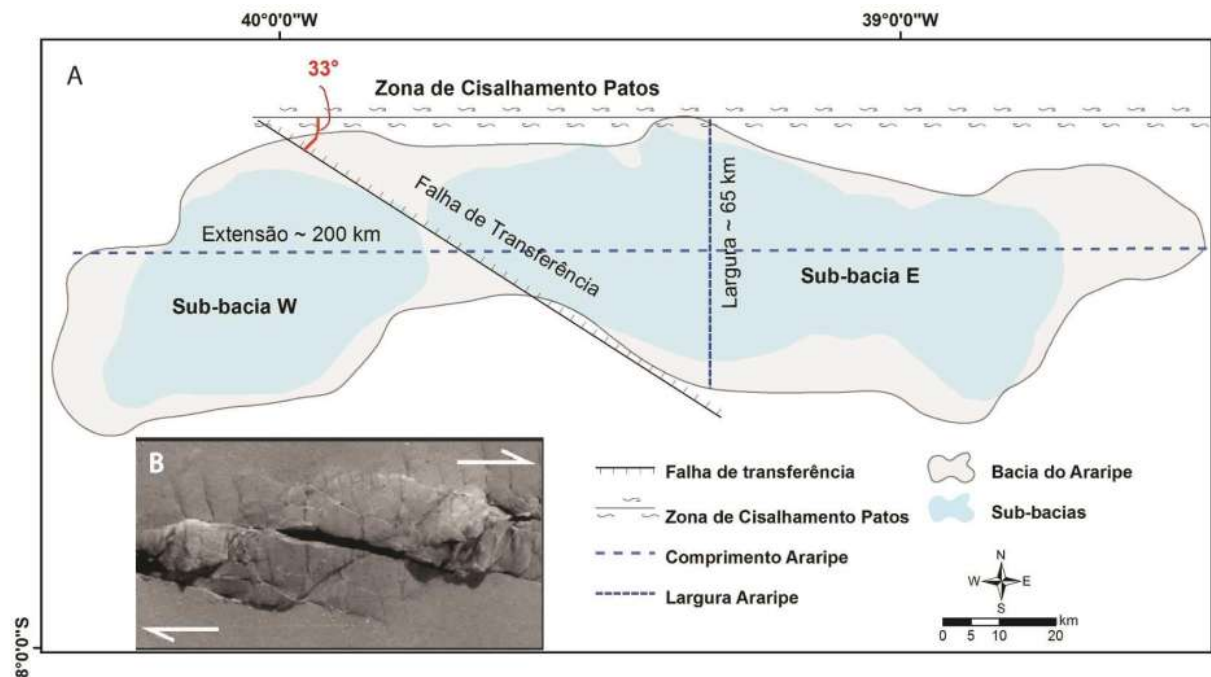
2.1 BACIA DO ARARIPE

A Bacia do Araripe está localizada na Subprovíncias Transversal (BRITO NEVES *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2000), que fazem parte da Província Borborema (Figura 02). Esta bacia possui uma área de aproximadamente 9.000 km² e recobre partes dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí. Destaca-se dentre as demais bacias interiores do Nordeste por sua extensão em área e amplitude cronoestratigráfica. O seu registro sedimentar é o mais completo dentre estas bacias interiores do Nordeste brasileiro, compreendendo as sequências Pré-rifte, Rifte e Pós-rifte relacionadas à evolução do Oceano Atlântico Sul (ASSINE, 2007; MATOS, 1999; NEUMANN, 1999; PONTE & PONTE-FILHO, 1996).

A geometria e a evolução dessa bacia foram fortemente impulsionadas por estruturas do embasamento, as quais se instalaram durante a Orogênese Ediacarana/Cambriana (Brasiliano–Pan-Africano). Essas estruturas estariam relacionadas com as tensões acumuladas devido às faixas de dobramentos da Província Borborema que criaram esforços distensionais de direção WNW-ESE. Tais esforços foram suficientes para implantar as bacias interiores do Nordeste (ASSINE, 1992; MATOS, 1992, 1999; PONTE & PONTE FILHO, 1996).

Em trabalho recente, Miranda (2015) propôs que a evolução tectônica da Bacia do Araripe ocorreu em duas fases tectônicas distintas: (i) rift *pull-apart* - formada em um ambiente de transtensão dextral; e (ii) rift puramente extensional. A partir de análises por meio de modelo digital do terreno e de anomalias gravimétricas residuais foi demonstrado que os principais *trends* dos lineamentos no interior da bacia sugerem uma trama que se comporta de forma semelhante à da deformação rúptil. Essa trama teria sido formada uma vez que a Bacia do Araripe se encontra delimitada pelas zonas de cisalhamento Patos e Pernambuco. No modelo proposto por Miranda (2015), a Zona de Cisalhamento Patos foi considerada como a principal estrutura responsável pela formação da Bacia do Araripe, uma vez que essa zona de cisalhamento é transcorrente dextral (Figura 03). Consequentemente, a Zona de Cisalhamento Patos também teria originado os depocentros caracterizados como romboédricos (sub-bacias W e E) por Miranda *et al.* (2014a). Além disso, essa zona de cisalhamento forma um ângulo de 33° com a falha de transferência NW-SE no interior da bacia (Miranda, 2015). Tal valor é comumente observado em outras bacias *pull-apart* conhecidas pelo planeta (GURBUZ, 2010).

Figura 03: A) Disposição geométrica e cinemática da Bacia do Araripe que sugerem que a mesma evoluiu tectonicamente como uma bacia *pull-apart*. B) modelo clássico proposto por Atmaoui *et al.* (2006) para uma bacia *pull-apart*.

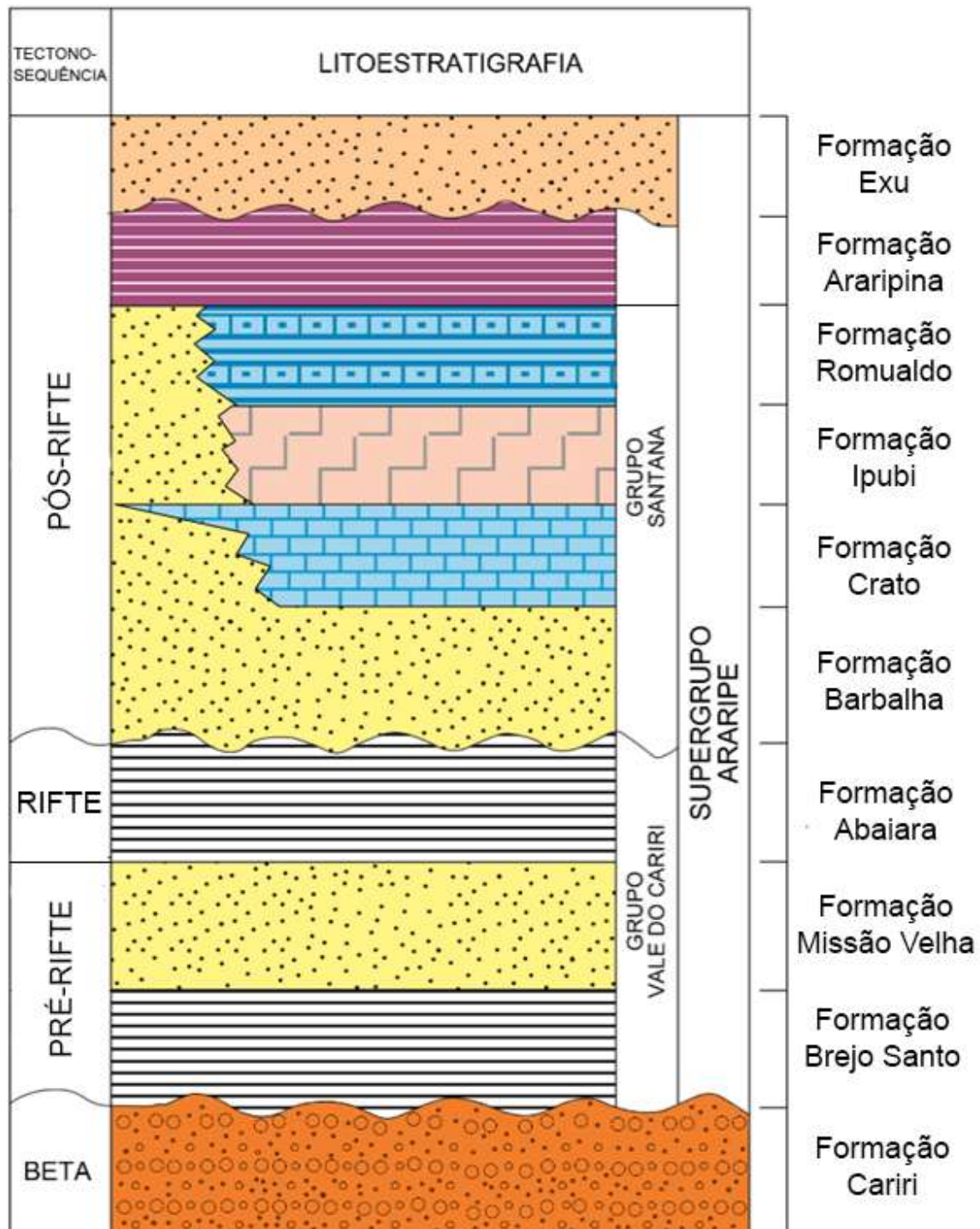


Fonte: Miranda (2015).

Baseando-se na análise do poço AP-1-CE foram propostas cinco fases tectono-sedimentares para a Bacia do Araripe (ASSINE *et al.*, 2014; NEUMANN, 1999; NEUMANN & ASSINE, 2015; PONTE & PONTE FILHO, 1996), conforme descrito abaixo e representado na Figura 04.

- Tectono-sequência beta (Siluro-Devoniana): Se desenvolveu em região cratônica de grande estabilidade tectônica, composta pela Formação Cariri (arenitos médios a grossos, granodecrescentes - resultado de um sistema fluvial entrelaçado);
- Tectono-sequência pré-rifte (Tithoniano): Fase de subsidência regional em decorrência do adelgaçamento crustal, composta pelas Formações Brejo Santo (predominantemente pelitos – depositados em um sistema lacustre) e Missão Velha (arenitos grossos a finos e arenitos conglomeráticos - produto de um sistema fluvial);
- Tectono-sequência rifte (Berriasiano-Valanginiano): Formação de sistemas de grabens e semi-grabens típicos de rifte intracontinental, constituída pela Formação Abaiara (sucessão lacustre de arenitos descontínuos lateralmente intercalados em folhelhos calcíferos de coloração variegada);
- Tectono-sequência pós-rifte I (Aptiano-Albiano): dominada por subsidência termal simples, associada a eventos erosivos e formada por:
 - Grupo Santana: resultado de um sistema fluvio-lacustre composto por arenitos e folhelhos da Formação Barbalha; um sistema lacustre caracterizado por calcários laminados e margas na Formação Crato; folhelhos pirobetuminosos e evaporitos na Formação Ipubi; arenitos, siltitos e pelitos verdes e avermelhados calcíferos da Formação Romualdo, que também inclui sequências marinhas;
- Tectono-sequência pós-rift II (Cenozoico): fase sag da bacia, composta pelas formações Araripina (ritmito, envolvendo siltito alaranjado e argilito arroxeado) e Exu (arenito fluvial, médio a conglomerático).

Figura 04: Litostratigrafia da Bacia do Araripe e suas tectono-sequências.



Fonte: modificado de Neumann (1999); Neumann & Assine (2015).

2.2 A FORMAÇÃO IPUBI

Beurlen (1971) foi o primeiro autor a descrever a Formação Ipubi, colocando-a na categoria de membro devido à descontinuidade das camadas e a dificuldade de estabelecer os limites do pacote quando os evaporitos não estão presentes. Essa

formação é representada por fácies evaporíticas no topo e por folhelhos pirobetuminosos na base, ricos em ostracodes não marinhos e fragmentos de vegetais carbonificados. Segundo interpretação de Neumann (1999) e Rojas (2009), um ambiente lacustre mais fechado teria sido a condição para a precipitação dos evaporitos.

Lima (1978) e Silva (1983) postulam que estes evaporitos representam corpos descontínuos lenticulares que gradam lateralmente para folhelhos e estão distribuídos por toda bacia. Silva (1986) indicou a presença de uma discordância, marcada por uma superfície de carstificação que marca a superfície das camadas de evaporitos e por uma brecha estromatolítica, que estão presentes, principalmente, na borda nordeste da bacia. Silva (1988) também sugeriu que a gipsita se apresenta sob a forma laminada primária com cristais colunares, sendo que a gipsita secundária é representada pelas variedades alabastro, rosetas de selenita, nodular e a fibrosa, esta constituindo a última geração, sendo produto de recristalização durante processos de diagênese e comumente preenchendo fraturas nos folhelhos pirobetuminosos.

Silva (2003) afirmou que entre os três eventos tectônicos que afetaram a bacia, o evento de deformação D2 pode ter sido o responsável pela deposição das fácies evaporíticas da Formação Ipubi devido a uma elevada concentração salina ocorrida com a diminuição do volume de água do lago. Almeida (2010) sugeriu a existência de um regime cinemático regional a partir da análise dos veios e fibras presentes no pacote de evaporito, caracterizado por compressão NE-SW e ENE-WS.

Os evaporitos da Formação Ipubi foram estudados por petrografia, difratometria de raios X (DRX) e por microsonda eletrônica de varredura (MEV) indicando que a ocorrência de sulfatos (gipsita, anidrita e celestita), dolomita, calcita, pirita, jarosita e calcedônia são os minerais constituintes desses evaporitos, além de esmectita compondo a matriz (BOBCO, 2014). Essa autora também realizou análise isotópica por meio de O e S sugerindo que as assinaturas isotópicas positivas de $\delta^{34}\text{S}$ (10,27–17,99 ‰) e de $\delta^{18}\text{O}$ (7,72–13,30 ‰) indicam composição marinha para a salmoura que gerou os depósitos e que a precipitação ocorreu a partir de salmouras com elevada salinidade, evaporação e temperatura, respectivamente. Além disso, os valores citados acima também sugerem que os evaporitos da Formação Ipubi

precipitaram-se e evaporaram-se de um único corpo d'água, uma vez que Bobco (2014) não relatou feições de bordas de bacia nem em afloramento, nem em lâmina petrográfica.

Quanto à geoquímica da Formação Ipubi, a Tabela 1 apresenta um resumo com as principais informações disponíveis na literatura.

Tabela 01: Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi.

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Delgado (2012)	Rocha Total; Betume; Querogênio	Teor de COT ¹ Pirólise <i>Rock Eval</i> DRX ² Cromatografia Líquida em Coluna GC-MS ³	COT= 0,401–25,694 % Querogênio do Tipo I. Amostras imaturas termicamente. Padrão de distribuição de <i>n</i> -alcanos: ambiente lacustre.
Souza Neto <i>et al.</i> (2013a, 2013b)	Rocha Total; Querogênio	Teor de COT ¹ DRX ² XRF ⁴	Baixo teor de fósforo orgânico= ambientes anóxicos lacustres. BaO (> 2 %): indicador de paleoprodutividade.
Silva <i>et al.</i> (2014)	Betume	GC-MS ³	Padrão de distribuição de <i>n</i> -alcanos: ambiente lacustre. Pr/Fi= 0,83: ambiente anóxico.
Castro (2015)	Betume; Querogênio	Teor de COT ¹ Pirólise <i>Rock Eval</i> Cromatografia Líquida em Coluna GC-MS ³	COT= 17,2–28,6 %. Rocha termicamente imatura. Grande potencial gerador de hidrocarbonetos. Querogênio Tipo I. Matéria orgânica depositada em ambiente lacustre, anóxico e hipersalino. Matéria orgânica originada principalmente de fitoplâncton (lacustre ou marinho) e com contribuição menor de vegetais superiores. Evidências fornecidas pela distribuição de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides, presença do isoprenoide <i>i</i> -C25, terpano tetracíclico C24 e gamacerano, razão metildibenzotiofeno, abundância dos esteranos C27, C28 e C29 com predominância do C27.

Tabela 01: Principais trabalhos abordando a geoquímica dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi. (*continuação*)

Autores	Amostra Analisada	Técnica Analítica	Resultados mais relevantes
Silva (2015)	Betume	Cromatografia Líquida GC-MS ³	Rocha termicamente imatura. Matéria orgânica originada principalmente de fitoplâncton (lacustre ou marinho) e com contribuição menor de vegetais superiores. Paleoambiente lacustre, anóxico e hipersalino.
Lúcio <i>et al.</i> (2016)	Betume	Cromatografia Líquida em Coluna FTIR ⁵	Presença de hopenos indicando baixo grau de maturação. Matéria orgânica possivelmente ainda em estágio diagenético.
Moura <i>et al.</i> (2016a, 2016b)	Rocha Total	XRF ⁴ ICP-MS ⁶ ICP-OES ⁷	Os sedimentos que constituem esses folhelhos são provenientes de rochas com composição félsica ou ácida à intermediária. $ETR_{\text{leves}} > ETR_{\text{pesados}}$, demonstra uma fonte de origem crustal. Origem detrítica para o SiO₂ e diagenética para CaO. Anomalia negativa de Cério, que pode sugerir um ambiente marinho. Valores de Ce/Ce* (-0,08–0,0) indicam condições anóxicas.

1: Carbono Orgânico Total; 2: Difractometria de Raio-X; 3: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas; 4: Fluorescência de Raio-X; 5: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; 6: *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*; 7: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*; Pr/Fi: razão pristano/fitano.

3 O SISTEMA ISOTÓPICO Re-Os E GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE FOLHELHOS: ESTADO DA ARTE

3.1 O SISTEMA ISOTÓPICO Re-Os

O sistema isotópico Re-Os é baseado no decaimento β de um dos isótopos de Re (^{187}Re), originando em seu lugar um isótopo de Os (^{187}Os), com meia vida de cerca de 42,3 Ga e constante de desintegração de $1,64 \times 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$ (LINDNER *et al.*, 1989).

O Rênio e o Ósmio são elementos possuem afinidades calcófilas, siderófilas e organófilas, o que faz do sistema Re-Os uma ferramenta geocronológica e isotópica distinta dos sistemas isotópicos que usam elementos litófilos (*e.g.* Sm, Nd, Rb, Sr, Lu, Hf, U) potencialmente fornecendo informações que são complementares àquelas reveladas por esses sistemas (DICKIN, 2005). O comportamento organofílico, ou seja, a afinidade por compostos orgânicos é uma característica bastante peculiar, uma vez que os outros métodos geocronológicos (*e.g.* Sm-Nd, Rb-Sr, Lu-Hf) são realizados por elementos litófilos que possuem afinidade inorgânica (SELBY *et al.*, 2006 e SELBY & CREASER, 2005a, 2005b).

O rênio possui dois isótopos naturais, ^{185}Re (37,4 %) e ^{187}Re (62,6 %), sendo o primeiro estável e o segundo decai por emissão β para ^{187}Os . O elemento ósmio possui sete isótopos naturais sendo que ^{186}Os e ^{187}Os são derivados do decaimento de ^{190}Pt e ^{187}Re respectivamente (DICKIN, 2005).

Esses elementos foram concentrados quase que exclusivamente no núcleo durante a diferenciação geoquímica do planeta, com menor acumulação no manto e na crosta (DICKIN, 2005). Pelo fato de o ósmio ser um elemento compatível, durante a diferenciação do manto, o mesmo ficou retido no manto residual, enquanto o rênio, elemento incompatível, foi removido na fusão do manto. Devido a essas características o Os é geralmente empobrecido na crosta e o Re é ligeiramente enriquecido, apresentando altas razões Re/Os (DICKIN, 2005). O fracionamento, tanto do isótopo pai (^{187}Re) quanto do filho (radiogênico: ^{187}Os) durante a fusão do manto e o subsequente crescimento radiogênico do ^{187}Os permitem a utilização do sistema Re-Os como uma ferramenta geocronológica capaz de determinar idades de

fenômenos/eventos extremamente antigos e jovens (poucos milhões de anos) devido à longa meia-vida do Re (42,3 Ga; DICKIN, 2005).

Nos sistemas isotópicos, a composição isotópica mensurada é geralmente comparada com o reservatório mantélico através do tempo geológico, a semelhança do que ocorre nos sistemas Sm-Nd e Rb-Sr. O ósmio radiogênico (^{187}Os) é normalizado para ^{188}Os e a composição radiogênica isotópica apresenta razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (SHIREY & WALKER, 1995).

Os reservatórios do manto e crosta possuem composições isotópicas distintas e podem ser determinadas pelo parâmetro petrogenético de Os (γOs ; HIRT *et al.*, 1963 *apud* DICKIN, 2005). Este é determinado pela expressão:

$$\gamma\text{Os} = \{[(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{amostra}(i)}) \div (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(i)})] - 1\} \times 100$$

onde $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{amostra}(i)})$ representa a razão corrigida a partir da idade da amostra. Dessa forma, a composição isotópica das amostras é comparada com a composição do manto de mesma idade.

A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto para qualquer idade pode ser calculada pela equação:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t)} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(i)} + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}} (e^{\lambda(4.588\text{E}9)} - e^{\lambda t})$$

o qual define a evolução do manto (*Chondritic Uniform Reservoir* - CHUR) da Terra em termos de Re-Os (HIRT *et al.*, 1963 *apud* DICKIN, 2005).

Para calcular o γOs e a idade modelo é necessário determinar a inclinação da reta que define o crescimento do ^{187}Os no manto como resultado do decaimento do Re. Dessa forma devem-se seguir três parâmetros:

1. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial do manto ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(i)}$);
2. A razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do manto hoje ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t=0)}$);
3. A razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ do manto.

A razão inicial do manto foi obtida através de várias análises de siderólitos (meteoritos compostos por uma liga de ferro-níquel) datadas em 4,56 Ga e intervalo de 0,09524 a 0,09604 (CHEN *et al.*, 1998). Em geral, é utilizado com maior

frequência o valor de 0,09531, determinado pelos siderólitos identificados como IIIA (SHIREY & WALKER, 1998).

As estimativas para $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manto}(t=0)}$ foram determinadas através das razões de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ obtidas em meteoritos condriticos com valores de 0,1262–0,1286 (WALKER *et al.*, 2002). Com a utilização dos dados citados, as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ são calculadas resultando nos valores 0,40186 (SHIREY & WALKER, 1998) e 0,4353 (MEISEL *et al.*, 2001).

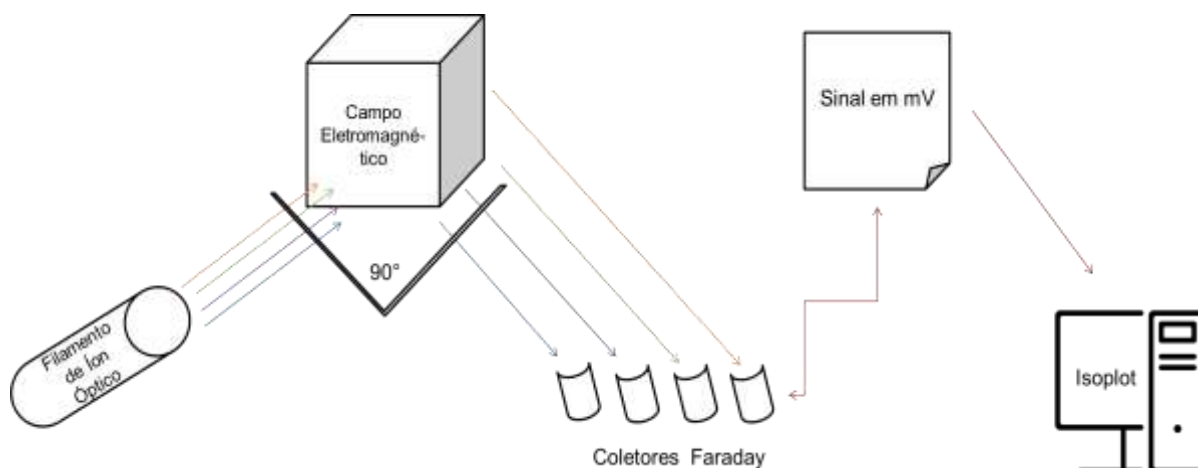
A partir de análises de Re-Os junto à aplicação da técnica da isócrona mineral ou rocha total, pode-se obter a idade, bem como o Os inicial, utilizando-se a fórmula:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{medido}} = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{(i)} + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

3.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR IONIZAÇÃO TÉRMICA E O SISTEMA Re-Os

A Espectrometria de Massas por Ionização Térmica (*Thermal Ionization Mass Spectrometry* - TIMS) é uma técnica utilizada para medições precisas de razões isotópicas entre elementos químicos que podem ser ionizados termicamente através do aquecimento de filamentos metálicos, que possuem a amostra depositada, submetidos a vácuo. Os íons criados nesses filamentos, através do aquecimento, são acelerados por um gradiente de potencial elétrico, concentrados em um feixe e encaminhados para uma série de fendas e placas eletrostaticamente carregadas. Este feixe de íons passa por um campo eletromagnético e posteriormente é separado em feixes baseados na relação massa/carga de cada elemento químico. Os feixes de cada elemento são captados por coletores do tipo *Faraday* e convertidos em tensão. Por fim, a comparação entre as tensões correspondentes aos feixes de íons individuais produzem relações isotópicas precisas (Figura 05).

Figura 05: Principais componentes de um espectrômetro de massas por ionização térmica. Isoplot corresponde ao *software* utilizado para a confecção das isócronas.



Fonte: modificado de Allegre (2008).

Creaser *et al.* (1991) e Völkening *et al.* (1991) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem o TIMS como técnica analítica para obter dados isotópicos de Re e Os. Esses autores demonstraram que com o TIMS é possível obter dados isotópicos desses elementos mesmo em concentrações muito pequenas (e.g. ppm, ppb). O desenvolvimento dessa técnica baseou-se nos estudos anteriores realizados por Heumann (1988). O método baseia-se na observação de que muitos elementos que não são efetivamente ionizados como íons positivos mono-atômicos podem produzir óxidos negativamente carregados na forma de OsO^{3-} ou ReO^{4-} .

3.3 APLICAÇÕES DO SISTEMA Re-Os EM FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Devido às características geoquímicas do rênio e do ósmio, o sistema isotópico Re-Os difere dos outros sistemas isotópicos comumente utilizados (Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf) pela característica de serem elementos calcófilos e siderófilos – fracionados em metais ou fases sulfetadas – enquanto os demais sistemas utilizam elementos litófilos e controlados por minerais silicáticos. Esses elementos (Re e Os) também formam compostos organometálicos e possuem alta afinidade com matéria orgânica presente em folhelhos pirobetuminosos (SELBY *et al.*, 2007). Dessa forma, essas características permitem uma significativa aplicação do sistema isotópico Re-Os em uma larga escala de problemas geológicos, desde aqueles relacionados à petrogênese ígnea e geoquímica do manto-núcleo até intemperismo continental e isótopos de Os em água do mar. Além disso, ele também vem sendo utilizado para estudos geocronológicos de sulfetos, óxidos, folhelhos pirobetuminosos e óleos

(COHEN *et al.*, 2000; FINLAY *et al.*, 2010; MCARTHUR *et al.*, 2008; ROONEY *et al.*, 2010; SELBY & CREASER, 2003; TURGEON *et al.*, 2007).

A aplicação do sistema Re-Os para datar rochas ricas em matéria orgânica foi pioneiramente realizada por Ravizza & Turekian (1989). Em seguida a técnica foi re-avaliada pelos trabalhos de Creaser *et al.* (1991), Völkening *et al.* (1991), Cohen *et al.* (2000) e Creaser *et al.* (2002) utilizando melhorias analíticas e espectrometria de massas. Esses autores utilizaram o Tubo de Carius (SHEN *et al.*, 1996 e SHIREY & WALKER, 1995) ao invés da Fusão Alcalina (MORGAN & WALKER, 1989) para a digestão das amostras, uma vez que esta possui problemas com a alta reprodutibilidade dos *blanks* (material utilizado em laboratório para determinar se houve ou não contaminação durante os processos analíticos) de Re e Os, enquanto que o Tubo de Carius não necessita do uso de *blanks* devido sua vedação com maçarico (fazendo com que não haja volatilização do Os). Creaser *et al.* (1991) e Völkening *et al.* (1991) foram os primeiros pesquisadores a utilizarem o TIMS para analisar Re e Os ao invés dos já conhecidos Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (*Secondary Ion Mass Spectrometry* - SIMS), Espectrômetro de Massa por Ionização por Ressonância (*Resonance Ionisation Mass Spectrometry* - RIMS) e Espectrometria de Massa por Plasma acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - ICP-MS).

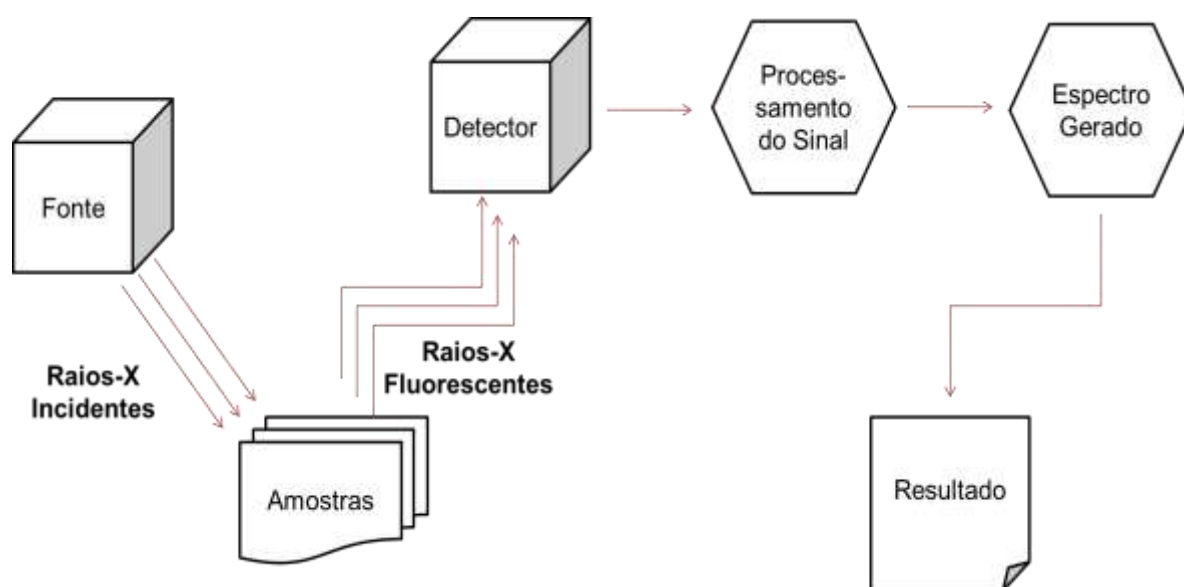
Nos últimos anos, o uso do sistema isotópico Re-Os tem sido bastante frequente devido à sua característica de não apenas fornecer datação absoluta de rochas ricas em matéria orgânica, mas também indicar quando ocorreu a migração do óleo e as condições de oxidação-redução em que rochas geradoras se depositaram (FINLAY *et al.*, 2012; GEORGIEV *et al.*, 2011; MARQUES, 2012; ROONEY *et al.*, 2010, 2011; SELBY *et al.*, 2005, 2007, 2009; ZHU *et al.*, 2013).

3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA E A ANÁLISE DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO

A Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia caracteriza-se por ser uma técnica quali-quantitativa, um método não destrutivo e contínuo/simultâneo para análise da concentração de elementos em diversos tipos de amostras sem qualquer necessidade de tratamento químico prévio (CIVICI & VAN GRIEKEN, 1997; DICKINSON *et al.*, 1996; FITTON, 1997; NGUYEN *et al.*, 1998).

Os principais componentes do equipamento são a fonte e o detector. A fonte tem como função excitar os elétrons, uma vez que estes geram raios X com energias específicas para cada elemento químico (Figura 06). Os raios X fluorescentes gerados pelas amostras dirigem-se a um detector semicondutor de Si(Li) de alta resolução capaz de relacioná-los com curvas analíticas específicas para cada elemento químico. Este tipo de detector é utilizado pois quantifica os raios X emitidos pelos elementos químicos que possuem número atômico variando entre 13 (Al) e 50 (Sn), e também os raios X das camadas L e M para elementos de maior número atômico (GARCIA & SANTOS, 1974; JOSHI *et al.*, 2006; MARGUÍ *et al.*, 2005).

Figura 06: Principais componentes de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia.



Fonte: modificado de Magalhães (2015).

3.5 APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA NA ANÁLISE ELEMENTAL DE FOLHELHOS

A técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) vem sendo utilizada desde a aplicação por Tung (2004) e Rimmer (2004) em folhelhos pirobetuminosos marinhos em Hong Kong e no Estado de Kentucky (EUA), respectivamente. Entretanto, com as novas calibrações feitas por Rowe *et al.* (2012), a técnica passou a chamar a atenção de diversos pesquisadores, uma vez que a mesma fornece dados de modo rápido e não destrói a amostra.

Rowe *et al.* (2012) utilizou o EDXRF em amostras de folhelhos que já tinham sido analisadas por outras técnicas (e.g. WDXRF, ICP-MS, ICP-OES) de forma a avaliar a confiabilidade da calibração no EDXRF. Dessa forma, os autores obtiveram concentrações dos elementos químicos semelhantes com aquelas determinadas por outras técnicas mostrando resultados concordantes. Sendo assim, a técnica EDXRF pode ser utilizada na avaliação da composição mineralógica e condições de oxidação-redução, possibilitando a aquisição de dados quanto às mudanças estratigráficas, sedimentológicas e paleoambientais ao longo de testemunhos de sondagens.

Fairbanks & Ruppel (2012) utilizaram o EDXRF em rochas geradoras da Formação Eagle Ford (Eagle Ford Shale Basin-Texas) para definir litofácies e compará-las com as já definidas regionalmente, além de caracterizar as condições paleoambientais que as rochas foram depositadas. Nance & Rowe (2015) aplicaram a técnica em folhelhos pirobetuminosos da Bacia de Delaware (Texas) para obter dados a respeito da mineralogia, classificar litofácies e comparar concentrações de elementos químicos com dados obtidos por petrofísica (e.g. raios gama, resistividade) ambos em testemunhos de sondagem.

A composição mineralógica de rochas geradoras pode ser obtida através das concentrações de determinados elementos químicos, podendo ser influenciada pela composição da rocha fonte, grau de intemperismo e condições sin- e pós-deposicionais (DICKINSON *et al.*, 1983; MCLENNAN *et al.*, 1993; NESBITT *et al.*, 1996). Como resultado, alguns elementos podem estar enriquecidos ou empobrecidos dependendo, principalmente, das condições pós-deposicionais (e.g. diagênese, tectônica). Tipicamente, os principais elementos maiores que compõem folhelhos pirobetuminosos estão associados a silicatos (e.g. argilominerais: Si, K, Na, Ti, Al), carbonatos (Ca, Mg, Mn, Fe) e fosfato (P), enquanto que alguns elementos traço estão associados a sulfetos e sulfatos (Zn, Ni, Pb, Sr) (MORADI *et al.*, 2016 e ROSS & BUSTIN, 2009). Porém, de acordo com Algeo & Maynard (2004), Tribovillard *et al.* (2006) e Harris *et al.* (2013), elementos como V, Zn, Cu, Ni e Mo podem estar associados a compostos orgânicos constituintes da matéria orgânica presente nesse tipo de rocha.

Diversas pesquisas vêm constatando que o clima pode influenciar a produtividade biológica primária de um lago/laguna e as características geoquímicas dos sedimentos que se depositam nesse tipo de ambiente (BAI *et al.*, 2015; LIU *et*

al., 2010; MENG *et al.*, 2012; TANAKA *et al.*, 2007). A distribuição e concentração relativa de determinados elementos químicos podem indicar condições paleoclimáticas durante a deposição (WORASH, 2002). Utilizando a equação Valor-C = $\sum(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Co}) / \sum(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{K} + \text{Na})$ como indicador de paleoclima, Cao *et al.* (2012) deduziram que as mudanças paleoclimáticas de quente à úmido e quente à árido estão associadas à presença de Fe, Mn, Cr, Ni, V e Co, enriquecidos em condições úmidas, enquanto que Ca, Mg, Sr, Ba, K e Na são enriquecidos em condições áridas.

O estudo de elementos traço em rochas geradoras de hidrocarbonetos tem sido alvo de diversos pesquisadores principalmente por causa da sua importância na exploração petrolífera. Além disso, a concentração e distribuição desses elementos nessas rochas podem informar a respeito da origem, ambiente deposicional e maturação dos hidrocarbonetos (BARWISE, 1990; GALAGARRA *et al.*, 2008; HARRIS *et al.*, 2013; LEWAN, 1984).

A presença desses elementos na matéria orgânica que compõe os folhelhos pirobetuminosos depende principalmente dos seguintes fatores:

- Metais usados em processos metabólicos de micro-organismos;
- Condições pH e Eh dos ambientes sedimentares aquosos, especialmente aqueles que possuem condições redutoras;
- Metais em ambientes sedimentares, relacionados com a composição química da fase fluida que interage com os sedimentos durante a diagênese;
- Mineralogia da rocha sedimentar (carbonática ou siliciclástica), principalmente a quantidade e o tipo de argilomineral;
- Tipo de matéria orgânica na qual os grupos funcionais orgânicos podem formar complexos organometálicos.

Os três últimos pontos citados acima são extremamente importantes, uma vez que, para que ocorra a distribuição de elementos traço, uma rocha sedimentar geradora de hidrocarbonetos precisa possuir sulfetos, matéria orgânica e argilominerais (LO MÓNACO *et al.*, 2002). Elementos traço são provenientes de moléculas orgânicas derivadas da biomassa e de substâncias inorgânicas derivadas do intemperismo de minerais, podendo ser incorporados às rochas geradoras na

forma de complexos porfirínicos e adsorvidos durante a sedimentação (AKINLUA *et al.*, 2007).

Segundo Lewan (1984), o ambiente deposicional possui efeito direto na concentração de V e Ni em rochas ricas em matéria orgânica, uma vez que as mesmas podem possuir diferentes graus de maturação e podem sofrer alterações diagenéticas. Parâmetros geoquímicos a partir das concentrações de metais traço são comumente utilizados para correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora (GALAGARRA *et al.*, 2008). Dentre os diversos indicadores geoquímicos, as relações entre V e Ni ($V/(V+Ni)$, V/Ni) são as mais frequentemente aplicadas.

Apesar do fato de que as concentrações de V e Ni podem ser influenciadas por processos de maturação termal, biodegradação e intemperismo, a razão Ni/V tende a ser constante devido à similaridade estrutural entre compostos organometálicos que contém estes elementos. As estruturas mais comuns são complexos metaloporfirínicos derivados da clorofila, onde o átomo de magnésio da clorofila é substituído por átomos de Ni ou V em função das condições redox do ambiente deposicional, formando geoporfirinas. Além disso, os complexos metaloporfirínicos apresentam estruturas químicas muito estáveis, pouco sujeitas a alterações por temperatura e biodegradação (PETERS *et al.*, 2005). Devido a essas características, a razão Ni/V é um dos parâmetros mais utilizados para determinar se o tipo de ambiente deposicional é marinho ($Ni/V \leq 1$) ou lacustre ($Ni/V > 2$) e correlação óleo-rocha geradores e óleo-óleo (BARWISE, 1990; PETERS *et al.*, 2005), em relação a outros parâmetros com diferentes elementos traço (WILDE *et al.*, 2004).

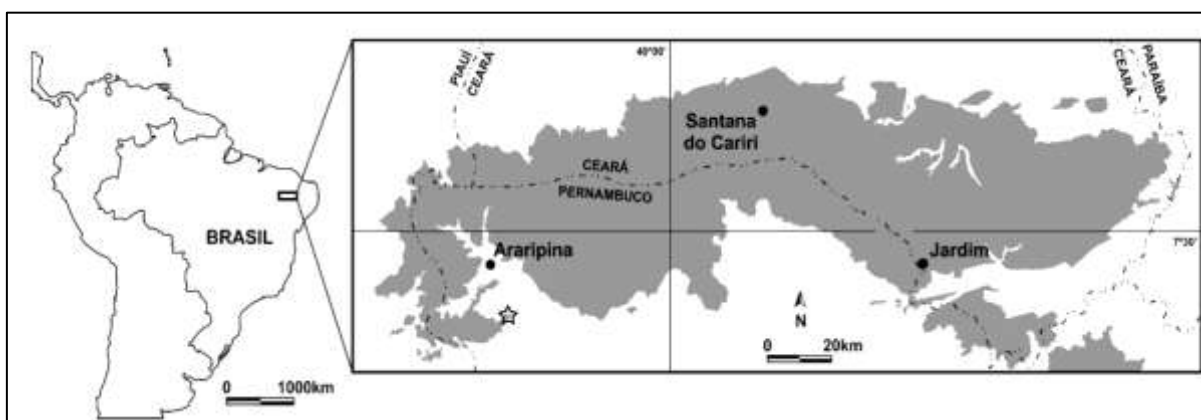
Elementos traço também vêm sendo utilizados para interpretação das condições paleoclimáticas em que os folhelhos pirobetuminosos se depositaram. Jin & Zhang (2002), Bai *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2015) mostraram que as condições paleoclimáticas afetam as razões Rb/Sr e Sr/Cu dos sedimentos. A razão Rb/Sr diminui em condições quentes e áridas, enquanto que a razão Sr/Cu aumenta, uma vez que os elementos Rb e Cu são empobrecidos em sedimentos detríticos devido ao intemperismo da rocha fonte (CHANG *et al.*, 2013) e o Sr é enriquecido em sedimentos detríticos devido ao aparecimento de argilominerías (HU *et al.*, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

Para a realização de coleta das amostras analisadas foi realizado um trabalho de campo no período de 11 a 14 de novembro de 2015, próximo ao distrito de Gergelim (PE). Este se encontra no extremo Sudoeste da Bacia do Araripe onde ocorre exploração dos evaporitos da Formação Ipubi e consequente exposição dos folhelhos pirobetuminosos subjacentes (Figura 07). A escolha da Mineração Campeví como alvo para a coleta das amostras se deu principalmente por dois motivos: (i) por conta do elevado COT (25,4 %) obtido por Castro (2015) nos folhelhos pirobetuminosos expostos nessa mina, e (ii) pela facilidade de acesso à frente de lavra, uma vez que o autor dessa dissertação possui contato com a engenheira de minas responsável pela Mineração Capeví.

Figura 07: Mapa simplificado da localização da Bacia do Araripe. O símbolo representado por uma estrela indica o local onde se realizou a amostragem.



Fonte: modificado de Antonietto *et al.* (2012).

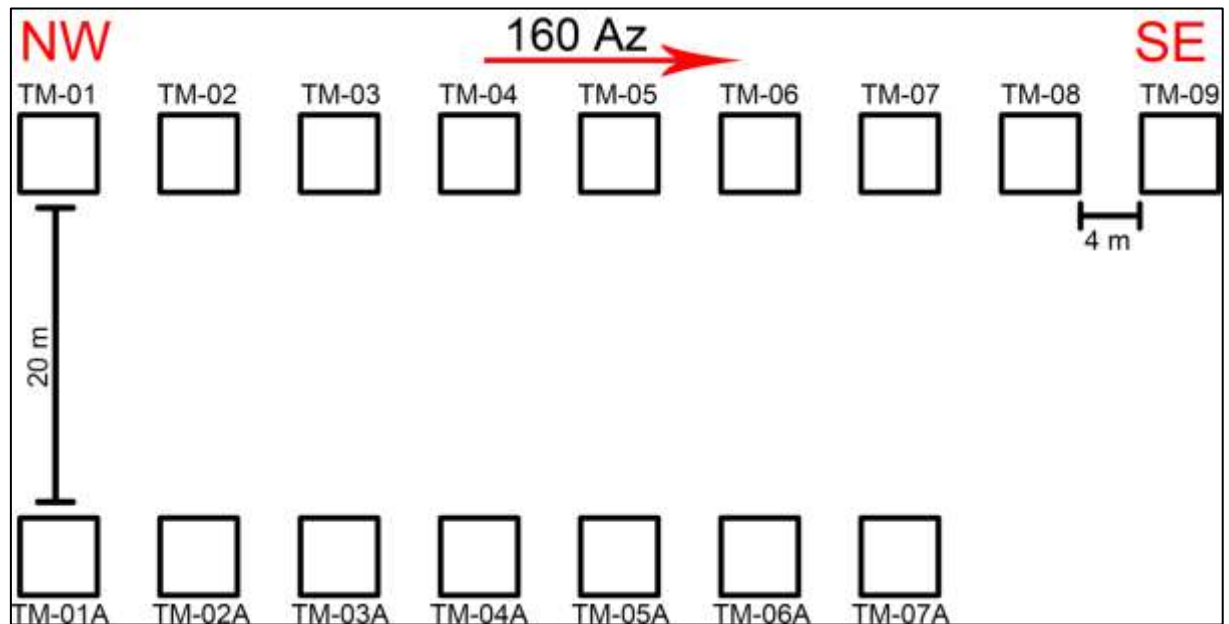
Com o auxílio de uma retroescavadeira cedida pela Mineração Campeví, foram feitas dezesseis poços de amostragem, cada um tendo dimensões de cerca de 1 m × 1 m × 1 m (Figura 08). Os poços foram distribuídos em dois grupos: um grupo contendo nove poços alinhados, e outro grupo com sete poços, também alinhados. Esse segundo grupo possui dois poços a menos, em relação ao primeiro grupo, devido ao espaço disponível na frente de lavra, uma vez que ao final da construção do sétimo poço desse grupo havia evaporitos que não tinham sido explorados. As

duas linhas contendo todos os poços foram ao longo da direção 160 Az e espaçadas por cerca de 20 m uma da outra. Em cada uma das linhas, os poços ficaram espaçados cerca de 4 m uma da outra (Figura 09).

Figura 08: A) Detalhe da escavação dos poços para a amostragem alinhados e a retroescavadeira iniciando os poços do segundo grupo, paralelamente ao primeiro; B) Poço feito com o auxílio da retroescavadeira; C) Medição da profundidade do poço em 1 m. Mina Campeví, Gergelim (PE), Bacia do Araripe.



Figura 10: Croqui (em planta) esquematizando a amostragem feita nos folhelhos pirobetuminosos na Mina Campevi, Bacia do Araripe.



De cada poço coletou-se uma amostra. Dessa forma, do primeiro grupo obteve-se nove amostras. Este número de amostras foi escolhido para se determinar a isócrona, com relativa boa precisão. O segundo grupo de poços foi escavado para coleta de amostras em duplicata para melhor se avaliar a precisão dos dados, caso fosse necessário.

Com os poços feitos, a coleta foi realizada com a ajuda de martelos cobertos por fita adesiva para que não houvesse contaminação de metal nas amostras e marretas de borracha (Figura 10). A coleta das amostras foi realizada a 1 metro de profundidade dentro de cada poço. Até cerca de 80 cm de profundidade, o poço foi aberto pela escavadeira, e a partir daí até 1 metro de profundidade, o acesso às amostras foi feito com os martelos e marreta. Isso também de modo a se evitar que amostras pudessem ser contaminadas pela retroescavadeira. Todas as amostras coletadas foram devidamente etiquetadas e embaladas para posterior transporte até o laboratório na UFPE.

Figura 10: Material utilizado na coleta das amostras de folhelhos pirobetuminosos, com uma das amostras devidamente embalada e etiquetada.

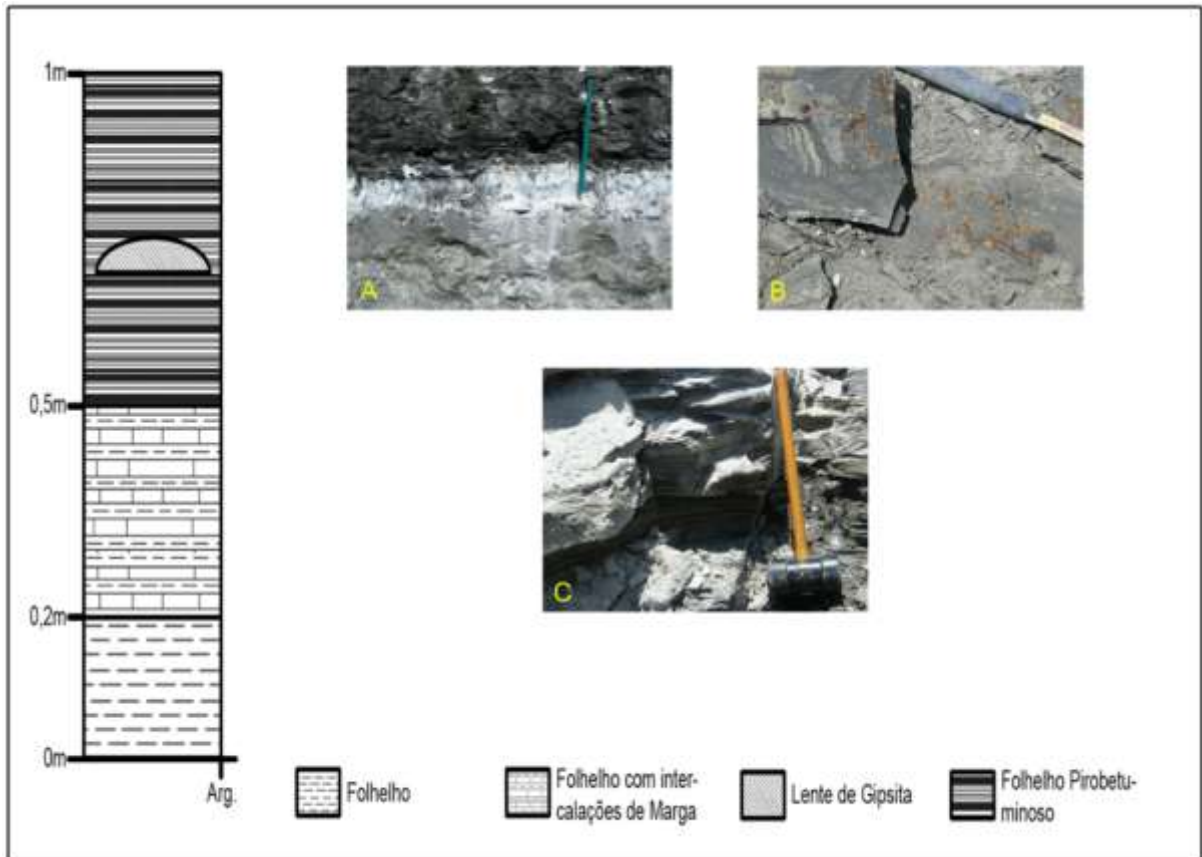


Ainda em campo, foi realizada a confecção de um perfil estratigráfico (Figura 11) com informações litológicas de cada poço, espessuras das camadas, coloração, estruturas e granulometria, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 02: Descrição litológica do perfil estratigráfico confeccionado durante a amostragem.

Camadas Identificadas (do topo para a base)	Descrição
Camada I	Folhelho betuminoso, com odor de hidrocarboneto, de coloração negra, alto grau de fissilidade, fossilífero, com pequenos nódulos de pirita (< 2mm de diâmetro). Por vezes apresenta lentes de gipsita fibrosa.
Camada II	Intercalações centimétricas entre folhelho de coloração cinza e rocha carbonática de coloração rósea.
Camada III	Folhelho com fissilidade incipiente, de coloração cinza, com odor de hidrocarboneto.

Figura 11: Perfil estratigráfico do poço TM-05A, que serve de modelo ilustrativo dos poços amostrados. (A): Sucessão de camadas de folhelhos com lente de gipsita fibrosa neoformada posicionada na porção superior do perfil; (B) Fósseis preservados (de coloração castanha de provável composição fosfática) que estão dispostos entre as lâminas do folhelho pirobetuminoso na porção superior do perfil estratigráfico; (C) Porção intermediária da sucessão de folhelhos composta por uma intercalação entre carbonato e folhelho negro.



4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Descontaminação

No Laboratório de Sedimentologia da UFPE, as amostras maiores foram quebradas com o auxílio de um martelo de plástico e separadas em três frações, cada uma representando partes menores e representativas das dezesseis amostras coletadas. Cada fração destinada para ser usada em possíveis laboratórios diferentes.

As amostras foram posteriormente lavadas com água deionizada produzida pelo Deionizador *DE 1800 Evolution* da Permution, no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo (LGAP) da UFPE, para remoção de contaminação por metais que possa eventualmente ter ocorrido.

4.2.2 Pulverização

As amostras foram trituradas em um moinho de bola de ágata modelo *Pulverisette 7®* (Fritsch®) por 15 minutos a 500 rpm que se encontra no Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo (LGAP), do Departamento de Geologia da UFPE.

4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

Para as análises por fluorescência, todas as dezesseis amostras moídas foram utilizadas. Estas foram analisadas no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE / CNEN) através da técnica de Espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu modelo EDX-720, seguindo a metodologia utilizada por Almeida *et al.* (2012). As amostras pulverizadas foram transferidas para recipientes forrados com polipropileno, garantindo superfície lisa para a realização das análises. Um branco analítico foi preparado juntamente com as amostras. Após a calibração de energia do equipamento, todas as amostras foram submetidas a vácuo para a realização das análises. O tempo de análise foi de 300 segundos.

Para os elementos Cu, Co, Fe, Ga, La, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V e Zn, a voltagem foi ajustada para 50 kV e empregou-se filtro de Mo. Para Al, Ca, K e Si a voltagem foi 15 kV com filtro de Al. Os resultados foram expressos em massa seca (teor de água igual a 1 %).

A estimativa de incerteza foi baseada na variabilidade entre replicatas e acurácia da curva de calibração. Para a avaliação dos resultados foram calculados o Índice Z, que leva em consideração a diferença entre os valores obtidos e certificados do material de referência, dividida pelo desvio padrão esperado, e o Número En, cujo cálculo também considera as respectivas incertezas analíticas obtidas e certificadas expandidas em nível de 95 % de confiança.

4.4 EXTRAÇÃO DO Re-Os

Para as análises isotópicas de Re-Os foram selecionadas nove amostras de folhelho pirobetuminoso da Formação Ipubi. As amostras foram analisadas para o *TOTAL Laboratory for Source Rock Geochronology and Geochemistry* na Universidade de Durham, Reino Unido, onde foram analisadas por meio de

Espectrometria de Massas de Ionização Termal (TIMS) seguindo a metodologia utilizada por Selby & Creaser (2003) e Selby (2007).

4.4.1 Isolamento da Matéria Orgânica Presente nas Amostras

A matéria orgânica foi separada das amostras pela técnica de maceração por HF-BF₃ (ROBL & DAVIS, 1993). A técnica não altera a composição da matéria orgânica quando comparada à técnica de maceração por HF-HCl, uma vez que a concentração de F⁻ e Cl⁻ obtida após a maceração resulta em baixa alteração da matéria orgânica.

Aproximadamente 5 g de amostra foram inseridas em um frasco de polietileno contendo 200 mL de solução de HF (48 %) + Água Milli-Q (1:1, v:v) e selado. O frasco foi então colocado em um agitador magnético por 24 h, em temperatura ambiente. Em seguida, o material foi resfriado em um banho gelado de cerca de 30 minutos, nos quais um total de aproximadamente 60 g de H₃BO₃ cristalizado foi adicionado por seis vezes. O frasco e o conteúdo foram agitados por mais 24 h em temperatura ambiente e, em seguida, foram esvaziados em um filtro de vácuo *Teflon*[®] 0,2 µm para remover a solução HF/H₃BO₃.

A matéria orgânica residual foi lavada usando 50 ml de Água Milli-Q numa centrífuga. O resíduo flutuante foi descartado no final do processo. Em seguida, a matéria orgânica foi novamente lavada cinco vezes. Nas duas primeiras lavagens foi utilizada Água Milli-Q em temperatura ambiente (≈ 25° C) para facilitar a dissolução dos cristais de H₃BO₃. Por fim, a matéria orgânica lavada foi seca numa estufa a 60° C.

4.4.2 Extração do Re-Os por Meia Digestão por CrO₃-H₂SO₄

As amostras pulverizadas foram digeridas quimicamente por meio de CrO₃ sólido em solução 4 N de H₂SO₄ (0,2 g de CrO₃ por ml de solução 4 N de H₂SO₄). Antes de ser utilizada, a solução CrO₃-H₂SO₄ foi purificada para Re e Os. O Rênio foi removido por extração via solvente usando iodeto de tetrapropilamônio (TPAI), como agente quelante para o Re em solução 4 N de H₂SO₄. O TPAI é removido usando CHCl₃ (MAECK *et al.*, 1961 e SHEN *et al.*, 1996). Para este procedimento, 10 mL de solução a 2 % de TPAI em solução 4 N de H₂SO₄ e 50 ml de CHCl₃ foram adicionados em 200 mL da solução CrO₃-H₂SO₄ em um funil de separação. Os

conteúdos foram agitados por 2 min e o CHCl_3 foi removido. Em seguida, alíquotas de 50 mL de CHCl_3 foram adicionadas até que o CHCl_3 estivesse incolor-amarelo pálido para ser removido novamente. Para reduzir os níveis de Os, a solução de $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ foi aquecida a aproximadamente 100°C e em seguida foi borbulhada com N_2 por 12 h.

Usando a técnica do Tubo de Carius, aproximadamente 1 g de rocha total moída sofreu digestão em 16 mL da solução $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ a 240°C por 48 h. O Ósmio foi separado e purificado a partir das técnicas de extração por solvente e microdestilação. A metodologia para purificação do Re (cromatografia aniônica) foi modificada da usada para água-régia uma vez que o Cr^{6+} dificulta esse tipo de cromatografia. Depois de remover o Os da solução de $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, 1 mL foi retirado para análise de Re. O Cr^{6+} em solução foi reduzido a Cr^{3+} pela adição de duas alíquotas de 2 mL de solução de H_2SO_3 e evaporado a aproximadamente 70°C .

A fração seca do Re foi imersa em 10 mL de água Milli-Q e em seguida centrifugada. Colunas descartáveis de polietileno (*Eichrom 1 × 8 100–200 mesh*) foram utilizados para cromatografia iônica do Rênio. A coluna contendo a resina aniônica foi lavada com 4 mL de solução 8 N de HNO_3 e depois equilibrada com 4 mL de solução 0,2 N de HCl . A amostra foi despejada na coluna e, em seguida, foi lavada com 12 mL de solução 1 N de HCl , 1 mL de solução 0,2 N de HNO_3 e 1,5 mL de solução 6 N de HNO_3 . A alíquota de Re foi coletada da coluna com 3 mL de solução 6 N de HNO_3 e depositada em um béquer de polimetilpenteno. A fração seca de rênio foi imersa em 200 μL de solução 0,05 N de HNO_3 com uma única adição de grãos de ânions (*DOWEX AGI-X8 < 20 mesh*) na solução para absorver o Re. Depois se usou um rotaevaporador por 12 h em um frasco de 3 mL *Savillex PFA Teflon*. Os grãos de ânions foram inseridos em um novo frasco de 3 mL com 1 mL de solução 6 N de HNO_3 , para a separação do Re, e colocados em um rotoevaporador por 12 h. A solução com o rênio foi evaporada até a completa secagem a 70°C .

4.5 ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR IONIZAÇÃO TÉRMICA (TIMS)

As frações purificadas de Os e Re foram depositadas em filamentos de Pt e Ni, respectivamente, e quantificadas usando TIMS (CREASER *et al.*, 1991 e VÖLKENING *et al.*, 1991) em um espectrômetro de massas *Micromass Sector 54*

utilizando coletor *Faraday* em modo estático (Figura 05). Os valores das razões de Re e Os foram corrigidas por fracionamento de massas usando as seguintes contribuições de *spike* e *blank*: $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re} = 0,5983$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,16089$ (GRAMLICH *et al.*, 1973).

Para monitorar a reprodutibilidade do resultado em longo prazo, uma solução interna de Os (AB2) e o padrão UMD de Os (University of Maryland; BRANDON *et al.*, 1999) foram analisados repetidamente. As soluções AB2 e UMD de ósmio forneceram razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de $0,106838 \pm 0,000029$ (1 D.P., $n = 38$) e $0,113713 \pm 0,000068$ (1 D.P., $n = 12$), respectivamente. As razões obtidas para $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pelo padrão UMD foram equivalentes aos obtidos por Brandon *et al.* (1999).

No caso do Re, um padrão interno (AB1) foi utilizado para verificar o resultado. Dessa forma, as razões para $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ foram de $0,59863 \pm 0,00062$ (1 S.D., $n = 59$). As razões obtidas das amostras foram corrigidas por uma diferença de medição entre os valores de $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ para AB1 e o valor de 0,5983 do *spike* (GRAMLICH *et al.*, 1973).

Todas as datações por Re-Os foram determinadas usando o *software Isoplot* usando o Modelo 3 (LUDWIG, 1998) e estão posicionadas no nível 2σ . O *software* utiliza $1.666\text{e}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ como constante de decaimento para o ^{187}Re (SMOLIAR *et al.*, 1996), uma incerteza de $\pm 1 \%$ para os valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e um valor medido de $\pm 2\sigma_m$ para razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ foi usado para análises de regressão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS MAIORES, MENORES E TRAÇO

5.1.1 Elementos Maiores e Menores

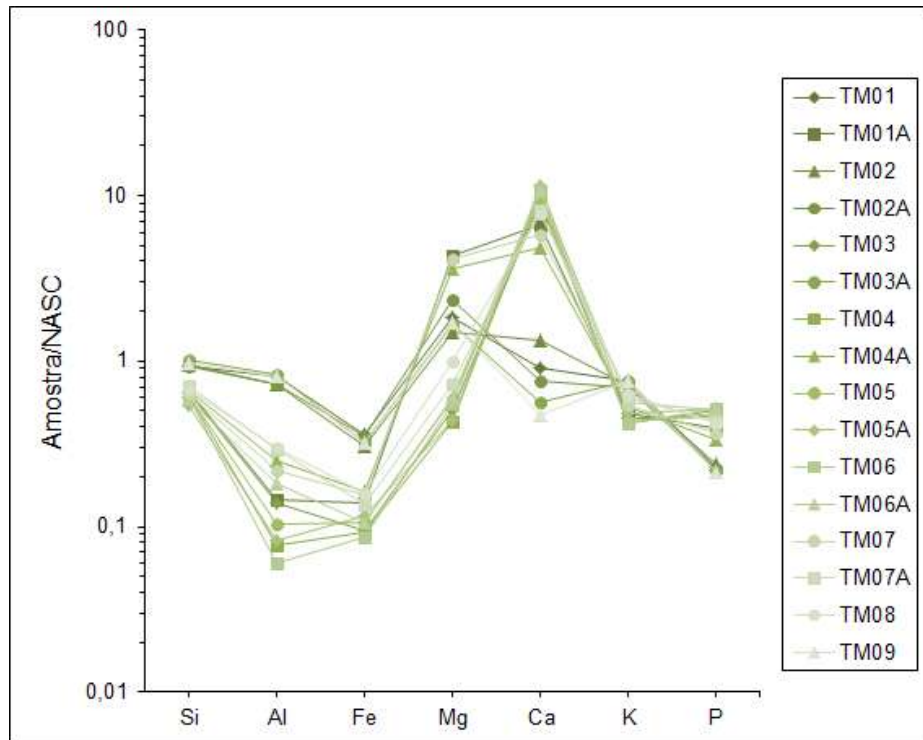
A Tabela 03 apresenta os valores de concentração obtidos em termos de porcentagem em massa (% m/m) para os elementos maiores e seus respectivos óxidos. A porcentagem de SiO_2 nos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi encontra-se entre 26,31–50,35 %, enquanto que a de Al_2O_3 possui teores entre 0,9–12,62 %. As concentrações de CaO e MgO variam entre 1,7–41,23 % e 1,23–12,42 %, respectivamente. O teor de Fe_2O_3 (total) encontra-se entre 1,6–6,63 %. As porcentagens de TiO_2 e K_2O variaram entre 0,36–0,74 % e 1,66–3 %, respectivamente.

A distribuição das concentrações dos elementos maiores e menores, normalizados pelo NASC (GROMET *et al.*, 1984), mostra um enriquecimento em Ca e Mg, enquanto Fe e Al encontram-se empobrecidos (Figura 12). O empobrecimento de Al poderia estar relacionado com o enriquecimento de Ca, uma vez que estes elementos químicos estão ligados a componentes sedimentares opostos: um é típico de componente detrítico (Al: argilominerais) e outro de componente químico (Ca: carbonatos). Essa correlação é sugerida quando se plotam as concentrações no diagrama ternário Ca-Al-Si, como apresentado na Figura 13 (BRUMSACK, 1989), indicando que as amostras estudadas são moderadamente empobrecidas em sílica e alumínio, mas ricas em Ca. A tendência em direção a $2\times\text{CaO}$ evidencia que o Ca dos carbonatos (componente sedimentar química) tende a superar progressivamente os argilominerais e o quartzo (componente detrítica), na maioria das amostras. Essa mesma tendência foi observada por Rowe *et al.* (2012) em folhelhos betuminosos da Formação Barnett (Texas – EUA).

Tabela 03: Concentrações (% m/m) dos elementos maiores e seus respectivos óxidos obtidos em rocha total.

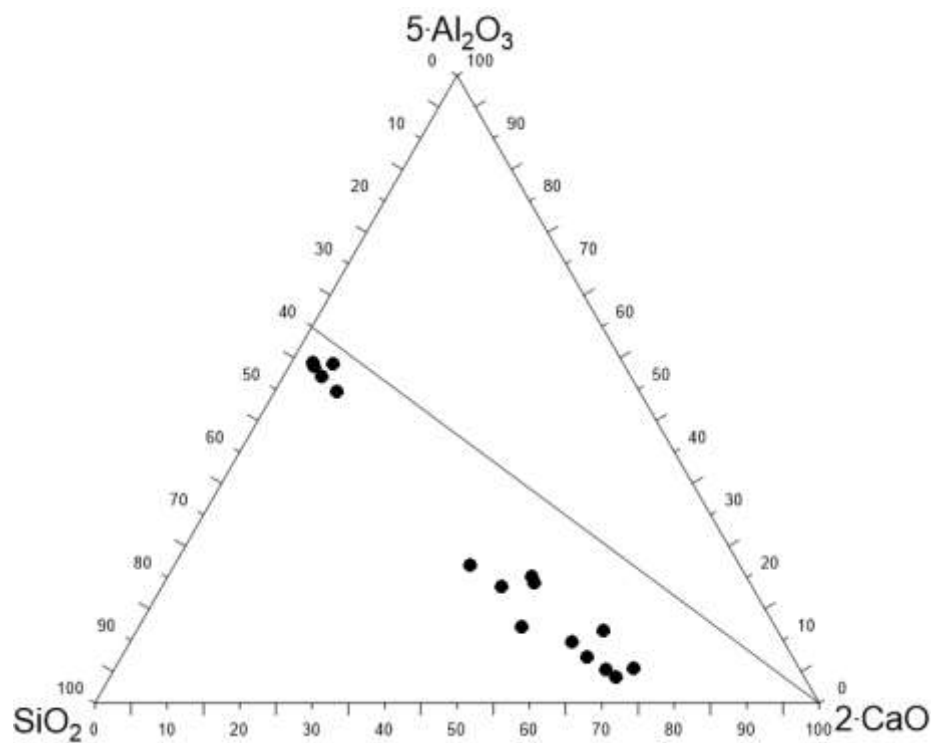
Amostras	Óxidos								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
TM01	45,10	0,71	12,20	6,63	0,08	5,26	3,31	2,99	0,07
TM01A	32,11	0,40	2,23	2,54	0,24	12,42	24,30	1,94	0,12
TM02	46,34	0,65	11,03	5,63	0,10	4,24	4,81	2,81	0,07
TM02A	45,47	0,68	11,08	6,47	0,08	6,65	2,78	2,75	0,07
TM03	31,76	0,40	2,11	1,76	0,07	1,46	33,20	1,80	0,14
TM03A	50,36	0,72	12,63	5,98	0,09	4,73	2,08	3,03	0,07
TM04	30,18	0,37	1,18	1,71	0,09	1,23	38,34	1,66	0,15
TM04A	32,24	0,44	3,80	2,99	0,22	10,34	17,70	2,10	0,10
TM05	30,42	0,39	1,59	1,95	0,08	1,67	34,47	1,73	0,14
TM05A	26,32	0,43	1,26	2,15	0,12	1,25	41,23	1,92	0,15
TM06	29,36	0,37	0,91	1,59	0,09	1,59	39,36	1,67	0,15
TM06A	28,92	0,44	2,80	1,96	0,12	1,71	38,95	2,24	0,15
TM07	30,98	0,43	3,35	2,89	0,24	11,77	21,09	2,16	0,11
TM07A	34,66	0,52	4,46	2,53	0,12	2,06	29,70	2,40	0,13
TM08	33,23	0,41	4,51	2,91	0,13	2,81	28,14	2,52	0,12
TM09	47,93	0,74	12,20	5,90	0,08	4,91	1,70	3,03	0,06
Média	35,96	0,51	5,46	3,47	0,12	4,63	22,57	2,30	0,11
Máximo	50,36	0,74	12,63	6,63	0,24	12,42	41,23	3,03	0,15
Mínimo	26,32	0,37	0,91	1,59	0,07	1,23	1,70	1,66	0,06

Figura 12: Concentração dos elementos maiores e menores normalizada em relação ao padrão NASC.



Fonte: modificado de Gromet *et al.* (1984).

Figura 13: Diagrama ternário demonstrando a relativa variação em CaO , Al_2O_3 e SiO_2 assumindo que refletem mudanças em calcita, argilominerais e quartzo, respectivamente (BRUMSACK, 1989). A linha preenchida indica a trajetória de substituição pela calcita.



A correlação positiva (Tabela 04) entre K_2O e Al_2O_3 sugere que os minerais que possuem estes elementos são principalmente K-feldspato e argilominerais, respectivamente (FU *et al.*, 2011; MUKHOPADHYAY *et al.*, 1998; ROSS & BUSTIN, 2009). Tipicamente, a razão K_2O/Al_2O_3 em argilominerais encontra-se entre 0–0,3, enquanto que em K-feldspato a razão varia entre 0,3–0,9 (COX *et al.*, 1995). Esta razão em rochas ricas em illita está entre 0,2–0,3 (ZHOU *et al.*, 2015), enquanto que em caolinita, esmectita e vermiculita é próxima a zero (COX *et al.*, 1995).

A razão K_2O/Al_2O_3 nos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi (Tabela 05) encontra-se entre 0,24–1,84 (média $\approx$ 0,75), podendo sugerir que as amostras possuem K-feldspato como principal mineral que retém o Potássio e illita como principal argilomineral.

Por outro lado, Felix (1977) reportou que as razões SiO_2/Al_2O_3 para montmorillonita pura possui valores entre 2,8–3,31, enquanto que para caolinita possui média de 1,18. Os valores de SiO_2/Al_2O_3 para as amostras analisadas (Tabela 05) variaram entre 3,7–32,35 (média $\approx$ 11,9), sugerindo que elas possuem illita/esmectita como principal argilomineral. A correlação entre SiO_2 e Al_2O_3 (Tabela 04) sugere que SiO_2 está presente principalmente nos argilominerais e nos silicatos detríticos (MORADI *et al.*, 2016).

Tabela 04: Coeficiente de correlação dos entre os principais elementos maiores e menores (óxidos) nos folhelhos estudados.

Variáveis	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5
SiO_2	1,0	0,9	0,9	0,9	-0,3	0,1	-0,9	0,9	-0,9
TiO_2	0,9	1,0	0,9	0,9	-0,4	0,1	-0,8	0,9	-0,8
Al_2O_3	0,9	0,9	1,0	0,9	-0,3	0,1	-0,9	0,9	-0,9
Fe_2O_3	0,9	0,9	0,9	1,0	-0,2	0,2	-0,9	0,9	-0,9
MnO	-0,3	-0,3	-0,3	-0,2	1,0	0,7	0,0	-0,2	0,0
MgO	0,1	0,1	0,1	0,2	0,7	1,0	-0,4	0,1	-0,4
CaO	-0,9	-0,8	-0,9	-0,9	0,09	-0,4	1,0	-0,8	0,9
K_2O	0,9	0,9	0,9	0,9	-0,2	0,1	-0,8	1,0	-0,8
P_2O_5	-0,9	-0,8	-0,9	-0,9	0,0	-0,4	0,9	-0,8	1,0

Tabela 05: Parâmetros geoquímicos entre elementos maiores e traços obtidos nos folhelhos analisados.

Amostra	Rb/Sr	Sr/Cu	V/Ni	Ni/V	V/(V+Ni)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃
TM01	0,87	2,65	2,57	0,39	0,72	3,70	0,24
TM01A	0,31	4,51	2,02	0,50	0,67	14,42	0,87
TM02	0,64	3,60	2,98	0,34	0,75	4,20	0,26
TM02A	0,72	3,48	2,62	0,38	0,72	4,10	0,25
TM03	0,06	19,05	4,93	0,20	0,83	15,03	0,85
TM03A	0,45	5,83	3,66	0,27	0,79	3,99	0,24
TM04	0,04	21,35	4,00	0,25	0,80	25,57	1,41
TM04A	0,26	6,67	2,62	0,38	0,72	8,48	0,55
TM05	0,05	13,85	4,04	0,25	0,80	19,11	1,09
TM05A	0,04	15,85	7,53	0,13	0,88	20,88	1,53
TM06	0,04	17,00	4,39	0,23	0,81	32,35	1,84
TM06A	0,06	15,35	6,53	0,15	0,87	10,34	0,80
TM07	0,32	4,62	2,17	0,46	0,69	9,25	0,65
TM07A	0,05	17,72	7,39	0,14	0,88	7,78	0,54
TM08	0,27	5,01	2,45	0,41	0,71	7,36	0,56
TM09	0,62	3,49	3,82	0,26	0,79	3,93	0,25
Média	0,30	10,00	3,98	0,30	0,78	11,91	0,74
Máximo	0,87	21,35	7,53	0,50	0,88	32,35	1,84
Mínimo	0,04	2,65	2,02	0,13	0,67	3,70	0,24

A correlação positiva entre TiO₂ e Al₂O₃ (Tabela 04) sugere que o Ti encontra-se nos argilominerais (ROSS & BUSTIN, 2009). O enriquecimento de Ca (Figura 12) estaria relacionado com presença de calcita e a correlação negativa entre CaO com MgO e Fe₂O₃ (Tabela 04) sugere que não há presença de dolomita e siderita, respectivamente (MORADI *et al.*, 2016). Entretanto, a concentração de P₂O₅ variou entre 0,06–0,15 % (média ≈ 0,11%; Tabela 03) e mostra uma forte correlação positiva com CaO (Tabela 04), sugerindo que a apatita seria o fosfato predominante nas amostras (BAI *et al.*, 2015; KASPER-ZUBILLAGA *et al.*, 2008). O Fe₂O₃ possui correlação positiva com SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O e TiO₂ (Tabela 04), sugerindo uma afinidade de todos estes últimos com argilominerais (MORADI *et al.*, 2016).

5.1.2 Elementos Traço

As concentrações de V e Ni obtidas nas amostras variaram entre 46–192 ppm e 19–58 ppm, respectivamente. A concentração de Rb encontra-se entre 24–138 ppm, enquanto que a de Sr variou entre 157–913 ppm. As concentrações de Cu, Zn e Pb variaram entre 28–62 ppm, 44–337 ppm e 14–34 ppm, respectivamente (Tabela 06).

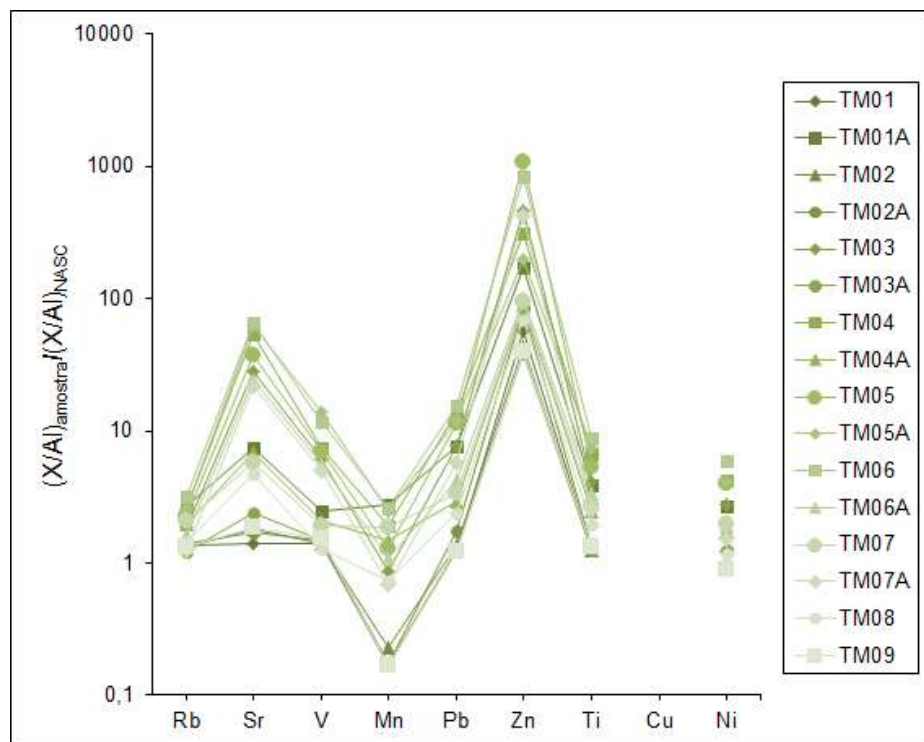
Tabela 06: Concentrações (em ppm) dos elementos traço obtidas nos folhelhos estudados.

Amostras	Elementos						
	Sr	Rb	Ni	V	Cu	Pb	Zn
TM01	158	138	58	148	60	20	124
TM01A	157	49	23	46	35	23	69
TM02	188	120	44	131	52	20	85
TM02A	179	129	54	140	51	26	168
TM03	556	32	22	109	29	21	175
TM03A	285	128	44	162	49	21	86
TM04	598	26	19	76	28	21	66
TM04A	239	61	26	67	36	15	60
TM05	552	30	24	97	40	24	304
TM05A	739	27	20	149	47	20	44
TM06	563	24	21	91	33	19	134
TM06A	643	37	21	135	42	16	50
TM07	181	57	25	55	39	15	57
TM07A	913	46	26	192	52	34	337
TM08	197	53	20	50	39	14	56
TM09	215	133	42	160	62	20	86
Média	398	68	30	113	43	20	119
Máximo	913	138	58	192	62	34	337
Mínimo	157	24	19	46	28	14	44

Na Figura 14 encontra-se a distribuição das concentrações dos elementos traço após serem normalizados em relação à concentração de Al (CALVERT & PEDERSON, 1993), utilizando-se o NASC (GROMET *et al.*, 1984) como *background*. Esse tipo de normalização foi realizado devido ao fato de que rochas ricas em matéria orgânica possuem proporções variáveis de fases minerais (e.g. carbonato) que podem mascarar as concentrações dos elementos traço. Dessa forma, o alumínio pode ser considerado como normalizador devido a sua baixa mobilidade

durante os processos geológicos, como a diagênese (BRUMSACK, 1989; CALVERT & PEDERSON, 1993; MORFORD & EMERSON, 1999; PIPER & PERKINS, 2004). Para tornar a interpretação mais fácil é comum utilizar o chamado Fator de Enriquecimento (F.E.) obtido pela seguinte equação: $F.E._{elemento\ X} = (X/Al)_{amostra} / (X/Al)_{background}$. Se o F.E. for maior do que 1, então o elemento X é relativamente enriquecido em relação ao *background*; se F.E. for menor do que 1, então o elemento é empobrecido (Tabela 07).

Figura 14: Concentração dos elementos traço normalizada com respectiva concentração do NASC.



Fonte: modificado de Gromet *et al.* (1984).

Tabela 07: Fator de enriquecimento dos elementos traço.

Amostras	Elementos					
	Sr	Rb	Ni	V	Pb	Zn
TM01	1,4	1,4	1,2	1,4	1,3	57,2
TM01A	7,5	2,7	2,7	2,4	7,7	173,8
TM02	1,8	1,3	1,0	1,4	1,4	43,1
TM02A	1,7	1,4	1,3	1,5	1,8	85,1
TM03	28,2	1,9	2,7	6,0	7,5	465,2
TM03A	2,4	1,2	0,9	1,5	1,3	38,3
TM04	54,2	2,6	4,2	7,5	13,8	313,2
TM04A	6,7	1,9	1,8	2,1	2,9	88,9
TM05	37,1	2,3	3,9	7,1	11,5	1076,0
TM05A	62,7	2,6	4,1	13,8	12,1	197,3
TM06	66,4	3,2	6,0	11,8	15,6	830,2
TM06A	24,6	1,6	1,9	5,6	4,3	100,7
TM07	5,8	2,1	1,9	1,9	3,4	95,5
TM07A	21,9	1,2	1,5	5,0	5,8	425,2
TM08	4,7	1,4	1,2	1,3	2,4	70,0
TM09	1,9	1,3	0,9	1,5	1,2	39,4

Na Figura 14, destacam-se as anomalias positivas para Sr e Zn. O enriquecimento em Sr, segundo Lins (2011), pode ser justificado pela presença de celestita (SrSO_4). De acordo com esse autor, há apenas uma ocorrência registrada desse mineral associado a folhelhos carbonáticos na parte norte da Bacia do Araripe, mas há indícios de sua ocorrência também na parte sul da bacia. A anomalia positiva de Zn sugere que há ocorrência de esfalerita (BEER *et al.*, 1992; LINS, 2011), ou pode estar associada com Cu e Pb que, de acordo com Lins (2011), ocorrem associados com outros sulfetos (calcopirita e galena, respectivamente). A anomalia negativa do Mn (Figura 15) estaria relacionada à sua forma como óxido/hidróxido, uma vez que em condições redutoras o MnCO_3 se dissolve (HUERTA-DIAZ & MORSE, 1992).

O Cu, em condições redutoras, pode precipitar como um sulfeto independente (CuS ou Cu_2S) ou ser adsorvido pelas fases sulfetadas ricas em Fe (ACHERBERG *et al.*, 1997; HUERTA-DIAZ & MORSE, 1992; MORSE & LUTTER, 1999). Nas amostras estudadas, o Cu possui correlação positiva com Ni e Zn (Tabela 08)

sugerindo que ele pode ter sido adsorvido por pirita/calcopirita autigênica após ter sido transportado para os sedimentos em complexos orgânicos (ALGEO & MEYNARD, 2004 e LINS, 2011). Em condições redutoras, o Pb é comumente associado à galena não sendo, portanto, adsorvido por pirita autigênica (ALGEO & MEYNARD, 2004; LINS, 2011; MORSE & LUTTER, 1999).

Tabela 08: Coeficiente de correlação dos elementos traço nos folhelhos estudados.

Variável	Rb	Sr	Ni	V	Cu	Zn	Pb
Rb	1	-0,659	0,954	0,450	0,795	-0,113	0,048
Sr	-0,659	1	-0,555	0,357	-0,240	0,460	0,449
Ni	0,954	-0,555	1	0,507	0,779	0,049	0,186
V	0,450	0,357	0,507	1	0,735	0,375	0,555
Cu	0,795	-0,240	0,779	0,735	1	0,118	0,262
Zn	-0,113	0,460	0,049	0,375	0,118	1	0,795
Pb	0,048	0,449	0,186	0,555	0,262	0,795	1

V e Ni possuem correlação positiva com todos os outros elementos traço (Tabela 08), com exceção do Sr que possui correlação negativa com o Ni. Em condições redutoras, o V forma complexos metalo-porfirínicos ou pode se precipitar na forma de óxido ou hidróxido (ALGEO & MEYNARD, 2004; BREIT & WANTY, 1991; WANTY & GOLDBERGER, 1992). Nas mesmas condições, o Ni forma uma fase sulfetada (NiS) que pode ser adsorvida por pirita (ou outros sulfetos) autigênica (ALGEO & MEYNARD, 2004; HUERTA-DIAZ & MORSE, 1992; MORSE & LUTTER, 1999).

5.1.3 Geoquímica Elemental e Interpretações Paleoclimáticas

Worash (2002) sugere que a distribuição e concentração relativa de alguns elementos podem fornecer indícios sobre condições paleoclimáticas sob as quais os sedimentos detríticos foram depositados. Cao *et al.* (2012) deduziram que as mudanças no paleoclima (de quente e úmido para quente e árido) podem ser evidenciadas pelas concentrações de determinados elementos. Sendo assim, quando a taxa de precipitação excede a de evaporação, Fe, Mn, Ni e V são enriquecidos sob condições úmidas, enquanto que Ca, Mg, Sr e K possuem maior concentração em condições áridas, pois a taxa de evaporação excede a de

precipitação. Considerando estas informações e observando a distribuição desses elementos no folhelho pirobetuminoso da Formação Ipubi (Figuras 13 e 15), pode-se sugerir que grande parte das amostras analisadas foi depositada em **condições variando de áridas a úmidas** (Tabela 09).

Tabela 09: Variação das condições paleoclimáticas para cada amostra analisada nesse estudo.

Amostras	Condições Úmidas	Condições Áridas	Condições Quentes
TM01	✓		
TM01A		✓	
TM02	✓		
TM02A	✓		
TM03		✓	✓
TM03A	✓		
TM04		✓	✓
TM04A		✓	
TM05		✓	✓
TM05A		✓	✓
TM06		✓	✓
TM06A		✓	✓
TM07		✓	
TM07A		✓	✓
TM08		✓	
TM09	✓		

Alguns estudos demonstraram também que as condições paleoclimáticas interferem nas razões Rb/Sr e Sr/Cu dos sedimentos (BAI *et al.*, 2015 e JIN & ZHANG, 2002). Sob condições quentes a razão Rb/Sr diminui, enquanto que a razão Sr/Cu se eleva (CAO *et al.*, 2012; LERMAN & GAT, 1989; MORADI *et al.*, 2016). Nos folhelhos pirobetuminosos estudados (Tabela 05), as baixas razões Rb/Sr (0,03–0,87) e elevadas razões Sr/Cu (2,64–21,35) sugerem que há domínio de **condições quentes** durante sua deposição, uma vez que a baixa disponibilidade de Rb e Cu está relacionada ao intemperismo da rocha fonte, enquanto que o enriquecimento de Sr relaciona-se com a formação de argilominerais (CHANG *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2012).

Reunindo todos os indicadores paleoclimáticos anteriormente discutidos (geoquímica elemental e razões Rb/Sr e Sr/Cu), sugere-se que as condições paleoclimáticas durante a deposição dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi favoreceu o aumento da salinidade, uma vez que **clima quente e árido**

implica em altas taxas de evaporação, tendo como consequência uma elevada salinidade para o paleolago (ou *seaway?*).

5.1.4 Relações Geoquímicas entre V e Ni: Interpretações Paleoambientais

Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de definir condições paleoambientais e consequente origem da matéria orgânica em folhelhos betuminosos e rochas carbonáticas baseando-se nas concentrações e relações entre vanádio e níquel (AKINLUA *et al.*, 2007; BARWISE, 1990; GALAGARRA *et al.*, 2008; LEWAN, 1984; LO MÓNACO *et al.*, 2002).

Na Tabela 06 observa-se que as concentrações de V e Ni obtidas nas amostras variaram entre 46–192 ppm e 19–58 ppm, respectivamente. A dominância do vanádio em relação ao níquel pode ser consequência da condição redutora do paleoambiente, que favorece a incorporação do V nas porfirinas, enquanto o Ni está mais associado aos sulfetos (BARWISE, 1990).

Para estudos paleoambientais baseados na relação entre V e Ni, três principais parâmetros são comumente utilizados: Ni/V, V/(V+Ni) e V/Ni (AKINLUA *et al.*, 2007; BARWISE, 1990; LEWAN, 1984). De acordo com Barwise (1990), elevadas razões Ni/V ($Ni/V > 2$) caracterizariam paleoambientes lacustres, enquanto que baixas razões ($Ni/V < 1$) indicariam paleoambientes marinhos. Nas amostras analisadas (Tabela 05), a **razão Ni/V** varia entre 0,13–0,49. Dessa forma, os resultados sugerem que os sistemas envolvidos correspondem a um **paleoambiente marinho** durante a deposição dos folhelhos pirobetuminosos estudados.

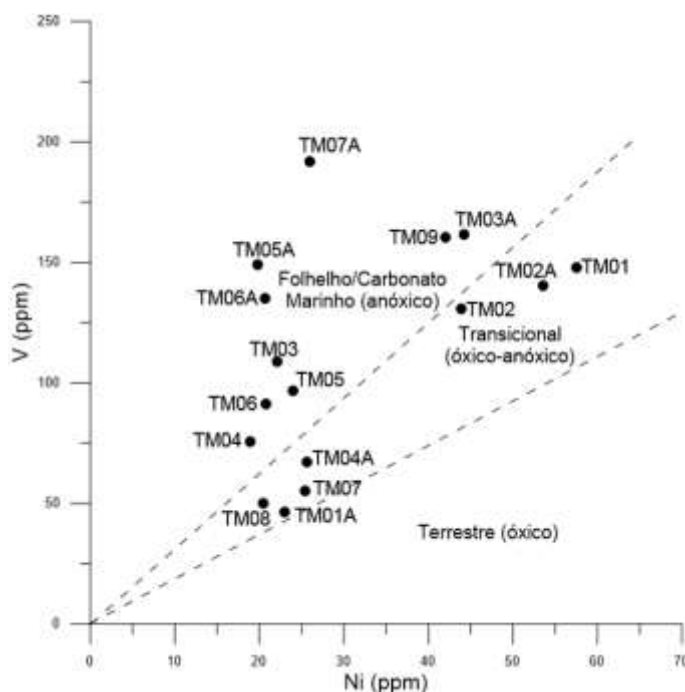
Lewan (1984) argumenta que elevadas razões V/Ni são encontradas em paleoambientes extremamente redutores. Wenger & Baker (1986) determinaram que elevado nível de anoxia favorecesse elevadas razões V/Ni (≈ 5), assim como elevadas concentrações de ambos os elementos. Galagarra *et al.* (2008) classificaram as rochas geradoras em quatro grupos baseando-se nesta razão:

- Grupo 1: $V/Ni > 3$, para folhelhos e calcários geradores depositados sob condições anóxicas e com matéria orgânica marinha;

- Grupo 2: $1,9 \leq V/Ni < 3$, para rochas geradoras depositadas em condições desóxicas-óxicas possuindo matéria orgânica mista (terrígena mas predominantemente marinha);
- Grupo 3: $V/Ni < 1,9$, para matéria orgânica terrígena e condições óxicas durante a deposição de folhelhos e calcários geradores e;
- Grupo 4: $V/Ni > 3$, para rochas geradoras depositadas em condições euxínicas em ambiente marinho carbonático.

Nas amostras analisadas (Tabela 05), a razão **V/Ni** varia entre 2,02–7,53. Esses resultados demonstram que a concentração de V é elevada em relação a Ni (BARWISE, 1990). De acordo com a classificação de Galagarra *et al.* (2008), é sugerido que os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi encontram-se nos grupos 1 e 2: folhelhos geradores depositados sob **condições anóxicas com matéria orgânica marinha e depositados em condições desóxida-óxicas com matéria orgânica mista (terrígena-marinha)**, respectivamente (Figura 15).

Figura 15: Interpretação ambiental obtida a partir das concentrações de V e Ni (razão V/Ni) nos folhelhos estudados.

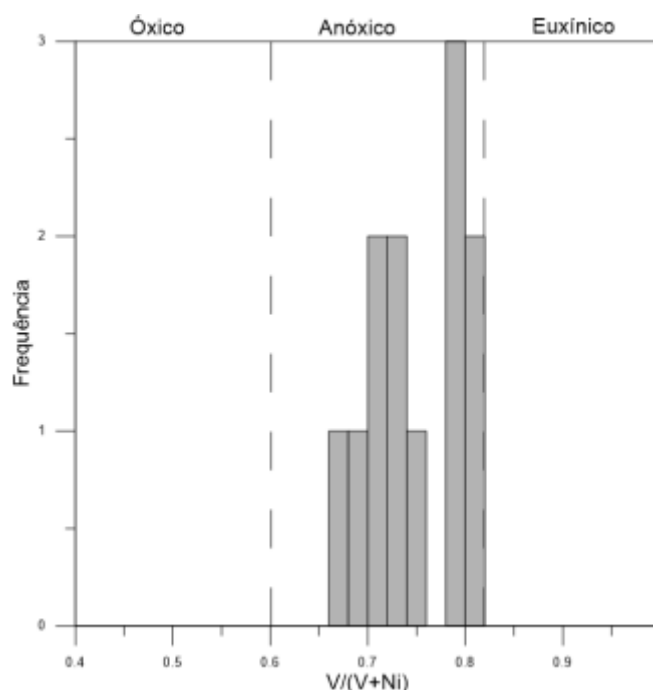


Fonte: modificado de Galagarra *et al.* (2008).

As condições ambientais em que ocorreu a deposição das amostras também foram avaliadas segundo o parâmetro $V/(V+Ni)$. Lewan (1984) determinou que

$V/(V+Ni) < 0,1$ caracteriza folhelhos que foram depositados em ambientes lacustres, enquanto que $0,1 < V/(V+Ni) \leq 0,9$ determina folhelhos depositados em ambientes marinhos. Em relação às condições redutoras do ambiente, Hatch & Leventhal (1992) desenvolveram um histograma, a partir da relação $V/(V+Ni)$, para classificar rochas geradoras depositadas em condições óxicas, anóxicas e euxínicas. Segundo esses autores, valores elevados indicam deposição em condições fortemente redutoras. Nas amostras estudadas (Tabela 04), os valores para $V/(V+Ni)$ variaram entre 0,66–0,88 sugerindo que elas se depositaram num **ambiente marinho**. De acordo com a Figura 16, as amostras encontram-se no campo de **anoxia como condições durante a deposição**.

Figura 16: Histograma para condições redox das amostras estudadas com base no parâmetro $V/(V+Ni)$.



Fonte: modificado de Hatch & Leventhal (1992).

5.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Re-Os

As concentrações de Re e Os encontradas nas amostras de folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi foram 0,61–33,73 ppb e 26,77–273,53 ppt, respectivamente (Tabela 10). Observa-se que essas concentrações apresentam enriquecimento em relação a valores comuns da crosta (0,2–1 para Re e 30–50 ppt para Os; ESSER & TUREKIAN, 1993; HATTORI *et al.*, 2003; PEUCKER-

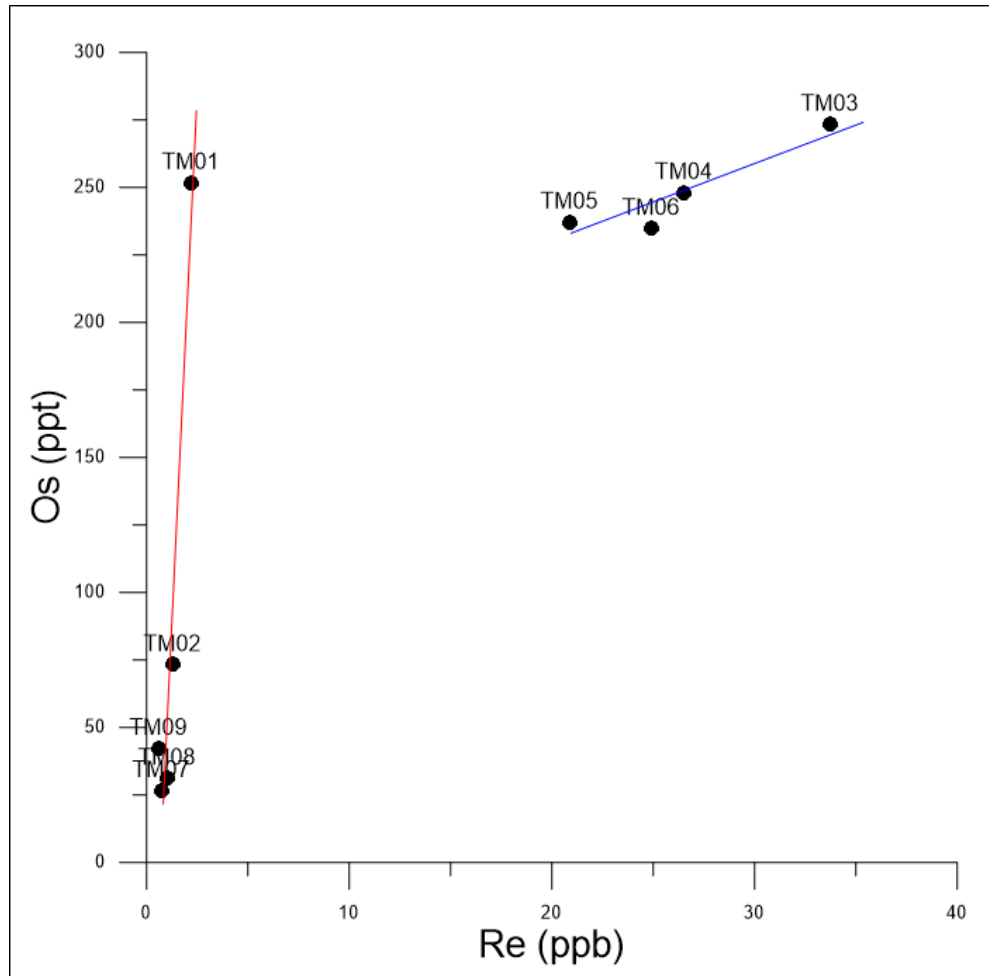
EHRENBRINK & JAHN, 2001; SUN *et al.*, 2003). Percebe-se que as concentrações obtidas variam muito nas amostras, de forma que algumas delas (e.g. TM03, TM04, TM05 e TM06: Re= 20,89–33,73 ppb e Os= 234,93–273,53 ppt) estariam mais relacionadas com **ambiente marinho** (CUMMING *et al.*, 2012 e TRIPATHY & SINGH, 2015), uma vez que essas amostras possuem concentrações de Re e Os com baixa variação entre si, enquanto que as demais estariam relacionadas com **ambiente lacustre** (Re= 0,61–2,21 ppb e Os= 26,77–251,81 ppt; Figura 17; COHEN *et al.*, 1999; KENDALL *et al.*, 2009a; SELBY *et al.*, 2009; SELBY & CREASER, 2005a, 2005b; XU *et al.*, 2009). Essa variedade no tipo de ambiente deposicional e consequente variação nas concentrações de Re e Os podem ter sido causadas durante a deposição dos sedimentos que constituem os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi: enquanto os sedimentos lacustres eram depositados, a Bacia do Araripe sofria suas primeiras incursões marinhas fazendo com que houvesse mistura entre os sedimentos lacustres (não litificados) e os sedimentos marinhos.

Tabela 10: Concentrações de Re (em ppb) e Os (em ppt) e dados isotópicos do Sistema Re-Os para os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi.

Amostras	Re	±	Os	±	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	±	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	±	Rho ¹	Os _i ²	±
TM01	2,21	0,01	251,81	1,44	45,12	0,41	0,65	0,01	0,68	0,65	0,01
TM02	1,30	0,00	73,34	0,60	108,43	1,01	2,18	0,03	0,68	2,18	0,03
TM03	33,73	0,08	273,53	1,63	875,61	3,99	3,76	0,02	0,61	3,76	0,03
TM04	26,54	0,07	248,18	1,44	741,24	3,39	3,49	0,02	0,61	3,49	0,02
TM05	20,89	0,05	237,25	1,36	598,39	2,74	3,28	0,02	0,61	3,28	0,02
TM06	24,92	0,06	234,93	1,38	737,38	3,40	3,52	0,02	0,61	3,52	0,02
TM07	0,75	0,00	26,77	0,23	174,04	1,84	2,33	0,03	0,70	2,33	0,03
TM08	1,02	0,00	31,26	0,27	204,43	2,09	2,40	0,03	0,70	2,40	0,03
TM09	0,61	0,00	42,41	0,34	85,46	0,86	1,92	0,02	0,66	1,92	0,03
Máximo	33,73		273,53		875,61		3,76			3,76	
Mínimo	0,61		26,77		45,12		0,65			0,65	
Média	13,30		156,34		408,26		2,54			2,54	

¹ Rho é o erro de correlação em 2σ (LUDWIG, 1980).² Os_i é a razão isotópica $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial calculada para 104 Ma em cada amostra.

Figura 17: Correlação entre Re e Os para os folhelhos da Formação Ipubi. Linha em vermelho sugere amostras depositadas em ambiente lacustre, enquanto que a linha azul sugere amostras depositadas em ambiente marinho.



As razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ variaram de 45,12–875,61 e de 0,65–3,76, respectivamente. O Os_i teve uma variação de 0,65–3,75. A regressão linear para os dados de Re-Os apresentou três isócronas:

I. Isócrona 1: calculada com todas amostras, obtendo-se uma idade bastante incerta de 163 ± 67 Ma ($n=9$; MSWD= 4437; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial= $1,54 \pm 0,57$) – Figura 18;

II. Isócrona 2: calculada com apenas as amostras enriquecidas em Re-Os (TM03, TM04, TM05 e TM06), obtendo-se uma idade incerta de 104 ± 29 Ma ($n=4$; MSWD= 7,9; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial= $2,23 \pm 0,37$) – Figura 19;

III. Isócrona 3: também calculada com as amostras enriquecidas em Re-Os (com exceção da TM04), obtendo-se uma idade mais precisa de $104,2 \pm 4,8$ Ma ($n=3$; MSWD= 0,28; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial= $2,237 \pm 0,059$) – Figura 20.

5.2.1 Geocronologia dos Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi

O sistema isotópico Re-Os pode fornecer a idade para rochas ricas em matéria orgânica, uma vez que esses elementos, quando presentes nessas rochas, ocorrem principalmente ligados a compostos orgânicos hidrogenados e o decaimento de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ pode fornecer confiável isócrona quando as amostras possuem baixa variação dessa razão entre si (COHEN *et al.*, 1999; CUMMING *et al.*, 2012; GEBOY *et al.*, 2015; GEORGIEV *et al.*, 2011; KENDALL *et al.*, 2009b, 2013; RAVIZZA & TUREKIAN, 1989; ROONEY *et al.*, 2010; SELBY *et al.*, 2005; TRIPATHY & SINGH, 2015; TURGEON *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2009;).

A Isócrona 1 (Figura 18) forneceu uma idade de 163 ± 67 Ma (MSDW= 4437; $n= 9$; $\text{Os}_i = 1,54 \pm 0,57$). A qualidade de ajuste (*Mean Squared of Weighted Deviation* - MSWD) para uma isócrona geralmente é utilizada para avaliar a precisão do método de datação (FAURE, 1986). Quando o valor de MSWD é elevado (> 1) sugere-se que qualquer dispersão na isócrona é controlada por fatores geológicos ao invés de incertezas analíticas (LUDWIG, 2008). Dentre os fatores geológicos que poderiam influenciar o estudo em questão destacam-se:

I. Influência de Os detrítico – oriundos da crosta superior (SELBY & CREASER, 2003);

II. Variações entre os valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ na coluna d'água – devido a mesma ser rica ou não em oxigênio (DU VIVIER *et al.*, 2014; MCARTHUR *et al.*, 2008; PAQUAY & RAVIZZA, 2012);

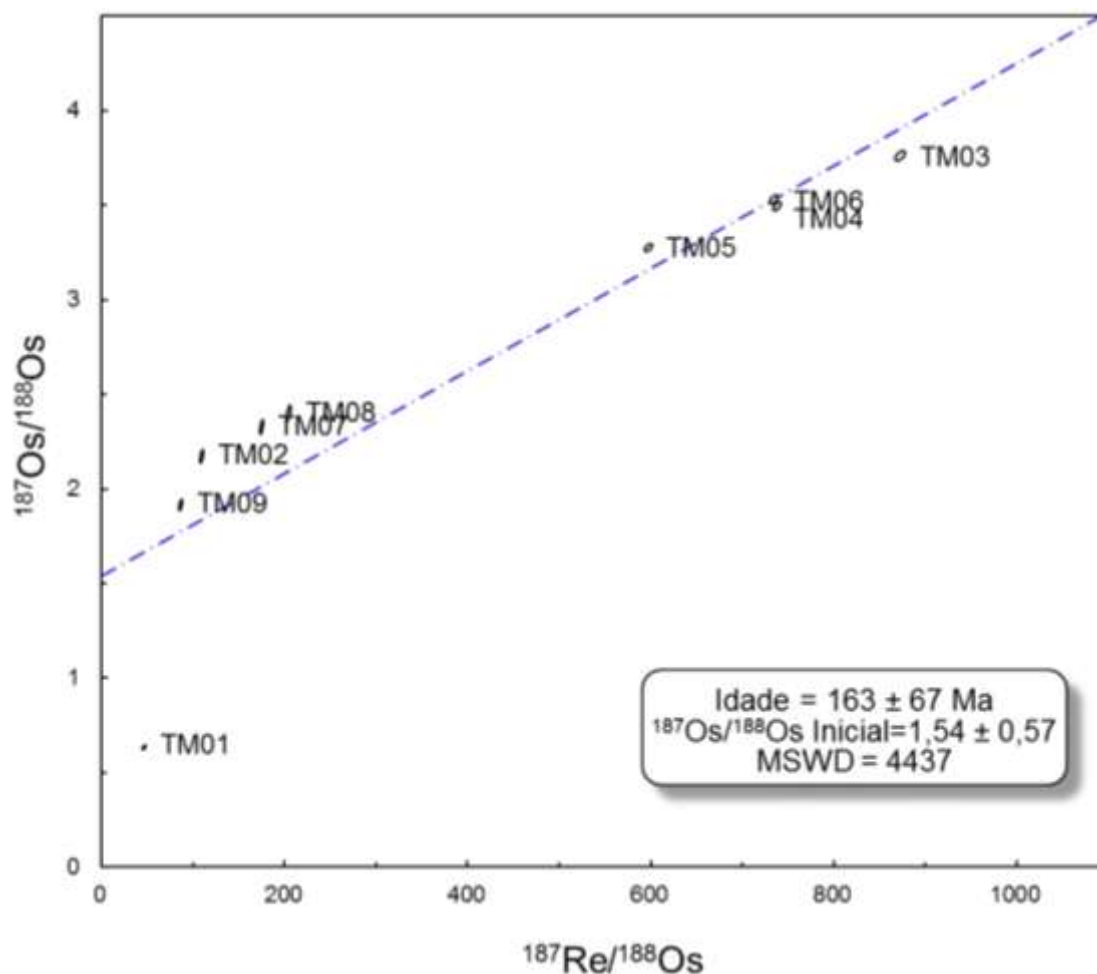
III. Deposição em região restrita da bacia onde há influência da água do mar (DU VIVIER *et al.*, 2014; MCARTHUR *et al.*, 2008; PAQUAY & RAVIZZA, 2012);

IV. Redistribuição do Re-Os nos sedimentos devido a processos pós-deposicionais – e.g. fluido hidrotermal, oxidação, intemperismo (YANG *et al.*, 2009);

V. Distribuição heterogênea da concentração de Re e de Os nas amostras (KENDALL *et al.*, 2009b).

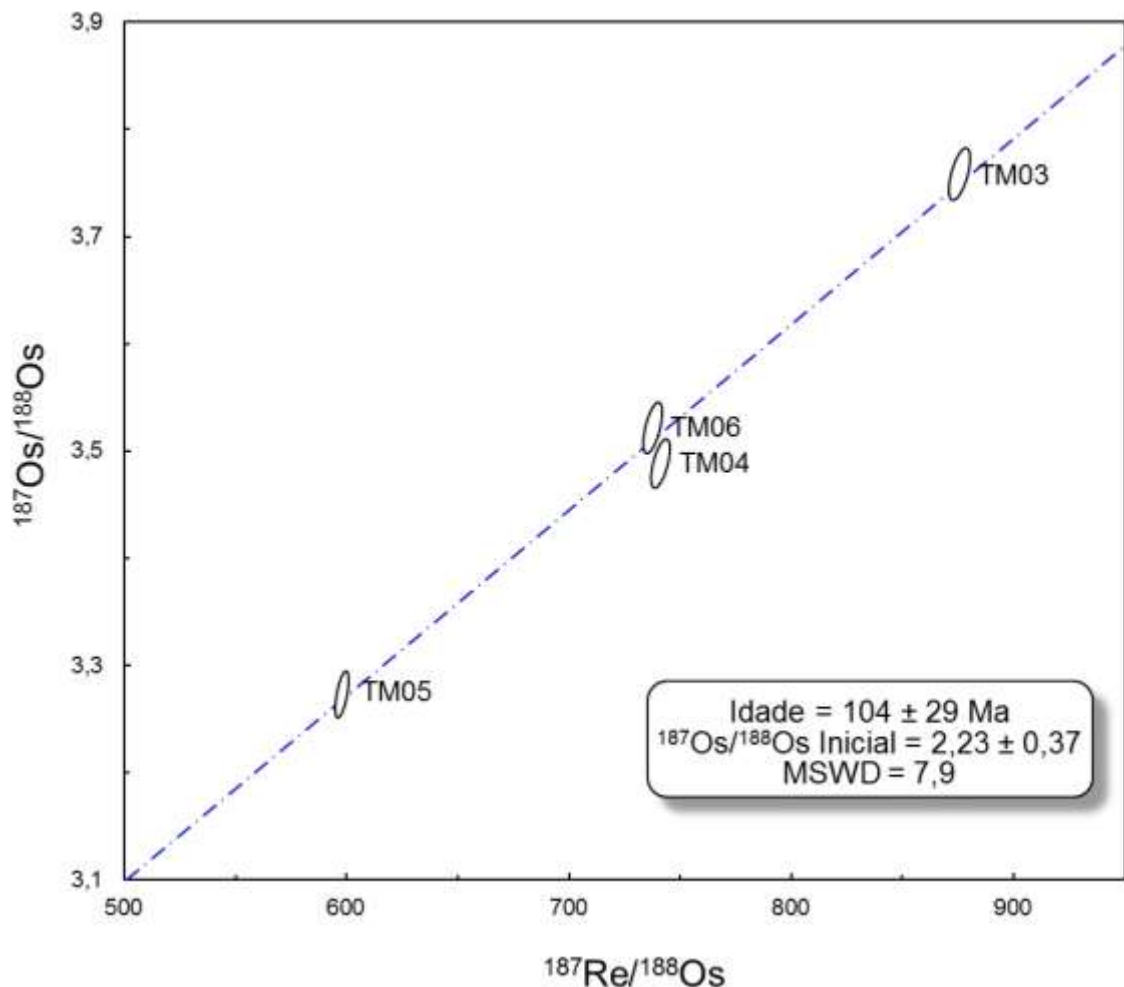
A Isócrona 1 foi obtida a partir de todas as amostras estudadas. Dessa forma a idade imprecisa fornecida é causada pela variação nos valores das proporções de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, mas também pela diferença nas concentrações de Re e de Os em cada amostra.

Figura 18: Isócrona 1 obtida a partir de todas as nove amostras coletadas para análise. Observa-se o elevado valor de MSWD causando imprecisão na idade.



Essas mesmas interpretações são válidas para a Isócrona 2 (Figura 19) que forneceu uma idade imprecisa de 104 ± 29 Ma (MSWD= 7,9; n= 4; $\text{Os}_i = 2,23 \pm 0,37$). Entretanto, mesmo que essa isócrona seja formada por amostras que possuem pouca variação entre seus valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, a amostra TM04 é muito radiogênica quando comparada às outras que formam a isócrona.

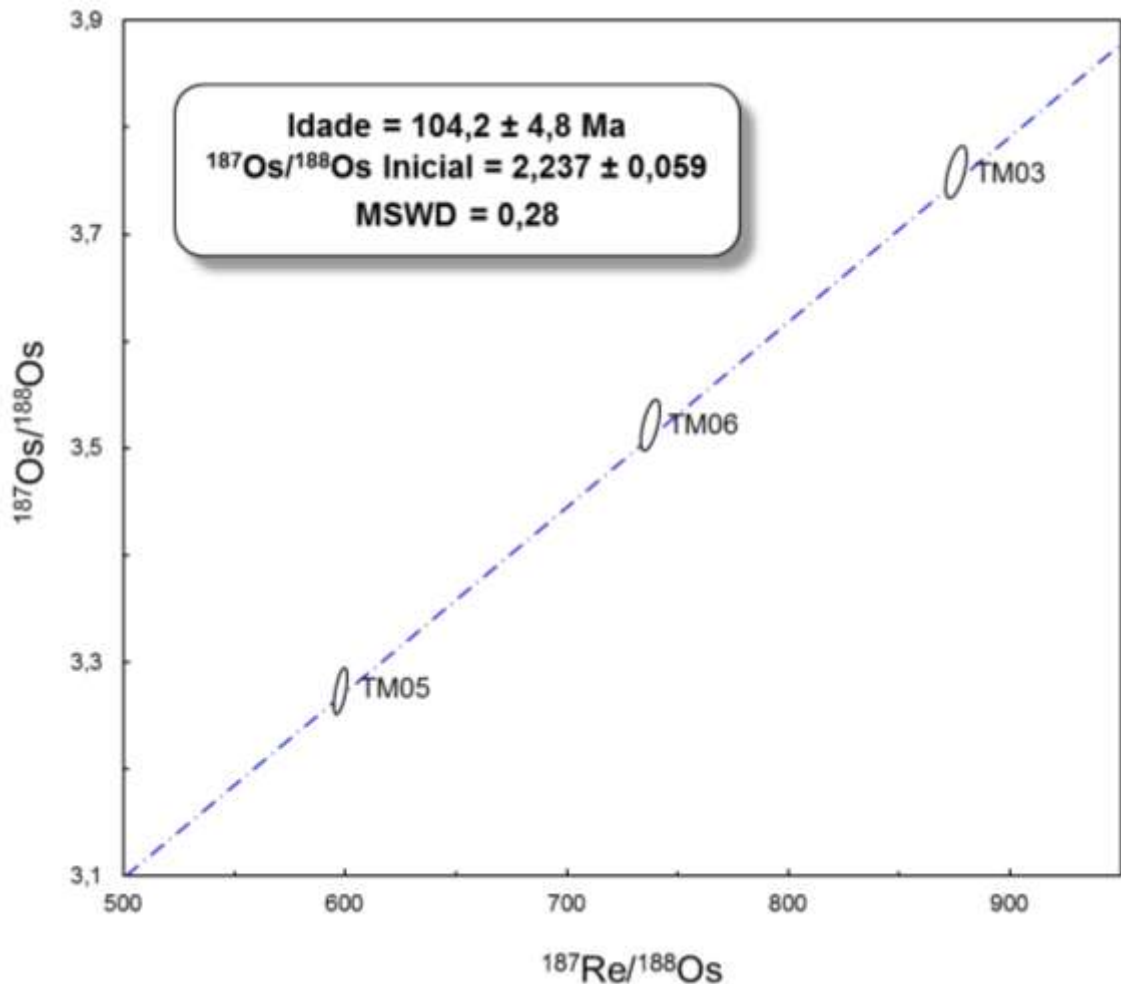
Figura 19: Isócrona 2 fornecida a partir das amostras que possuem valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ semelhantes. A idade imprecisa (29 Ma de desvio padrão) e elevado valor de MSWD foram obtidos devido a amostra TM04 ser mais radiogênica quando comparada às outras.



Os dados isotópicos Re-Os da Isócrona 3 (Figura 20) forneceram uma idade de $104,2 \pm 4,8\text{ Ma}$ ($\text{MSWD} = 0,28$; $n = 3$; $\text{Os}_i = 2,237 \pm 0,059$). Essa isócrona foi formada a partir das três amostras que possuem valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ menos variados entre si, condição que, de acordo com Cumming *et al.* (2012) e Tripathy & Singh (2015), são ideais para uma definição mais precisa da idade de folhelhos pirobetuminosos. O baixo valor para MSWD (< 1) é devido a pouca variação nos valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, permitindo o melhor ajuste da isócrona. O menor valor da incerteza na idade ($\pm 4,8\text{ Ma}$) pode ser atribuída à variação entre os valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ das amostras (CUMMING *et al.*, 2012). Essas mesmas amostras mostram ser de ambiente marinho, segundo os parâmetros geoquímicos e isotópicos utilizados por esta pesquisa, enquanto que as duas outras isócronas foram definidas por amostras que são consideradas de ambiente misto. Isto constitui um fato importante, e

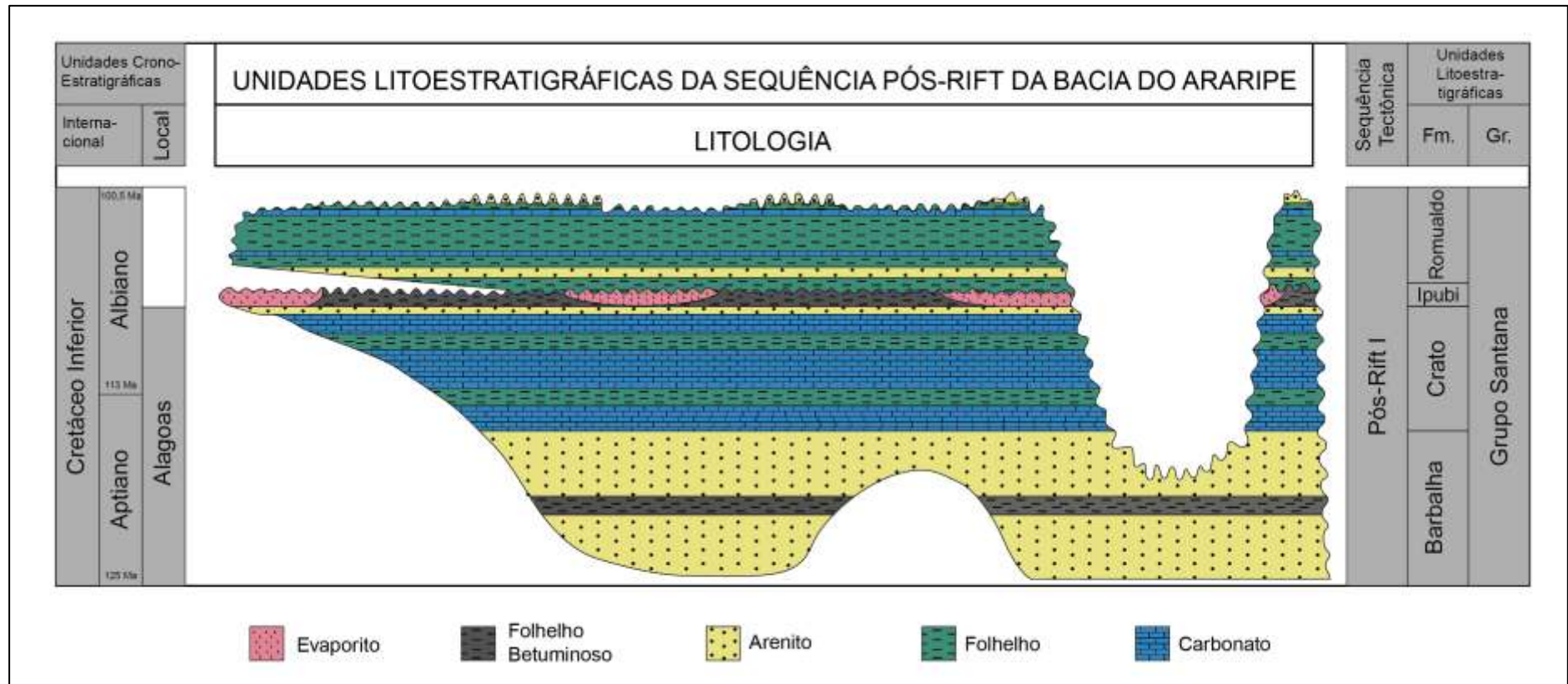
aparenta ressaltar que as melhores idades deste método são obtidas para amostras de ambiente marinho. Talvez as amostras de ambiente misto, guardam mais herança de heterogeneidade de fontes de Re e Os presente na matéria orgânica.

Figura 20: Isócrona 3 fornecida pelas três amostras com menores variações entre os valores de Os_i entre si.



Essa idade sugere que os folhelhos estudados se depositaram durante o Albiano Superior (106–100,5 Ma) e não no intervalo Aptiano-Albiano (125–100,5 Ma). Dessa forma, este estudo sugere que das formações que constituem o Grupo Santana da Bacia do Araripe, apenas as formações Barbalha e Crato se encontrariam no intervalo Aptiano-Albiano, enquanto que as formações Ipubi e Romualdo se formariam a partir do Albiano Superior seria composto pelas (Figura 21). Uma vez que na Formação Romualdo ainda não foram encontrados fósseis do Cenomaniano, de acordo com a literatura existente.

Figura 21: Nova proposta cronoestratigráfica para a deposição das unidades litoestratigráficas da sequência Pós-Rift I (Grupo Santana) da Bacia do Araripe.



Fonte: modificado de Assine (2007).

5.2.2 Fracionamento e Condições Paleoambientais

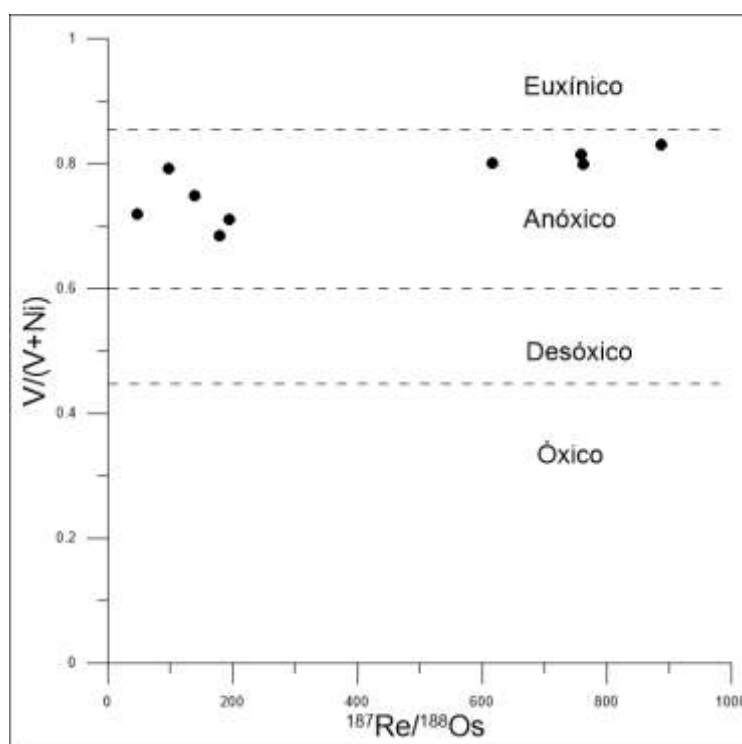
Diversos estudos têm documentado que a absorção de Re por rochas ricas em matéria orgânica ocorrem em ambientes marinhos ou lacustres pobres em oxigênio (COLODNER *et al.*, 1993; CRUSIUS *et al.*, 1996; CRUSIUS & THOMSON, 2000, 2003; CUMMING *et al.*, 2012; MORFORD & EMERSON, 1999), assim como também ocorre para a absorção do Os (LEVASSEUR *et al.*, 2000; KOIDE *et al.*, 1991; WOODHOUSE *et al.*, 1999). As formas dissolvidas de Re e Os (ReO_4^- , HOsO_5^- , H_3OsO_6^-) encontram-se dispersas nas águas e esses elementos podem ser removidos pela matéria orgânica presente em sedimentos (COLODNER *et al.*, 1993; LEVASSEUR *et al.*, 1998; KENDALL *et al.*, 2009b; MILLER *et al.*, 2011; PEUCKER-EHRENBRINK & RAVIZZA, 2000; YAMASHITA *et al.*, 2007).

De acordo com Yamashita *et al.* (2007), a concentração de Re seria maior nas rochas ricas em matéria orgânica sob condições redutoras do que o Os, sendo observado através dos valores elevados de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$. Segundo os autores, a concentração de Re e Os nessas rochas seria controlada pelas condições oxidação-redução do ambiente. As amostras com elevado valor de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ possuem aumento nos valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, sugerindo assim que Os não é removido em ambientes redutores e por isso o sistema Re-Os pode ser utilizado para datar folhelhos pirobetuminosos (Yamashita *et al.*, 2007). Entretanto, observa-se na Tabela 10 que há variação nos valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (45,12–875,61) e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (0,65–3,76). Essa variação pode estar relacionada com o ambiente misto (proposto por esta pesquisa) em que a Formação Ipubi foi depositada: valores elevados de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (>500, registrados nas amostras TM03, TM04, TM05 e TM06) estariam relacionados a um **ambiente lacustre**, enquanto que valores baixos (<300, registrados pelas amostras TM01, TM02, TM07, TM08 e TM09) estariam relacionados a um **ambiente marinho**.

Alguns elementos traço (e.g. V e Ni) são utilizados para avaliar condições oxidação-redução em que folhelhos pirobetuminosos foram depositados juntamente com os dados de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (SELBY *et al.*, 2009). A Figura 22 mostra que para a Formação Ipubi os folhelhos pirobetuminosos encontram-se em condições redutoras. Dessa forma, observou-se que as amostras (TM03, TM05 e TM06) que foram utilizadas na formação da Isócrona 3 possuem os maiores valores de

V/(V+Ni), assim como também possuem os maiores valores para $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (Tabelas 05 e 10), o que sugere que a baixa taxa de sedimentação possa ser um dos fatores principais para o aumento da concentração de Re e Os em folhelhos pirobetuminosos, assim como ocorre para o enriquecimento de V e Ni (CRUSIUS & THOMSON, 2003; LEWAN & MAYNARD, 1982; ROONEY *et al.*, 2012; SELBY *et al.*, 2009).

Figura 22: Diagrama $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus V/(V+Ni) mostrando as condições oxidação-redução durante a deposição dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi.



Fonte: modificado de Selby *et al.* (2009).

Entretanto, as condições de oxidação-redução do ambiente de deposição para rochas ricas em matéria orgânica não são o principal fator para absorção e fracionamento de Re-Os. Se fosse o caso, as variações nos valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ para os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi não seriam tão distintos entre si. Cumming *et al.* (2012) sugerem que o fracionamento de Re-Os em rochas ricas em matéria orgânica (com propriedades físicas semelhantes: porosidade, profundidade de sedimentação) está principalmente relacionado a: (i) taxa de sedimentação (maior MENOR taxa de sedimentação, acarretando em ambiente redutor e com isso maior concentração de Os e Re; CRUSIUS & THOMSON, 2000 e LEWAN & MAYNARD, 1982); (ii) concentração de Re-Os na coluna d'água (condição

redox da água; TURGEON *et al.*, 2007); e (iii) processos pós-deposicionais (intemperismo, diagênese; CRUSIUS & THOMSON, 2000 e KENDALL *et al.*, 2009).

5.2.3 Composição Isotópica do Os

A razão Os_i nas isócronas de folhelhos reflete a proporção $^{187}Os/^{188}Os$ de uma coluna d'água no momento em que ocorreu a deposição dos sedimentos (COHEN *et al.*, 1999; RAVIZZA & TUREKIAN, 1989; SELBY & CREASER, 2003). As razões de Os_i dependem do ambiente deposicional e são distintas para folhelhos depositados em ambientes marinho e lacustre (BAIOUMY *et al.*, 2011; CUMMING *et al.*, 2012, 2013; DU VIVIER *et al.*, 2014; MCARTHUR *et al.*, 2008; PAQUAY & RAVIZZA, 2012; POIRIER & HILLAIRES-MARCEL, 2011). Sendo assim, as proporções de Os_i possibilita sugerir se os sedimentos são marinhos ou não (CUMMING *et al.*, 2012).

Estudo realizado por Poirier & Hillaire-Marcel's (2011) sugeriu que se os valores de Os_i da água forem conhecidos durante a deposição de folhelhos pirobetuminosos ($\approx 0,56$ durante o Cretáceo; KATO *et al.*, 2011), valores da razão $^{187}Os/^{188}Os$ obtidos nas amostras analisadas poderão apresentar variação quando comparados aos do Os_i . Porém, quando os valores de Os_i são semelhantes aos de $^{187}Os/^{188}Os$ foi sugerido que os sedimentos dos folhelhos são marinhos (CUMMING *et al.*, 2012). Sendo assim, Os_i pode ser útil para bacias em que não se tem precisão sobre o ambiente deposicional. Para as amostras coletadas da Formação Ipubi (Tabela 10), percebe-se que os valores de $^{187}Os/^{188}Os$ (0,65–3,76) quando comparados aos de Os_i (0,65–3,76) são semelhantes. Dessa forma, pode ser sugerido que os sedimentos que constituem os **folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi são marinhos**.

Nas amostras estudadas, os valores de Os_i das isócronas foram de $1,54 \pm 0,57$; $2,23 \pm 0,37$ e $2,237 \pm 0,059$ para as Isócronas 1, 2 e 3, respectivamente. Isto sugere que a fonte radiogênica terrestre do Os deriva primariamente da crosta superior ($Os_i = 1,4\text{--}2,0$; ESSER & TUREKIAN, 1993). A variação nos valores do Os_i pode ser explicada devido à variação da intensidade do intemperismo nos sedimentos ao longo do transporte ou pela variação da incursão marinha durante a deposição dos sedimentos (TRIPATHY & SINGH, 2015).

Com relação à fonte não-radiogênica do Os, Kendall *et al.* (2004) sugerem que pode ser atribuída a fluidos hidrotermais e meteoros ($Os_i = 0,12\text{--}0,13$) ou ao

intemperismo de rochas máficas/ultramáficas e sulfetos com baixas razões Re/Os (e.g. calcopirita). De acordo com Dickin (2005), razão de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ não-radiogênico variando entre 3-21 sugere como fontes rochas máficas/ultramáficas. Os valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ para as amostras de folhelhos da Formação Ipubi variam entre 0,65–3,76, sugerindo que essas rochas podem ser, em parte, a fonte secundária de Os.

As amostras estudadas dos folhelhos da Bacia do Araripe foram coletadas no extremo Sudoeste da bacia. Nesta área, os depósitos sedimentares repousam sobre o embasamento cristalino Arqueano (2,54 Ga; SILVA *et al.* 2002) composto pelas rochas metapiroxeníticas do Complexo Granjeiro (Figura 03; GOMES & VASCONCELOS, 2000). Desta forma, sugere-se que a fonte mantélica do Os não-radiogênico presente nas amostras provém das rochas metaultramáficas do complexo supracitado.

5.3 FORMAÇÃO IPUBI: INÍCIO DA INCURSÃO MARINHA NA BACIA DO ARARIPE?

Apesar da caracterização paleoambiental não ser o objetivo principal desta pesquisa, diversos autores (e.g. BARWISE, 1990; GALAGARRA, *et al.*, 2008; LEWAN, 1984; PETERS *et al.*, 2005) utilizam parâmetros (V/Ni, Ni/V, V/V+Ni) entre as concentrações obtidas para V e Ni como sugestivos de qual ambiente deposicional as rochas ricas em matéria orgânica se depositaram. O mesmo é realizado por dados isotópicos obtido pelo sistema Re-Os (CUMMING *et al.*, 2012; YAMASHITA *et al.*, 2007), uma vez que concentrações obtidas para Re e Os e razões encontradas para $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e Os, podem ser sugestivas de paleoambiente deposicional.

Para isso, na Tabela 11 foram colocados todos os parâmetros relatados neste trabalho como uma tentativa de se obter interpretações que indiquem em qual tipo de paleoambiente (lacustre, marinho ou misto) os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi se depositaram. As amostras TM01A-TM07A ainda não possuem dados isotópicos, uma vez que ainda não foram analisadas.

Tabela 11: Parâmetros geoquímicos e razões isotópicas obtidas nas amostras como tentativa de sugerir o paleoambiente deposicional.

Amostras	V/Ni	Ni/V	V/(V+Ni)	Re (ppb)	Os (ppt)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Os _i	Paleoambiente Depositional
TM01	2,57	0,39	0,72	2,21	251,81	45,12	0,65	0,65	Misto
TM01A	2,02	0,50	0,67	-	-	-	-	-	Misto
TM02	2,98	0,34	0,75	1,30	73,34	108,43	2,18	2,18	Misto
TM02A	2,62	0,38	0,72	-	-	-	-	-	Misto
TM03	4,93	0,20	0,83	33,73	273,53	875,61	3,76	3,76	Misto
TM03A	3,66	0,27	0,79	-	-	-	-	-	Marinho
TM04	4,00	0,25	0,80	26,54	248,18	741,24	3,49	3,49	Misto
TM04A	2,62	0,38	0,72	-	-	-	-	-	Misto
TM05	4,04	0,25	0,80	20,89	237,25	598,39	3,28	3,28	Misto
TM05A	7,53	0,13	0,88	-	-	-	-	-	Marinho
TM06	4,39	0,23	0,81	24,92	234,93	737,38	3,52	3,52	Misto
TM06A	6,53	0,15	0,87	-	-	-	-	-	Marinho
TM07	2,17	0,46	0,69	0,75	26,77	174,04	2,33	2,33	Misto
TM07A	7,39	0,14	0,88	-	-	-	-	-	Misto
TM08	2,45	0,41	0,71	1,02	31,26	204,43	2,40	2,40	Misto
TM09	3,82	0,26	0,79	0,61	42,41	85,46	1,92	1,92	Misto

Dentre as dezesseis amostras analisadas, percebe-se que treze delas apresentaram valores de parâmetros sugestivos de um paleoambiente misto (lacustre + marinho); enquanto que as demais sugerem paleoambiente marinho. Porém, essas três amostras apenas apresentaram dados obtidos pelos parâmetros utilizando V e Ni.

Na Tabela 12, são apresentados os trabalhos anteriores realizados nos folhelhos da Formação Ipubi onde, com o auxílio de parâmetros geoquímicos (particularmente análise de moléculas orgânicas e biomarcadores) e conteúdo fossilífero (microfósseis) são sugeridos os possíveis ambientes deposicionais. Percebe-se que alguns parâmetros propõem dois principais tipos de paleoambiente: marinho e lacustre, ambos em condições salinas.

Tabela 12: Parâmetros geoquímicos e conteúdo fossilíferos obtidos em trabalhos anteriores realizados nos folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi e suas interpretações paleoambientais.

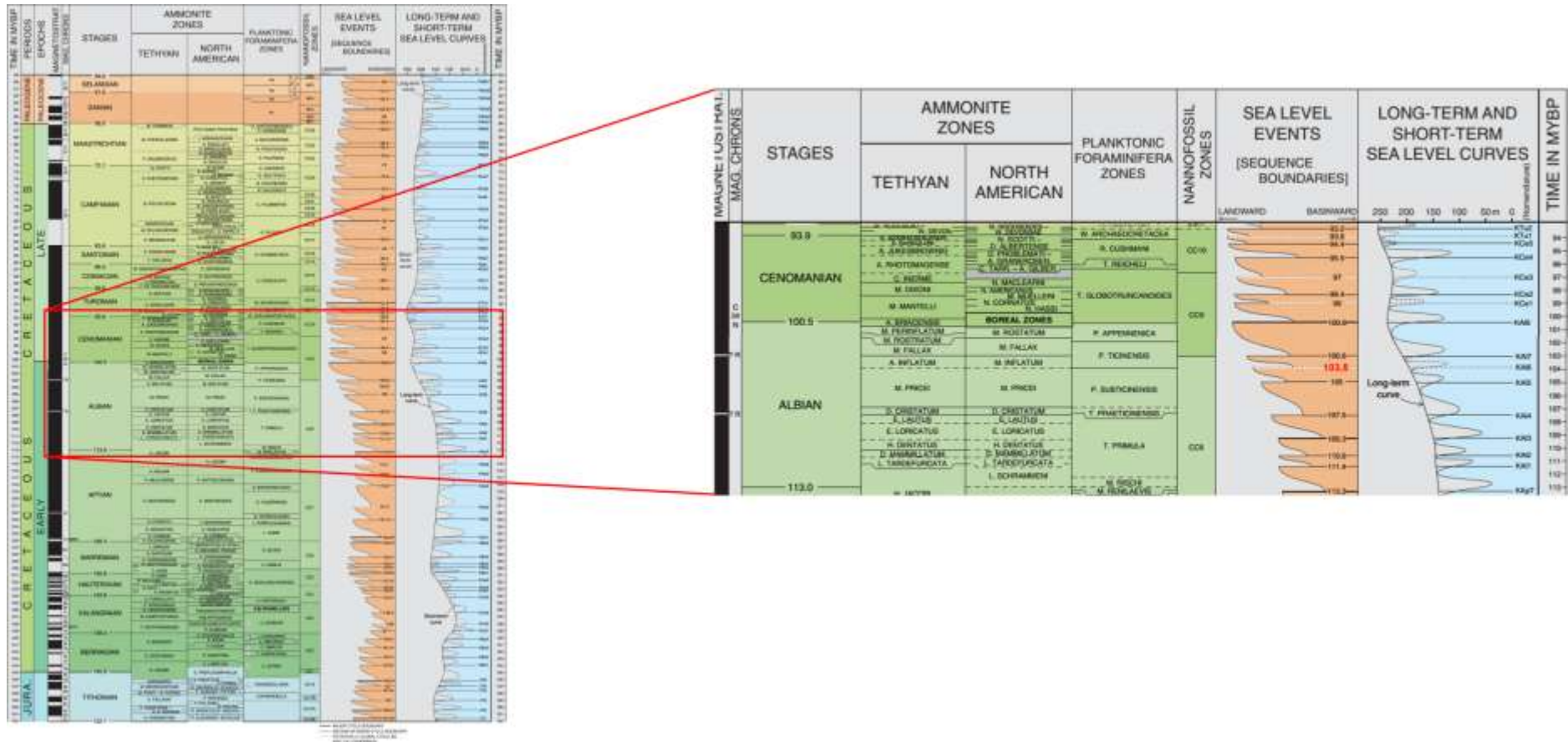
Parâmetro	Paleoambiente Depositional
Foraminíferos (<i>Rhodonascia Bonte</i>) ⁵	Marinho
Palinoforaminíferos (subgrupo <i>Rotaliina</i>) ⁶	Marinho
Anomalia negativa de Ce ⁷	Marinho
Baixo teor de fósforo orgânico ⁸	Lacustre
Evidências fornecidas pela distribuição de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides, presença do isoprenoide <i>i</i> -C25, terpano tetracíclico C24 e gamacerano, razão metildibenzotiofeno, abundância dos esteranos C27, C28 e C29 com predominância do C27 ¹⁻⁴	Lacustre Salino

1: Castro (2015); 2: Delgado (2012); 3: Silva *et al.* (2014); 4: Silva (2015); 5: Lima (1978); 6: Arai (2012); 7: Moura (2016a); 8: Souza Neto *et al.* (2013a, 2013b).

Haq (2014) realizou uma revisão sobre a eustasia durante o Cretáceo utilizando as variações do nível do mar nesse período (Figura 23). Esse autor mostrou que em 103,8 Ma (Albiano Superior) iniciou-se uma subida do nível do mar que permaneceu relativamente alto e estável por aproximadamente 20 Ma. Dessa forma, a partir da idade de deposição dos folhelhos pirobetuminosos da base da Formação Ipubi obtida por esta pesquisa (104,2 Ma – Albiano Superior) e pelas discussões a respeito dos parâmetros geoquímicos utilizados (Tabela 11), sugere-se que essa formação pode ter sido o primeiro registro das incursões marinhas na Bacia do Araripe. Entretanto, como diversos parâmetros geoquímicos, isotópicos e fossilíferos sugerem tipos diferentes de paleoambiente deposicional, propõe-se que a Formação

Ipubi tenha se depositado em dois tipos de paleoambientes: marinho e lacustre, mas sem predomínio de um deles.

Figura 23: Carta do Ciclo Eustático durante o Cretáceo, com destaque para o intervalo Albiano-Cenomaniano. Correlações entre biozonas foram baseadas em Hardenbol *et al.* (1998) e Ogg & Hinnov (2012). A metade esquerda da figura mostra as divisões estratigráficas internacionais e a escala de paleomagnetismo. Na metade direita da figura são mostradas as curvas de nível do mar de segunda e terceira ordem.



Fonte: modificado de Haq (2014).

6 CONCLUSÕES

A distribuição de elementos químicos investigados em amostras dos folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi sugere que:

(1) A mineralogia destas rochas é provavelmente composta por calcita, sulfetos (esfalerita, galena, pirita/calcopirita), quartzo, k-feldspato, celestita e predominantemente argilominerais (ilita e esmectita), substituídos pela calcita. Entretanto, sugere-se que trabalhos futuros realizem coletas dos folhelhos de caráter regional e apliquem novamente a fluorescência de raios X, mas com o auxílio da difratometria de raios X (DRX) para confirmar ou não a presença dos sulfetos, uma vez que este é o primeiro trabalho que sugere a presença de galena e esfalerita nessas rochas. Além disso, sugere-se análises por microsonda de varredura (MEV) principalmente nos sulfetos de forma a ter informações referentes se a presença de Zn e Pb estão associados a esfalerita e galena, respectivamente, ou se esses elementos podem estar associados a pirita;

(2) As condições paleoclimáticas obtidas pelas **razões Rb/Sr e Sr/Cu** sugerem que os folhelhos foram depositados em clima **variando de quente e árido a quente e úmido**, o que pode ter contribuído para a elevada taxa de evaporação e elevada salinidade, registrado pela deposição de evaporitos sobrepostos aos folhelhos investigados;

(3) Os **parâmetros Ni/V, V/Ni e V/(V+Ni)** sugerem que as rochas foram depositadas em ambiente misto sob condições redutoras.

Os dados isotópicos obtidos pelo sistema Re-Os sugerem que:

(1) O **paleoambiente em que os folhelhos se depositaram era misto** (marinha e não-marinha) devido à relativa elevada concentração **de Re e de Os**, mas também pela variada proporção de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$;

(2) Os valores obtidos para **Os_i** sugerem uma fonte mista (mantélica e de crosta continental) para Os adsorvido pela matéria orgânica. Nos folhelhos estudados os valores semelhantes entre $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ e **Os_i** sugerem que os **sedimentos dessas rochas são marinhos**;

(3) A isócrona mais coerente obtida sugere que os folhelhos tem idade de aproximadamente $104,2 \pm 4,8$ Ma. Essa idade indica que a Formação Ipubi se depositou durante o **Albiano Superior**;

(4) A partir dos dados apresentados nesse estudo, sugere-se que a **incursão marinha na Bacia do Araripe iniciou-se no Albiano Superior com os folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi** e não com a deposição dos sedimentos da Formação Romualdo (até então a existente).

Esta pesquisa sugere que posteriormente as análises isotópicas sejam realizadas em amostras de folhelhos da Formação Ipubi coletadas em toda sua exposição na Bacia do Araripe, para que se tenham dados isotópicos de Re e de Os que possam ratificar os obtidos nessa dissertação.

REFERÊNCIAS

- ACHTERBERG, E.P.; VAN DEN BERG, C.M.G.; BOUSSEMARY, M.; DAVISON, W. **Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia**. *Geochimica Cosmochimica et Acta*, v. 61, p. 5233–5253, 1997.
- AKINLUA, A.; TORTO, N.; AJAYI, T.R.; OYEKUNLE, J.A.O. **Trace metals characterisation of Niger delta kerogens**. *Fuel*, v. 86, p. 1358, 2007.
- 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.
- ALMEIDA, C. **Análise da deformação pós-rifte na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- ALLEGRE, C.J. **Isotope Geology**. Nova York: Cambridge University Press, 2008.
- ALMEIDA, M.E.S.; FRANÇA, E.J.; FARIAS, E.E.G.; SILVA FILHO, C.A.; ARRUDA, G.N.; HONORATO, E.V.; HAZIN, C.A. **Fluorescência de raios-X por dispersão de energia - EDXRF aplicada à caracterização química multielementar de matrizes geológicas**. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife: Trabalhos, 2012.
- ANTONIETTO, L.S.; GOBBO, S.R.; CARMO, D.A.; ASSINE, M.L.; FERNANDES, M.A.M.C.C.; SILVA, J.E.L. **Taxonomy, Ontogeny and Paleoecology of Two Species of Harbinia Tsao, 1959 (Crustacea, Ostracoda) from the Santana Formation, Lower Cretaceous, Northeastern Brazil**. *Journal of Paleontology*, v. 86(4), p. 659–668, 2012.
- ARAI M.; COIMBRA J.C. **Análise Paleoecológica Do Registro Das Primeiras Ingressões Marinhas Na Formação Santana (Cretáceo Inferior Da Chapada Do Araripe)**. In: 1º Simpósio da Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, Crato: Atas, p. 225-240, 1990.
- ARAI M., **Evidência Micropaleontológica da Ingressão Marinha Aptiana (Pré-Evaporítica) na Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil**. In: 46º Congresso Brasileiro de Geologia, Santos, 2012.

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

ASSINE, M. L. **Bacia do Araripe**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 5, p. 371-389, 2007.

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 Petrobras, v. 22, n. 1, p. 3-28, 2014.

ATMAOUI, N.; KUKOWSKI, N.; STOCKHERT, B.; KONIG, D. **Initiation and development of pullapart basins with Riedel shear mechanism: Insights from scaled clay experiments**. International Journal of Earth Sciences, v. 95(2), p. 225–238. 2006.

BAI, Y.; LIU, Z.; SUN, P.; LIU, R.; HU, X.; ZHAO, H.; XU, Y. **Rare earth and major elemento 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(A), p. 89–101, 2015.

BAIOUMY, H.M.; EGLINTON, L.B.; PEUCKER-EHRENBRINK, B. **Rhenium-Osmium isotope and platinum group element systematics of marine vs. non-marine organic-rich sediments and coals from Egypt**. Chemical Geology, v. 285, p. 70–81, 2011.

BARWISE, A.J.G. **Role of nickel and vanadium in petroleum classification**. Energy Fuels, v. 4, p. 647-652, 1990.

BEER, K.E.; BALL, T.K.; COOPER, D.C.; EVANS, A.D.; JONES, R.C.; ROLLIN, K.E.; TOMBS, J.M.C. **Mineral Investigations in the Teign Valley, Devon. Part 2: base metals**. British Geological Survey, 1992.

BEURLLEN, K. **Geologia e Estratigrafia da Chapada do Araripe**. In: Congresso Brasileiro De Geologia, Recife, p. 47, 1963.

BEURLLEN, K. **As Condições Ecológicas E Faciológicas Da Formação Santana Na Chapada Do Araripe (Nordeste Do Brasil)**. Academia Brasileira de Ciências, v. 43, p. 411-415, 1971.

BOBCO, F.E.R. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Isotópica dos Evaporitos do Membro Ipubi, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil**. 2014. 147 f. Monografia (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BOWEN, H.J.M. **Environmental Chemistry of the Elements**. Academic Press, London, 1979.

BRANDON, A.D.; NORMAN, M.D.; WALKER, R.J.; MORGAN, J.W. ^{186}Os – ^{187}Os **Systematics of Hawaiian Picrites**. Earth and Planetary Science Letters, v. 174, p. 25-42, 1999.

BRAUN, O.P.G. **Estratigrafia dos Sedimentos da Parte Interior da Região Nordeste do Brasil (Bacias de Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe)**. DNPM, Rio De Janeiro, 1966.

BREIT, G.N.; WANTY, R.B. **Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis**. Chemical Geology, v. 91, p. 83–97, 1991.

BRITO NEVES, B.B.; SANTOS, E.J.; VAN SCHMUSS, W.R. **Tectonic History Of The Borborema Province**. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. (Eds.). **Tectonic Evolution Of South America**. 31 INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, Rio De Janeiro, p. 151–182, 2000.

BRUMSACK, H.J. **Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea**. Geologische Rundschau, v. 78, p. 851-882, 1989.

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, 1993.

CAO, J.; WU, M.; CHAN, Y.; HU, K.; BIAN, L.Z.; WANG, L.G.; ZHANG, Y. **Trace and rare Earth elements geochemistry of Jurassic mudstones in the northern Qaidam basin, northwest China**. Chemie der Erde, v. 72, p. 245–252, 2012.

CASTRO, R.G. **Caracterização Geoquímica de Folhelhos da Formação Ipubi (Bacia do Araripe) com base em Biomarcadores Saturados e Compostos**

Aromáticos. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2015.

CIVICI, N.; VAN GRIEKEN, R. **X-Ray Spectrometry**, v. 26, p. 147. 1997.

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.

CHEN, J.H.; PAPANASTASSIOUS, D.A.; WASSERBURG, G.J. **Re–Os Systematic In Chondrites And The Fractionation Of Platinum Group Elements In The Early Solar System**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, p. 3379–3392, 1998.

COHEN, A.S.; WATERS, F.G. **Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by TIMS**. *Analytica Chimica Acta*, v. 332, p. 269–275, 1996.

COHEN, A.S.; COE, A.L.; BARTLETT, J.M.; HAWKESWORTH, C.J. **Precise Re–Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 167, p. 159–173, 1999.

COHEN, A.S.; BURNHAM, O.M.; HAWKESWORTH, C.J.; ANDLIGHTFOOT, P.C., **Pre-Emplacement Re–Os Ages From Ultramafic Inclusions In The Sublayer Of The Sudbury Igneous Complex, Ontario**. *Chemical Geology*, v. 165, p. 37–46, 2000.

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.

COLODNER, D.; SACHS, J.; RAVIZZA, G.; TUREKIAN, K.; EDMOND, J.; BOYLE, E. **The Geochemical Cycles Of Rhenium: A Reconnaissance**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 117, p. 205–221, 1993.

COX, R.; LOWE, D.R.; CULLERS, R.L. **The influence of sediment recycling and basement composition of evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 2919–2940, 1995.

CREASER, R.A.; PAPANASTASSIOU, D.A.; WASSERBURG, G.J. **Negative Thermal Ion Mass Spectrometry Of Osmium, Rhenium And Iridium.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 397–401, 1991.

CREASER, R.A.; SANNIGRAHI, P.; CHACKOH, T.; SELBY, D. **Further Evaluation Of The Re–Os Geochronometer In Organic-Rich Sedimentary Rocks: A Test Of Hydrocarbon Maturation Effects In The Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 3441–3452, 2002.

CREASER, R.; SZATMARI, P.; MILANI, E.J., **Extending Re–Os Shale Geochronology To Lacustrine Depositional Systems: A Case Study From The Major Hydrocarbon Source Rocks Of The Brazilian Mesozoic Marginal Basins.** In: 33rd International Geological Congress, Oslo, 2008.

CRUSIUS, J.; CALVERT, S.; PEDERSEN, T.; SAGE, D. **Rhenium And Molybdenum Enrichments In Sediments As Indicators Of Oxic, Suboxic And Sulfidic Conditions Of Deposition.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 145, p. 65–78, 1996.

CRUSIUS, J.; THOMSON, J. **Mobility of authigenic rhenium, silver, and selenium during postdepositional oxidation in marine sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 265-273, 2003.

CRUSIUS, J.; CALVERT, S.; PEDERSEN, T.; SAGE, D. **Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 145, p. 65-78, 1996.

CUMMING, V.M.; SELBY, D.; LILLIS, P.G. **Re–Os Geochronology Of The Lacustrine Green River Formation: Insights Into Direct Depositional Dating Of Lacustrine Successions, Re–Os Systematics And Paleocontinental Weathering.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 359-360, p. 194-205, 2012.

CUMMING, V.; POULTON, S.; ROONEY, A.; SELBY, D. **Anoxia in the terrestrial environment during the Mesoproterozoic.** *Geology*, v. 41, p. 583-586, 2013.

DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X. **A Global Geochemical Database For Environmental And Resource Management:**

Recommendations For International Geochemical Mapping. Paris: UNESCO. Final Report of IGCP Project 259, 1995.

DELGADO, T.V.O. **Maturação Artificial de Rochas Geradoras de Petróleo Caracterização Geoquímica e Petrografia de Folhelhos da Formação Ipubi do Grupo Santana, Bacia do Araripe, PE/CE.** 2012. 65 f. Monografia (Bacharelado em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

D'EL-REY, D.S.C. **Desenvolvimento de novas metodologias a geoquímica inorgânica de petróleo: aplicação de isótopos de Os e Nd.** 2012. 90p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

DICKIN, A.P. **Radiogenic Isotope Geology.** 2 ed. Cambridge University Press, New York, 2005.

DICKINSON, W.W.; DUNBAR, G.B.; MCLEOD, H. **Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand.** Environmental Geology, v. 27, p. 59, 1996.

DICKINSON, W.R.; BEARD, L.S.; BRAKENRIDGE, G.R.; ERJAVEC, J.L.; FERGUSON, R.C.; INMAN, K.F.; KNEPP, R.A.; LINDBERG, F.A.; RYBERG, P.T. **Provenance of North American Phanerozoic sandstones in relation to tectonic setting.** Geological Society of America Bulletin, v. 94, p. 222–235, 1983.

DU VIVIER, A.; SELBY, D.; SAGEMAN, B.; JARVIS, I.; GROCKE, D.; VOIGT, S. **Marine $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during oceanic anoxic event 2.** Earth and Planetary Science Letters, v. 389, p. 23-33, 2014.

ESSER, B.K.; TUREKIAN, K.K. **The osmium isotopic composition of the continental crust.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, p. 3093-3104, 1993.

FAIRBANKS, M.D.; RUPPEL, S.C. **High Resolution Stratigraphy and Facies Architecture of the Upper Cretaceous (Cenomanian-Turonian) Eagle Ford Formation, Central Texas.** In: AAPG Annual Convention And Exhibition, Long Beach, 2012.

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology.** 2 ed. Wiley, New York, 1986.

FELIX, N.S. **Physico-chemical studies on bentonites with special reference to Fayoum Deposits.** Tese de Ph.D - University of Egypt, Cairo, 1977.

FERSMAN, A.E. **Geochemische Migration der Elemente**. Abh. Prakt. Geol. Bergwirtschaftslehre, v. 18, p. 74-116, 1929.

FERSMAN, A.E. **Geochemistry**. Vol. 1. ONTI, Moscow, 1933

FINLAY, A.J.; SELBY, D.; OSBORNE, M.J.; FINUCANE, D. **Fault-Charged Mantle-Fluid Contamination Of United Kingdom North Sea Oils: Insights From Re–Os Isotopes**. *Geology*, v. 38, p. 979–982, 2010.

FINLAY, A.J.; SELBY, D.; OSBORNE, M.J. **Petroleum Source Rock Identification Of United Kingdom Atlantic Margin Oil Fields And The Western Canadian Oil Sands Using Platinum, Palladium, Osmium And Rhenium: Implications For Global Petroleum Systems**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 313–314, p. 95–104, 2012.

FITTON, G. **X-ray fluorescence spectrometry**. In: Gill, Robin (Ed.). **Modern Analytical Geochemistry**. Addison Wesley Longman, 1997.

FORTESCUE, J.A.C. **A Standardized Approach To The Study Of The Geochemistry Of Humus**. Ontario Geological Survey, v. 80, p. 754, 1985.

FU, X.G.; WANG, J.; ZENG, Y.H.; TAN, F.W.; HE, J.L. **Geochemistry and origin of rare Earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China**. *Chemie der Erde-Geochemistry*, v. 71(1), p. 21–30, 2011.

GALARRAGA, F.; LLAMAS, J.F.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, M.; MARQUEZ, G.; REATEGUI, K. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 61, p. 9–14, 2008.

GARCIA, A.E.; SANTOS, M.E. **Fluorescência De Raios-X Por Excitação Radioisotópica: Uma Promissora Técnica De Análise**. In: International Atomic Energy Agency, v. 330, p. 37, 1974.

GEBOY, N.J.; TRIPATHY, G.R.; RUPPERT, L.F.; EBLE, C.F.; BLAKE, B.M.; HANNAH, J.L.; STEIN, H.J. **Re-Os age for the Lower-Middle Pennsylvanian boundary and comparison with associated palynoflora**. *International Journal of Coal Geology*, v. 140, p. 23-30, 2015.

GEORGIEV S.; STEIN H.J.; HANNAH J.L.; BINGENA B.; WEISS H.M.; PIASECKID S. **Hot Acidic Late Permian Seas Stifle Life In Record Time**. Earth and Planetary Science Letters, v. 310, p. 389-400, 2011.

GOLDSCHMIDT, V.M. **The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks**. Journal of the Chemical Society, p. 655-673, 1937.

GOMES, J.R.C.; VASCONCELOS, A.M. **Jaguaribe SW, Folha SB.24-Y**: Estados Do Ceará, Pernambuco E Do Piauí. Programa Levantamentos Geológicos Básicos Do Brasil – PLGB. Escala 1:500.000. CPRM: Rio De Janeiro, CD-ROM, 2000.

GRAMLICH, J.W.; MURPHY, T.J.; GARNER, E.L.; SHIELDS, W.R. **Absolute Isotopic Abundance Ratio And Atomic Weight Of A Reference Sample Of Rhenium**. Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 77A, p. 691–698, 1973.

GREGORY, B.R.B.; PEROS, M.; REINHARDT, E.G.; DONNELLY, J.P. **Middle–late Holocene Caribbean aridity inferred from foraminifera and elemental data in sediment cores from two Cuban lagoons**. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 426, p. 229–241, 2015.

GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A.; KOROTEV, R. L. **The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 48, p. 2449, 1984.

GURBUZ, A. **Geometric characteristics of pull-apart basins**. GSA Lithosphere, v. 2(3), p. 199–206, 2010.

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

HARDENBOL, J.; THIERRY, J.; FARLEY, M.B.; JACQUIN, T.; DE GRACIANSKY, P.C; VAIL, P.R. **Mesozoic and Cenozoic sequence chronostratigraphic framework of European Basins**. In: de Graciansky, P.C.; HARDENBOL, J.; THIERRY, J.; VAIL, P.R. (Eds.), **Mesozoic and Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins**. SEPM Special Publication, v. 60, p. 3–13. 1998.

HARRIS, N.B.; MNICH, C.A.; SELBY, D.; KORN, D. **Minor and trace element and Re–Os chemistry of the Upper Devonian Woodford Shale, Permian Basin, west**

Texas: Insights into metal abundance and basin processes. Chemical Geology, v. 356, p. 76-93. 2013.

HATCH, J.R.; LEVENTHAL, J.S. **Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA.** Chemical Geology, v. 99, p. 65–82, 1992.

HATTORI, Y.; SUZUKI, K.; HONDA, M.; SHIMIZU, H. **Re-Os isotope systematics of the Taklimakan Desert sands, moraines and river sediments around the Taklimakan Desert, and of Tibetan soils.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 67, p. 1203-1213, 2003.

HEUMANN K.G. **Isotope dilution mass spectrometry.** In: ADAMS, F., GIJBELS, R., VAN GRIEKEN, R. (Eds). **Inorganic mass spectrometry**, Volume 95. New York, 1988.

HIRT, B.; TILTON, G.R.; HERR, W.; HOFFMEISTER, W. **The Half Life Of ¹⁸⁷Re.** In: GEISS, J.; GOLDBERG, E. (Eds.). **Earth Science Meteoritics.** North Holland Publishers, 1963.

HU, X.F.; LIU, Z.J.; LIU, R.; SUN, P.C.; XU, S.C.; MENG, Q.T.; LIU, S.Y. **Clay mineral and inorganic geochemical characteristics of Eocene Hudian Formation in Hudian Basin and their paleoenvironment implications.** Journal of China Coal Society, v. 37 (3), p. 416–423, 2012.

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.

JIN, Z.D.; ZHANG, E.L. **Paleoclimate implications of Rb/Sr ratios from lake sediments.** Science and Technology Engineering, v. 2(3), p. 20–22, 2002.

JOSHI, G.C.; AGRAWAL, H.M.; MOHANTA, B.; SUDARSHAN, M.; SINHA, A.K. **Elemental study of Nainital Lake water by EDXRF.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 251, p. 223–226, 2006.

KASPER-ZUBILLAGA, J.J.; ACEVEDO-VARGAS, B.; BERMEA, O.M.; ZAMORA, G.O. **Rare earth elements of the Altar Desert dune and coastal sands, Northwestern Mexico.** Chemie der Erde-Geochemistry, v. 68(1), p. 45–59, 2008.

KATO, Y.; FUJINAGA, K.; SUZUKI, K. **Marine Os isotopic fluctuations in the early Eocene greenhouse interval as recorded by metalliferous umbers from a Tertiary ophiolite in Japan.** Gondwana Research, v. 20, p. 594-607, 2011.

KENDALL B.; CREASER R.A.; CALVER C.R.; RAUB T.D.; EVANS D.A.D. **Correlation Of Sturtian Diamictite Successions In Southern Australia And Northwestern Tasmania By Re-Os Black Shale Geochronology And The Ambiguity Of “Sturtian”-Type Diamictite-Cap Carbonate Pairs As Chronostratigraphic Marker Horizons.** Precambrian Research, v. 172, p. 301–310, 2009a

KENDALL, B.; CREASER, R.A.; GORDON, G.W.; ANBAR, A.D. **Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollongorang formations, McArthur Basin, northern Australia.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, p. 2534-2558, 2009b.

KENDALL, B.S.; CREASER, R.A.; ROSS, G.M.; SELBY, D. **Constraints on the timing of Marinoan “Snowball Earth” glaciation by ^{187}Re - ^{187}Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada.** Earth and Planetary Science Letters, v. 222, p. 729-740, 2004.

KENDALL, B.; VAN ACKEN, D.; CREASER, R.A. **Depositional age of the early Paleoproterozoic Klippits member, Nelani Formation (Ghaap Group, Transvaal Supergroup, South Africa) and implications for low-level Re-Os geochronology and Paleoproterozoic global correlations.** Precambrian Research, v. 237, p. 1-12, 2013.

KOIDE, M.; GOLDBERG, E.D.; NIEMEYER, S.; GERLACH, D.; HODGE, V.; BERTINE, K.K.; PADOVA, A. **Osmium in marine sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55, p. 1641-1648, 1991.

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à Geoquímica.** São Paulo: Ed. Polígono, 1972.

LERMAN, A.D.I.; GAT, J. **Physics and Chemistry of Lakes.** Berlin: Springer-Verlag, 1989.

LEVASSEUR, S.; BIRCK, J.L.; ALLEGRE, C.J. **Direct measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio in seawater.** Science, v. 282, p. 272-274, 1998.

LEVASSEUR, S.; RACHOLD, V.; BIRCK, J.L.; ALLEGRE, C.J. **Osmium behavior in estuaries: the Lena river example.** Earth and Planetary Science Letters, v. 177, p. 227-235, 2000.

LEWAN, M.D. **Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 48, p. 2231–2238, 1984.

LEWAN, M.D.; MAYNARD, J.B. **Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 46, p. 2547-2560, 1982.

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, M.R. **Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil).** 1978. 335 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1978.

LIMA, M.R. **Considerações Sobre a Subdivisão Estratigráfica da Formação Santana - Cretáceo do Nordeste do Brasil.** Revista Brasileira de Geociências, v. 9, p. 116-121, 1979.

LINDNER, M.; LEICH, D.A.; RUSS, G.P.; BAZAN, J.M.; BORG, R.J. **Direct Determination Of The Half-Life Of ¹⁸⁷Re.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 1597–606, 1989.

LINS, C.A.C. **Mapeamento Geoquímico da Bacia do Araripe.** XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, 2011.

LIU, R.; LIU, Z.J.; GUO, W.; CHEN, H.J.; HU, X.F.; ZHOU, R.J. **Rare earth elements characteristics of Bagemaode oil shale, Inner Mongolia, China.** Geochimica, v. 39(4), p. 364–370, 2010.

LO MÓNACO, S.; LÓPEZ, L.; ROJAS, H.; GARCIA, D.; PREMOVIC, P.; BRICEÑO, H. **Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, Southwestern Venezuelan Basin.** Organic Geochemistry, v. 33, p. 1593, 2002.

LÚCIO, T.; ALMEIDA, C.M.T.; PACHECO FILHO, J.G.A.; ARAÚJO, J.C.M.; SOUZA NETO, J.A.; PEREIRA, R. **Grau de Maturação dos Hidrocarbonetos dos Folhelhos Betuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe: Um Estudo**

Integrado de Termogravimetria, Cromatografia e Espectroscopia na Região do Infravermelho. *Estudos Geológicos*, v. 26, p. 81, 2016.

LUDWIG, K.R. **Calculation of uncertainties of U–Pb isotope data**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 46, p. 212-220, 1980.

LUDWIG, K.R. **Isoplot/Ex. Version 1.00**: Berkeley Geochronology Center. 1998.

MABESOONE, J.M.; TINOCO, I.M. **Paleoecology Of Aptian Santana Formation (Northeastern Brazil)**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 14, p. 87-118, 1973.

MCARTHUR, J.M.; ALGEO, T.J.; VAN DE SCHOOTBRUGGE, B.; LI, Q.; HOWARTH, R.J. **Basinal restriction, black shales, Re–Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event**. *Paleoceanography*, v. 23, p. 4217, 2008.

MCLENNAN, S.M.; HEMMING, S.; MCDANIEL, D.K.; HANSON, G.N. **Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics**. *Geological Society of America Special Paper*, v. 284, p. 21–40, 1993.

MAECK, W.J.; BOOMAN, G.L.; KUSSY, M.E.; REIN, J.E. **Extraction Of The Elements As Quaternary (Propyl, Butyl, And Hexyl) Amine Complexes**. *Analytical Chemistry*, v. 33, p. 1775–1780, 1961.

MAGALHÃES, M.R.L. **Concentrações Naturais De Elementos Químicos Da Classe Insecta Do Fragmento Florestal De Mata Atlântica Reserva Charles Darwin**. 2015. 95 f. Dissertação. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M.L.; HIDALGO, M. **Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area**. *Analytica Chimica Acta*, v. 549, p. 197-204, 2005.

MARQUES, J.C. **Overview On The Re–Os Isotopic Method And Its Application On Ore Deposits And Organic-Rich Rocks**. *Geochimica Brasiliensis*, v. 26(1), p. 49-66, 2012.

MASON, B. **Principios de Geoquímica**. Ed. Omega, Barcelona, 1960.

MATOS, R.M.D. **The Northeast Brazilian Rift System**. *Tectonics*, v. 11(4), p. 766-791, 1992.

MATOS, R.M.D. **History Of The Northeast Brazilian Rift System: Kinematic Implications For The Break-Up Between Brazil And West Africa**. In N.R. CAMERON, R.H.; BATE, V.S. (Eds.). **The Oil And Gas Habitats Of The South Atlantic**. Geological Society of London, v. 153, p. 55-73, 1999.

MEDEIROS, R.A. **Estratigrafia Da Chapada Do Araripe - O Estado De Arte**. In: Simpósio Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, Crato, Anais: p. 43-51, 1990.

MEISEL, T.; WALKER, R.J.; IRVING, A.J.; LORAND, J.P. **Osmium Isotopic Compositions Of Mantle Xenoliths: A Global Perspective**. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 65:1311–1323. 2001.

MENG, Q.T., LIU, Z.J., BRUCH, A.A. **Palaeoclimatic evolution during the Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun Basin, China**. *Journal of Asia Earth Sciences*, v. 45, p. 95–105, 2012.

Miller, C.A., Peucker-Ehrenbrink, B., Walker, B.D., Marcantonio, F., 2011. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 75:7146-7179.

Ministry Of Geology And Mineral Resources – MGMR. **Certificate Of Geochemical Standard Reference Materials**. Langfang: Institute Of Geophysical And Geochemical Exploration, 1986.

MIRANDA, T.S. **Caracterização Geológica e Geomecânica dos Depósitos Carbonáticos e Evaporíticos da Bacia do Araripe, NE Brasil**. 2015. 268 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

MIRANDA, T.S.; MAGALHÃES, J.G.; BARBOSA, J.A.; CORREIA, O.F.; ALENCAR, M.S. **Araripe Basin, NE Brazil: A rift basin implanted over a previous pull-apart system?** In: Atlantic Conjugate Margin Conference, St John's, Canada, 2014a.

MORFORD, J. L., EMERSON, S. **The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 1735-1750, 1999.

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.

MORGAN J.W.; WALKER J.M. **Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations.** *Analytica Chimica Acta*, v. 222, p. 291-300, 1989.

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.

MOURA, W.A.L.; ARAÚJO, J.C.M.; SANTOS SILVA, T.L.; SOUZA NETO, J.A. **Elementos Maiores, Traços e ETR Aplicado Ao Estudo Paleoambiental Dos Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe NE Do Brasil.** In: XIII Congresso De Geoquímica Dos Países De Língua Portuguesa/I Workshop De Geomatematica Nas Ciências Da Terra, Fortaleza, 2016a.

MOURA, W.A.L.; ARAÚJO, J.C.M.; SANTOS SILVA, T.L.; SOUZA NETO, J.A. **Geoquímica Multi-Elementar Aplicada À Caracterização E Proveniência Dos Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe, NE Do Brasil.** In: XIII Congresso De Geoquímica Dos Países De Língua Portuguesa/I Workshop De Geomatematica Nas Ciências Da Terra, Fortaleza, 2016b.

MUKHOPADHYAY, P.K.; GOODARZI, F.; CRANDLEMIRE, A.L.; GILLIS, K.S.; MACNEIL, D.J.; SMITH, W.D. **Comparison of coal composition and elemental distribution in selected seams of the Sydney and Stellarton basins, Nova Scotia, Eastern Canada.** *International Journal of Coal Geology*, v. 37(1), p. 113–141, 1998.

NANCE, H.S.; ROWE, H. **Eustatic controls on stratigraphy, chemostratigraphy, and water mass evolution preserved in a Lower Permian mudrock succession, Delaware Basin, west Texas, USA.** *Interpretation*, v. 3, p. 1, 2015.

NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M.; MCLENNAN, S.M.; KEAYS, R.R. **Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments,**

with implications for provenance studies. The Journal of Geology, v. 104, p. 525–542, 1996.

NEUMANN, V.H.; CABRERA, L. **Una Nueva Propuesta Estratigráfica Para La Tectonosecuencia Post-Rifte De La Cuenca De Araripe, Noreste De Brasil.** In: 5º Simpósio Sobre O Cretáceo Do Brasil e 1º Simpósio Sobre El Cretácico De América Del Sur, Serra Negra, 1999.

NEUMANN, V.H.M.L. **Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica Y Diagénesis De Los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses De Lá Cuenca De Araripe (Noreste De Brasil).** 1999. 233 f. Tese (Doutorado) - Universitat De Barcelona, Madri, 1999.

NEUMANN, V.H.; ASSINE, M.L. **Stratigraphic proposal to the post-rift I tectonic-sedimentary sequence of Araripe Basin, Northeastern Brazil.** In: 2nd International Congress on Stratigraphy, Graz, Austria, 2015.

NGUYEN, T.H.; BOMAN, J.; LEERMAKERS, M. **X-Ray Spectrometry**, 1998.

OGG, J.G.; HINNOV, L.A. **Cretaceous.** In: GRADSTEIN, F.M.; OGG, J.G.; SCHMITZ, M.D.; OGG, G.M. (Eds.), **The Geological Time Scale.** Amsterdam: Elsevier, p. 793–853. 2012.

PAQUAY, F.; RAVIZZA, G. **Heterogeneous seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ during the Late Pleistocene glaciations.** Earth and Planetary Science Letters, v. 349-350, p. 126-138, 2012.

PETERS, K.E. **Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis.** AAPG Bull, v. 70, p. 318–329, 1986.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.** 2 Ed., Vol. 1, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

PEUCKER-EHRENBRINK, B.; JAHN, B. **Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust.** Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 2(10), p. 1061-1083, 2001.

PEUCKER-EHRENBRINK, B.; RAVIZZA, G. **The marine osmium isotope record.** Terra Nova, v. 12, p. 205-219, 2000.

- PINHEIRO F.L.; FIGUEIREDO A.E.Q.; FORTIER D.C.; VIANA M.S.S.; SCHULTZ C.L. **Fauna De Vertebrados Eocretácicos De Um Afloramento Da Bacia De Lima Campos, Ceará, Brasil**. Revista Brasileira de Paleontologia, v. 14(2), p. 189-198, 2011.
- PIPER, D.Z.; PERKINS, R.B. **A modern vs. Permian black shale - the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition**. Chemical Geology, v. 206, p. 177, 2004.
- PLANT, J.A.; RAISWELL, R. **Principles Of Environmental Geochemistry**. In : THORNTON, I. (Ed). **Applied Environmental Geochemistry**. Londo: Academic Press, 1983.
- POIRIER, A.; HILLAIRE-MARCEL, C. **Improved Os-Isotope Stratigraphy Of The Arctic Ocean**. Geophysical Research Letters, v. 38, p. 14607, 2011.
- PONTE, F.C.; PONTE FILHO, F.C. **Estrutura Geológica e Evolução Tectônica da Bacia do Araripe**. Recife: DNPM, 1996.
- RAVIZZA, G.; TUREKIAN, K.K. **Application Of The ^{187}Re - ^{187}Os System To Black Shale Geochronometry**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 3257–3262, 1989.
- RAVIZZA, G.; TUREKIAN, K.K. **The Osmium Isotopic Composition Of Organic-Rich Marine Sediments**. Earth and Planetary Science Letters, v. 110, p. 1–6. 1992.
- RAVIZZA, G.; TUREKIAN, G.G.; HAY, B.J. **The Geochemistry Of Rhenium And Osmium In Recent Sediments From The Black Sea**. Earth and Planetary Science Letters, v. 55, p. 3741–3752, 1991.
- REGALI, M.S.P.; UESUGUI, N.; SANTOS, A.S. **Palinologia Dos Sedimentos Meso-Cenozoicos Do Brasil**. Boletim Técnico Da Petrobrás, v. 17(3), p. 177-191, 1974.
- REGALI, M.S.P. **A Idade Dos Evaporitos Da Plataforma Continental Do Ceará, Brasil, E Sua Relação Com Os Outros Evaporitos Das Bacias Nordestinas**. Boletim Do IG-USP, v. 7, p. 139-143, 1989.
- REYRE, Y. **Palinologie Du Cretace Moyen Du Sahara Tunisien**. Revista Du Micropaleont, v. 9(1), p. 3-18, 1966.

RIMMER, S.M. **Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA)**. *Chemical Geology*, v. 206, p. 373–391, 2004.

ROBL, T.L.; DAVIS, B.H. **Comparison Of The HF–HCl And HF–BF₃ Maceration Techniques And The Chemistry Of Resultant Organic Concentrates**. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 249–255, 1993.

ROJAS, F.E.M. **Estratigrafia De Sequências Do Intervalo Aptiano Ao Albiano Na Bacia Do Araripe, NE Do Brasil**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

RONOV, A.B.; YAROSHEVSKY, A.A. **Earth's Crust Geochemistry**. In: FAIRBRIDGE, W. (Ed.). **Encyclopedia Of Geochemistry And Environmental Sciences**. New York, 1972.

ROONEY, A.D.; SELBY, D.; HOUZAY, J.P.; RENNE, P.R. **Re–Os Geochronology Of A Mesoproterozoic Sedimentary Succession, Taoudeni Basin, Mauritania: Implications For Basin-Wide Correlations And Re–Os Organic-Rich Sediments Systematics**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 289, p. 486–496, 2010.

ROONEY A.D.; CHEW D.M.; SELBY D. **Re–Os Geochronology Of The Neoproterozoic-Cambrian Dalradian Supergroup Of Scotland And Ireland: Implications For Neopro Terozoic Stratigraphy, Glaciations And Re–Os Systematics**. *Precambrian Research*, v. 185, p. 202–214, 2011.

ROONEY, A.D.; SELBY, D.; LEWAN, M.D.; LILLIS, P.G.; HOUZAY, J.P. **Evaluating Re–Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 77, p. 275-291, 2012.

ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. **Geochemistry In Mineral Exploration**. (2 Ed). New York: Academic Press, 1979.

ROSS, D.J.K.; BUSTIN, R.M. **Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin**. *Chemical Geology*, v. 260, p. 1–19, 2009.

ROWE, H.; HUGHER, N.; ROBINSON, K. **The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry.** Chemical Geology, v. 324–325, p. 122–131, 2012.

SANTOS E.J.; BRITO NEVES B.B.; VAN SCHMUS W.R.; OLIVEIRA R.G.; MEDEIROS V.C. **An Overall View On The Displaced Terrane Arrangement Of The Borborema Province, NE Brazil.** In: International Geological Congress, 31th, General Symposia, Tectonic Evolution Of South American Platform, Rio De Janeiro: Cd-Rom, 2000.

SANTOS, E.J.; SOUZA NETO, J.A.; SILVA, M.R.R.; BEURLIN, H.; CAVALCANTI, J.A.D.; SILVA, M.G.; DIAS, V.M.; COSTA, A.F.; SANTOS, L.C.M.L.; SANTOS, R.B. **Metalogênese Das Porções Norte E Central Da Província Borborema.** In: Maria Da Glória Da Silva; Manoel Barretto Da Rocha Neto; Hardy Jost; Raul Minas Kuyumjian. (Org.). **Metalogênese Das Províncias Tectônicas Brasileiras.** 1ed. Brasília: CPRM, 2014.

SELBY D.; CREASER R.A. **Late And Mid Cretaceous Mineralization In The Northern Cordillera: Constraints From Re–Os Molybdenite Dates.** Economic Geology, v. 96, p. 1461–1467, 2001a.

SELBY D.; CREASER R.A. **Re–Os Geochronology And Systematics In Molybdenite From The Endako Porphyry Molybdenum Deposit, British Columbia, Canada.** Economic Geology, v. 96, p. 197–204, 2001b.

SELBY D.; CREASER R.A. **Re–Os Geochronology Of Organic Rich Sediments: Na Evaluation Of Organic Matter Analysis Methods.** Chemical Geology, v. 200, p. 225–240, 2003.

SELBY D.; CREASER R.A. **Direct Radiometric Dating Of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes.** Science, v. 308, p. 1293–1295, 2005a.

SELBY D.; CREASER R.A. **Direct Radiometric Dating Of The Devonianmississippian Time-Scala Boundary Using The Re-Os Black Shale Geochronometer.** Geological Society Of America, v. 33, p. 545–548, 2005b.

SELBY, D.; CREASER, R.A.; DEWING, K.; FOWLER, M. **Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: a**

case study from the Polaris MVT deposit, Canada. Earth and Planetary Science Letters, v. 235, p. 1-15, 2005.

SELBY D.; CREASER R.A.; FOWLER M.G. **Re-Os And Isotopic Systematic In Crude Oils.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 71, p. 378–386, 2006.

SELBY, D.; CREASER, R.A.; STEIN, H.L.; MARKEY, R.J.; HANNAH, J.L. **Assessment Of The ^{187}Re Decay Constant By Cross Calibration Of Re–Os Molybdenite And U–Pb Zircon Chronometers In Magmatic Ore Systems.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 71, p. 1999–2013, 2007.

SELBY, D.; MUTTERLOSE, J.; CONDON, D.J. **U–Pb And Re–Os Geochronology Of The Aptian/Albian And Cenomanian/Turonian Stage Boundaries: Implications For Timescale Calibration, Osmium Isotope Seawater Composition And Re–Os Systematics In Organic-Rich Sediments.** Chemical Geology, v. 265, p. 394–409, 2009.

SELBY, D. **Direct rhenium–osmium age of the Oxfordian–Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, UK, and the late Jurassic time scale.** Norwegian Journal of Geology, v. 87, p. 291–300, 2007.

SHEN, J.J.; PAPANASTASSIOU, D.A.; WASSERBURG, G.J. **Precise Re–Os Determinations And Systematics Of Iron Meteorites.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 2887–2900, 1996.

SHIREY S.B.; WALKER R.J. **Carius Tube digestion For Low-Blank Rhenium-Osmium Analysis.** Analytical Chemistry, v. 67, p. 2136-2141, 1995.

SILVA, M.D. **Primeira Ocorrência De Charophyta Na Formação Santana (Cretáceo) Do Grupo Araripe, Nordeste Do Brasil.** In: VII Simpósio De Geologia Do NE, Fortaleza, 1975.

SILVA, M.A.M. **The Araripe Basin, Northeastern Brazil: Regional Geology And Facies Analysis Of A Lower Cretaceous Evaporitic Depositional Complex.** 1983. Tese (Ph.D) - Columbia University, 1983.

SILVA, M.A.M. **Lower Cretaceous Unconformity Truncating Evaporite-Carbonate Sequence, Araripe Basin, Northeastern Brazil.** Revista Brasileira de Geociências, v. 16(3), p. 306-310, 1986.

SILVA, M.A.M. **Evaporitos Do Cretáceo Da Bacia Do Araripe: Ambientes De Deposição E História Diagenética.** Boletim de Geociências da Petrobras, v. 2(1), p. 53-63, 1988.

SILVA, L.C.; ARMSTRONG, R.; PIMENTEL, M.M.; SCANDOLARA, J.; RAMGRAB, G.; WILDNER, W.; ANGELIM, L.A.A.; VASCONCELOS, A.M.; RIZZOTO, G.; QUADROS, M.L.E.S.; SANDER, A.; ROSA, A.L.Z. **Reavaliação da evolução geológica em terrenos pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U–Pb SHRIMP, Parte III: Províncias Borborema, Mantiqueira Meridional e Rio Negro-juruena.** Revista Brasileira de Geociências, v. 32(4), p. 529–544, 2002.

SILVA, A.L. **Estratigrafia Física E Deformação Do Sistema Lacustre Carbonático (Aptiano Albiano) Da Bacia Do Araripe Em Afloramentos Seleccionados.** 2003. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

SILVA, T.L.S. **Mapeamento Geológico da Sequência Pós-Rifte, suas Rochas do Embasamento e Geoquímica Orgânica dos Folhelhos Pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe, Gergelim-PE.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SILVA, T.L.S.; SOUZA NETO, J.A.; PEREIRA, R.; BARBOSA, J.A. **Estratigrafia De Sequências Do Intervalo Aptiano-Albiano Da Bacia Do Araripe, Entre Os Municípios De Rancharia E Gergelim, Pernambuco, Brasil.** In: XXVI Simpósio De Geologia do Nordeste, Natal: Anais, 2015.

SILVA, T.L.S.; MENDES, P.R.C.; CASTRO, R.G.; PEREIRA, R.; SOUZA NETO, J.A.; FAMBRINI, G.L. **Caracterização Geoquímica De Folhelhos Betuminosos Da Formação Ipubi, Bacia Do Araripe Por Meio De N-Alcanos E Isoprenoides.** In: 47º Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, Anais: 2014.

SILVA-TELLES JR., A.C.; VIANNA, M.S.S. **Paleoecologia Dos Ostracodes Da Formação Santana (Bacia Do Araripe): Um Estudo Ontogenético De Populações.** In: I Simpósio Bacia Araripe e Bacias Interiores Nordeste, Crato: Atas, 1990.

SMOLIAR, M.I.; WALKER, R.J.; MORGAN, J.W. **Re–Os Isotope Constraints On The Age Of Group IIA, IIIA, IVA, And IVB Iron Meteorites.** *Science*, v. 271, p. 1099–1102, 1996.

SOUZA NETO, J.A.; MORT, H.P.; PEREIRA, R.; BARBOSA, J.A.; NEUMANN, V.H.M.L.; VORTISCH, W.B.; CORREIA FILHO, O.J.; BRANDAO, P.A.L.S.; PACHECO, J.G.A. **Carbonaceous Shales in the Araripe Basin, NE Brazil: A Potential Shale Gas Reservoir.** In: The American Association Of Petroleum Geologists (AAPG) 2013 ANNUAL CONVENTION & EXHIBITION, Canadá: CD-ROM, 2013a.

SOUZA NETO, J.A.; VORTISCH, W.B.; MORT, H.P.; VALENÇA, L.M.M.; BARBOSA, J.A.; NEUMANN, V.H.M.L.; MIRANDA, T.S.; CORREIA FILHO, O.J.; BRANDAO, P.A.L.S.; MORIEL, I.S. **Clay Mineralogy And Chemical Characterization Of Carbonaceous Shale Linked To The Evaporite Sequence Of The Ipubi Formation, Araripe Basin, Northeastern Brazil.** In: The XV International Clay Conference, Rio de Janeiro, 2013b.

SUN, W.D.; BENNETT, V.C.; EGGINS, S.M.; KAMENETSKY, V.S.; ARCULUS, R.J. **Enhanced mantle-to-crust rhenium transfer in undegassed arc magmas.** *Nature*, v. 422, p. 294–297, 2003.

TANAKA, K.; AKAGAWA, F.; YAMAMOTO, K.; TANI, Y.; KAWABE, I.; KAWAI, T. **Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition.** *Quaternary Science Reviews*, v. 26(9), p. 1362–1368, 2007.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T.J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. **Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update.** *Chemical Geology*, v. 232, p. 12–32, 2006.

TRIPATHY, G.R.; SINGH, S.K. **Re–Os depositional age for black shales from the Kaimur Group, Upper Vindhyan, India.** *Chemical Geology*, v. 413, p. 63–72, 2015.

TUNG, J.W.T. **Determination of metal components in marine sediments using nergydispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometry.** *Annali di Chimica*, v. 94, p. 837–846, 2004.

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

TURGEON, S.C.; CREASER, R.A.; ALGEO, T.J. **Re-Os depositional ages and seawater Os estimates for the Frasnian–Famennian boundary: implications for weathering rates, land plant evolution, and extinction mechanisms**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 261, p. 649-661, 2007.

VÖLKENING, J.; WALCZYK, T.; HEUMANN, K.G. **Osmium Isotope Ratio Determinations By Negative Thermal Ion Mass Spectrometry**. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v. 105, p. 147–159, 1991.

WALKER, R.J.; HORAN, M.F.; MORGAN, J.W.; BECKER, H.; GROSSMAN, J.N.; RUBIN, A.E. **Comparative ^{187}Re – ^{187}Os Systematics Of Chondrites: Implications Regarding Early Solar System Processes**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66(4), p. 187–201, 2002.

WANTY, R.B.; GOLDBERGER, M.B. **Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1471–1483, 1992.

WARREN, J.K.; KENDALL, C.G.C. **Comparison of sequences formed in Marine sabkha (subaerial) and salina (Subaqueous) settings-modern and ancient**. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 69(6), p. 1013-1023. 1985.

WENGER, L.M.; BAKER, D.R. **Variations in organic geochemistry of anoxic – oxic black shale – carbonate sequences in the Pennsylvanian of the Midcontinent, USA**. *Organic Geochemistry*, v. 10, p. 85–92, 1986.

WILDE, P.; LYONS, T.W.; QUINBY-HUNT, M.S. **Organic proxies in black shales: molybdenum**. *Chemical Geology*, v. 206, p. 167–176, 2004.

WOODHOUSE, O.B.; RAVIZZA, G.; KENISON FALKNER, K.; STATHAM, P.J.; PEUCKER-EHRENBRINK, B. **Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 173, p. 223-233, 1999.

WORASH, G. **Geochemistry provenance and tectonic setting of the Adigrat sandstone northern Ethiopia**. *Journal of African Earth Sciences*, v. 35, p. 185–198, 2002.

XU, G.P.; HANNAH, J.L.; STEIN, H.J.; BINGEN, B.; YANG, G.; ZIMMERMAN, A.; WEITSCHAT, W.; MORK, A.; WEISS, H.M. **Re–Os Geochronology Of Arctic Black Shales To Evaluate The Anisian–Ladinian Boundary And Global Faunal Correlations**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 288(3–4), p. 581–587, 2009.

XU, H.; LIU, B.; WU, F. **Spatial and temporal variations of Rb/Sr ratios of the bulk surface sediments in Lake Qinghai**. *Geochemical Transactions*, v. 11, p. 3, 2010.

YAMASHITA, Y.; TAKAHASHI, Y.; HABA, H.; ENOMOTO, S.; SHIMIZU, H. **Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3458–3475, 2007.

YANG, G.; HANNAH, J.L.; ZIMMERMAN, A.; STEIN, H.J.; BEKKER, A. **Re–Os depositional age for Archean carbonaceous slates from the southwestern Superior Province: challenges and insights**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 280, p. 83–92, 2009.

ZHOU, L.; FRIIS, H.; POULSEN, M.L.K. **Geochemical evaluation of the Late Paleocene and Early Eocene shales in Siri Canyon, Danish–Norwegian Basin**. *Marine and Petroleum Geology*, v. 61, p. 111–122, 2015.

ZHU, B.; BECKER, H.; JIANG, S-Y.; PI, D-H.; FISCHER-GÖDDE, M.; YANG, J-H. **Re–Os Geochronology Of Black Shales From The Neoproterozoic Doushantuo Formation, Yangtze Platform, South China**. *Precambrian Research*, v. 225, p. 67–76, 2013.

ANEXO 1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS EM CAMPO

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO
TM-01	Fissilidade incipiente, presença de sulfeto, com odor de hidrocarboneto.
TM-02	Fissilidade incipiente, sem odor de hidrocarboneto.
TM-03	Folheada, intercalada com lâminas de marga, presença de sulfeto, com odor de hidrocarboneto.
TM-04	Folheada, intercalada com lâminas de marga, com odor de hidrocarboneto.
TM-05	Folheada, fossilífera, com odor de hidrocarboneto.
TM-06	Folheada, intercalada com lâminas de marga, com odor de hidrocarboneto.
TM-07	Fissilidade incipiente, sem odor de hidrocarboneto.
TM-08	Fissilidade incipiente, presença de sulfeto, sem odor de hidrocarboneto.
TM-09	Fissilidade incipiente, presença de sulfeto, sem odor de hidrocarboneto.
TM-01A	Fissilidade incipiente, com odor de hidrocarboneto.
TM-02A	Fissilidade incipiente, com odor de hidrocarboneto.
TM-03A	Fissilidade incipiente, presença de sulfeto, com odor de hidrocarboneto.
TM-04A	Fissilidade incipiente, presença de sulfeto, com odor de hidrocarboneto.
TM-05A	Fissilidade incipiente, sem odor de hidrocarboneto.
TM-06A	Folheada, presença de sulfeto, sem odor de hidrocarboneto.
TM-07A	Folheada, presença de sulfeto, com odor de hidrocarboneto, intercalada com lâminas de marga.