

Artigo

Estratigrafia de Hg como Traçador de Vulcanismo e Crises Biológicas na Transição Cretáceo-Paleogeno

Benigno, A. P. A.;* Sial, A. N.; Lacerda, L. D.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (3), 655-671. Data de publicação na Web: 26 de junho de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Hg Stratigraphy as a Tracer of Volcanism and Biological Crises in the Cretaceous–Paleogene Transition

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

Keywords: Hg stratigraphy; volcanism; mass extinctions; K/Pg boundary.

Resumo

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

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

* Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Av. abolição 3207, CEP 60165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

✉ apabenigno@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180048](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180048)

Estratigrafia de Hg como Traçador de Vulcanismo e Crises Biológicas na Transição Cretáceo-Paleogeno

Ana Paula A. Benigno,^{a,b,*} Alcides N. Sial,^c Luiz D. de Lacerda^a

^a Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, CEP 60165-081, Fortaleza-CE, Brasil.

^b Instituto Federal do Ceará, Campus Umirim, CEP 62660-000, Umirim-CE, Brasil.

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

* apabenigno@yahoo.com.br

Recebido em 23 de janeiro de 2018. Aceito para publicação em 20 de junho de 2018

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

1. Introdução

O vínculo temporal entre as erupções de grandes províncias ígneas (LIPs) e, pelo menos quatro das extinções do Fanerozóico, implicam que o vulcanismo em larga escala pode ter deflagrado extinções em massa.^{1,2} Os mecanismos de morte ocasionados pelo processo atmosférico-vulcanogênico incluem acidificação dos oceanos, intoxicação por metais, chuva ácida, danos causados pelo ozônio e consequente aumento da radiação UV-B, resfriamento do planeta e diminuição da fotossíntese.³ Em termos globais, a compreensão/quantificação dos efeitos do vulcanismo sobre mudanças paleoclimáticas, paleoambientais ou em relação a extinções em massa, ainda é um desafio.⁴

Uma possibilidade potencial para avaliar

os efeitos globais das atividades vulcânicas é investigar, por meio de marcadores geoquímicos, sequências sedimentares que registram crises biológicas significativas. Em particular, o Hg é um traçador em potencial por estar possivelmente associado com LIPs. O Hg é liberado por atividade vulcânica, principalmente sob a forma gasosa (Hg^0) e pode ser transportado em escalas regional e global, antes da deposição em ambientes terrestres e marinhos. A oxidação na atmosfera do Hg^0 à Hg^{2+} reativo, solúvel em água, enriquece a chuva com Hg.^{1,5,6} Como resultado, em muitos estudos tem-se observado picos de concentração de Hg em sucessões sedimentares, síncronos com eventos vulcânicos recentes^{6,7} e pré-históricos.^{6,8-10} Entretanto, ainda há debates sobre o papel direto da emissão de Hg nas crises biológicas associadas ao vulcanismo. Neste contexto, o presente trabalho tem

como objetivo compilar e discutir dados atualizados de Hg como traçador de atividade vulcânica e sua relação com eventos de extinção em massa.

2. A transição Cretáceo–Paleogeno

Grandes extinções são eventos fundamentais para compreender a evolução biológica, uma vez que não é possível recontar a história da vida na Terra, sem levar em consideração os episódios de substituição faunística e florística e suas diversas consequências derivadas na biota sobrevivente.¹¹ Estudo¹² sugere cinco grandes episódios de extinção nos últimos 600 milhões de anos, que por sua extensão e significância biológica marcaram o fim de períodos geológicos característicos; no final do período Ordoviciano (~440 Ma), do Devoniano (~365 Ma), do Permiano (~252 Ma), do Triássico (~215 Ma) e o final do Cretáceo (~66 Ma). Além destes, também ocorreu uma extensa gama de crises biológicas de diferentes intensidades que sugerem alterações importantes nos paleoambientes.¹³

A mais recente das grandes extinções foi usada para definir o limite entre os períodos Cretáceo e Paleogeno (K/Pg), há cerca de 66 Ma e, portanto, pode servir como *template* para as demais extinções menos documentadas. A crise biológica do K/Pg foi devastadora, extinguindo de maneira abrupta cerca de 75% das espécies tanto em ambientes continentais quanto marinhos¹⁴, e de diferentes ramos do reino animal incluindo dinossauros, répteis marinhos e voadores, amonóides (amonites) e moluscos bivalves marinhos entre outros.¹⁵⁻¹⁷ Este evento foi objeto de inúmeros estudos devido ao interesse geral pelos icônicos dinossauros e por sua relação com o impacto de um cometa ou asteroide com a Terra, que despertou a atenção sobre a importância dos fenômenos extraterrestres na evolução da vida no planeta.¹⁸ Como resultado, a extinção do K/Pg é a melhor documentada entre

todas, servindo de base para um modelo geral aplicável a extinções mais antigas e de maior dificuldade de estudo.¹³

Estudiosos¹⁸ propuseram uma hipótese de que o impacto de um asteroide atingiu a Terra na região NE do México, formando uma cratera (Chicxulub) e causando uma pluma e ejeção (esférulas de vidro de impacto e elementos cosmogênicos, como o irídio) à estratosfera, espalhando-os globalmente. O impacto teria energia suficiente para provocar terremotos, tsunamis varrendo zonas costeiras circundantes e incêndios florestais globais generalizados.^{16,19} Além disso, aerossóis de poeira, fuligem e enxofre teriam bloqueado parcialmente, por um período de vários anos, a radiação solar que atingia a superfície da Terra, reduzindo a fotossíntese pela falta da luz solar e, como resultado, a maioria das cadeias alimentares terrestres e marinhas teriam entrado em colapso, resultando nas extinções em massa no período. Tempos depois ao impacto, a atmosfera provavelmente teria se estabilizado, e a poeira começou a se depositar.¹⁸⁻²⁴

Embora a hipótese do impacto como fator preponderante na extinção em massa do K/Pg seja corroborada por diversos autores,²⁵⁻³⁰ outros questionam a sincronia entre os dois eventos. Por exemplo, Keller et al.³¹⁻³⁵ observaram uma camada de esférula de impacto mais antiga nos sedimentos do Maastrichtiano no Nordeste (NE) do México e Texas, sugerindo que o impacto de Chicxulub teria precedido o limite K/Pg em cerca de 300.000 anos. Alternativamente, estes autores sugeriram o vulcanismo do Deccan, localizado no então continente insular Indiano (Figura 1) e que se estendeu com intensidade variável por mais de 3 milhões de anos (Ma) através da transição Cretáceo-Paleoceno, tenha sido o principal deflagrador da crise biológica do K/Pg, sendo esta hipótese corroborada por diferentes autores.^{4,36-40} Cabe ressaltar que os diferentes processos ambientais resultantes do impacto de um asteroide são, via de regra, semelhantes àqueles provocados pelo vulcanismo intenso.

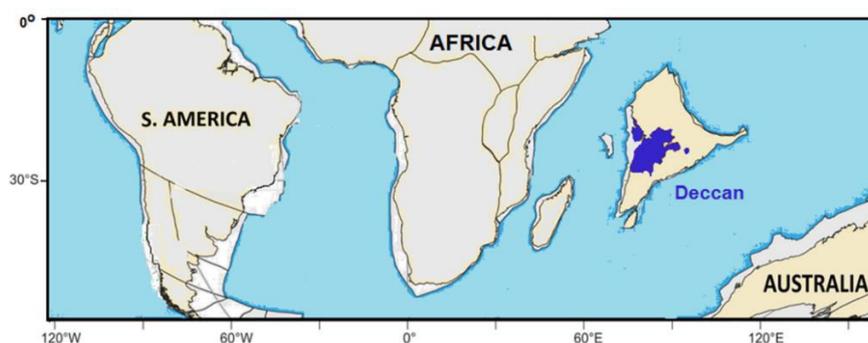


Figura 1. Localização estimada da posição geográfica das Traps de Deccan, há aproximadamente 66 milhões de anos. Fonte: Referência 4 (Adaptado)

O vulcanismo do Deccan apresentou três fases com intensidade de erupção variável. Uma primeira fase, Fase I, com pico em $\approx 67,5$ Ma, que liberou 6% de seu volume total, a Fase II, a mais intensa, responsável por cerca de 80% do volume total, com pico em ≈ 66 Ma, e a Fase III com pico em $\approx 64,5$ Ma, responsável pelo extravaso de até 14% do volume total do evento Deccan.^{4,40-42} Dados geológicos revelam que a fase principal das erupções do Deccan terminou no, ou próximo, ao limite K/Pg, sugerindo que o vulcanismo do Deccan desempenhou um papel importante na crise biológica simultânea.^{41,43} A FASE II da erupção vulcânica de Deccan é considerada a mais volumosa e grave do vulcanismo do Deccan, estando correlacionada a um rápido aquecimento global e subsequente resfriamento próximo ao final do Maastrichtiano. Uma extinção em massa

neste cenário seria uma consequência das emissões rápidas e intensas de aerossóis vulcânicos, vapor d'água, CO_2 , SO_2 e HCl, na atmosfera e estratosfera, ocasionando perturbações ambientais em escala global devido ao aumento das condições ácidas (chuvas ácidas e acidificação dos oceanos), altas taxas de intemperismo continental, aquecimento global, resfriamento, e uma consequente crise no ciclo do carbono, como demonstrado por incursões negativas de ^{13}C , um proxy da produtividade primária, em sedimentos do período depositados em diferentes regiões do planeta.^{14,40,42,44,45} Embora estes processos (Figura 2) sejam similares aos esperados quando de um impacto extraterrestre, somente as erupções da Fase II do Deccan liberaram de 30 a 100 vezes mais SO_2 , por exemplo, que a quantidade estimada no impacto de Chicxulub.⁴²

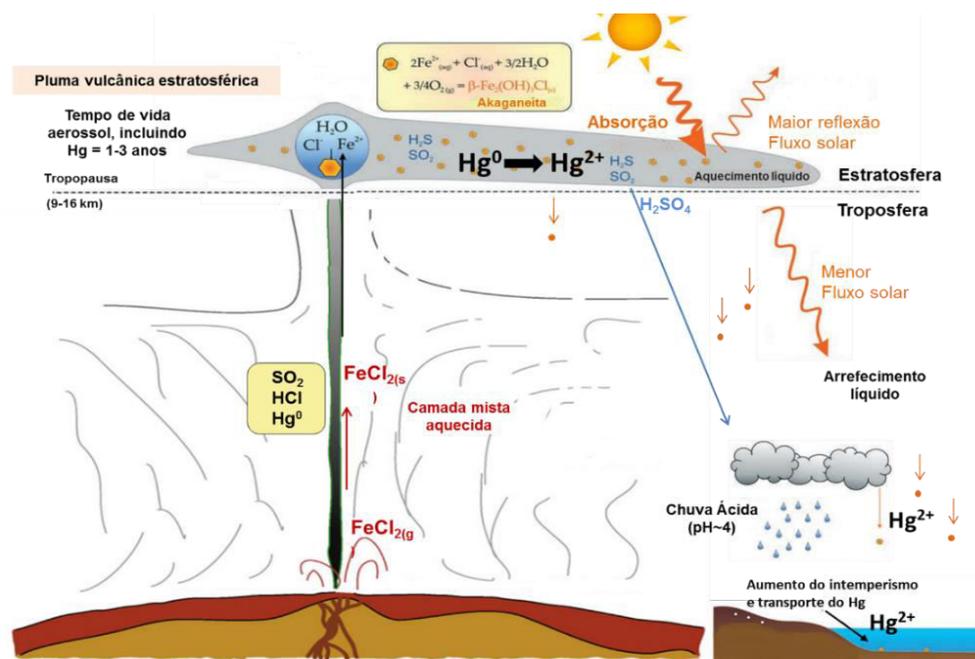


Figura 2. Processos geoquímicos em escala global decorrentes da Fase II do vulcanismo do Deccan. Fonte: Referências 46, 47, 48, 49, 56 (Adaptado)

O fim do Período Cretáceo foi marcado por uma grande extinção em massa (limite K/Pg), com o desaparecimento de grupos bem-sucedidos. E, apesar de já existir uma considerável quantidade de dados geológicos deste período, não há um consenso definitivo da relação causal entre as extinções em massa e o impacto de meteorito e/ou as erupções vulcânicas,⁵⁰ existindo ainda um forte debate⁵¹ sobre as causas e a velocidade desta extinção em massa, com apoiadores à ocorrência de um catastrófico impacto de meteorito causando a extinção em massa em contraponto à um modelo gradual de extinção de uma origem terrestre ligada às erupções vulcânicas de basaltos continentais de uma vasta região na Índia (Traps do Deccan) (Figura 1). Trabalhos recentes sugerem que o evento do impacto do asteroide teria desencadeado e acelerado a erupção das Traps do Deccan^{52,53} ou mesmo, que a extinção final do Cretáceo teria ocorrido devido aos efeitos combinados das erupções vulcânica Deccan e o impacto do meteorito.⁵¹ De maneira geral, existe um

interesse renovado em compreender qual o principal fator que teria desencadeado as mudanças climáticas dramáticas na transição do Cretáceo-Paleogeno, que foi acompanhada por uma diminuição da biodiversidade e da extinção em massa.⁶

Estudiosos³ discutiram a magnitude da extinção em massa do Fanerozóico em relação à idade e o volume das grandes províncias ígneas, destacando que além das extinções em massa, ocorreram também durante os diferentes períodos geológicos, eventos de estresse paleoambiental relacionados à atividade vulcânica. A Figura 3 destaca as idades do magmatismo das LIPs em relação à diferença de idade entre o máximo do magmatismo e cada evento de extinção associado. Este tipo de abordagem sugere uma relação causal entre as principais LIPs e as extinções em massa durante o Fanerozóico, excetuando as LIPs Karoo-Ferrar associada, entretanto, a um evento de anoxia generalizada dos oceanos e Paraná-Etendeka, não associada a nenhuma crise biológica conhecida.⁵⁴

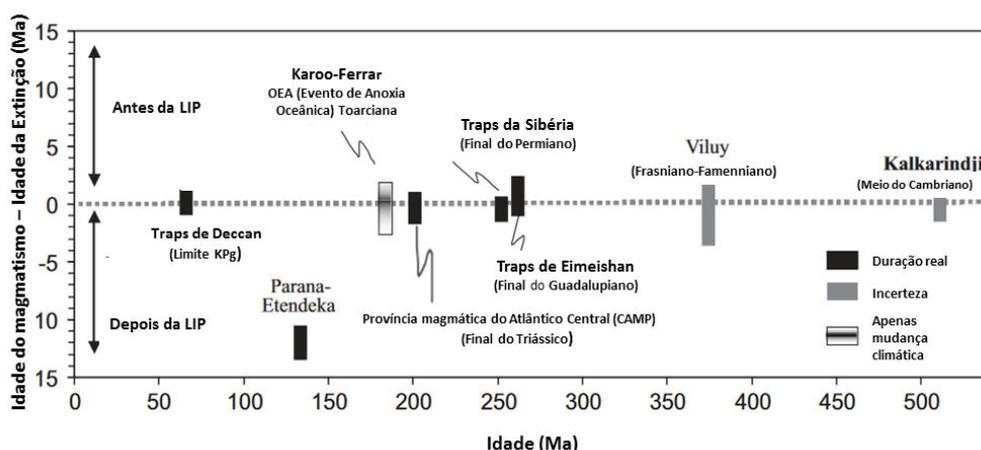


Figura 3. Idades do magmatismo das Grandes Províncias Ígnea (LIPs) e a diferença de idade entre o máximo do magmatismo e a extinção em massa temporariamente mais próxima.

Fonte: Referências 5, 54 (Adaptado)

Esse estudo para a LIP Parana-Etendeka, entretanto, estudo⁵⁵ analisando sedimentos Valanginos (Cretáceo inferior), ~ 137–132 Ma, de Wąwał (Bacia Polonesa, Polônia), de afloramentos no desfiladeiro de Breggia (Bacia Lombarda, Suíça) e Orpierre e Angles (Bacia Vocontiana, França), destacaram o significativo enriquecimento em Hg, argumentando que essa anomalia poderia estar relacionada a um pulso na atividade vulcânica e à formação da LIP Parana-Etendeka. A emissão vulcânica teria sido provavelmente a fonte primária dos enriquecimentos de Hg, demonstrando que esse importante pulso magmático teria desencadeado perturbações ambientais no Valangino.

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

O entendimento das causas e dos tempos das extinções em massa é importante para possibilitar compreender a evolução da vida na Terra e como os principais ciclos biogeoquímicos foram e podem ser perturbados.⁵⁶ Episódios de extinção em escala global são conhecidos por estudos bioestratigráficos detalhados, porém, ainda

são necessários dados mais completos e de maior resolução temporal para compreender os processos biogeoquímicos concomitantes às extinções.⁵⁷

As LIPs são consideradas como imensas áreas formadas por corpos rochosos vulcânicos e plutônicos no registro geológico, distribuídos ao longo da crosta oceânica e/ou continental, entre as quais as Traps do Deccan estão entre as maiores. Essas enormes emanações de magma resultaram em efeitos climáticos catastróficos em diferentes períodos geológicos. E a coincidência entre as idades radiométricas das LIPs e as datas de uma série de extinções em massa e/ou eventos anóxicos oceânicos (OAEs), sugere fortemente uma associação causal entre estes fenômenos.⁵

Pelo menos quatro das cinco maiores extinções em massa foram associadas às grandes províncias ígneas (LIPs). Entretanto, estabelecer uma relação causal é dificultado pela dificuldade em correlacionar evidências para o início e a duração das LIPs com registros de extinção em massa. Uma vez que a evidência direta de LIPs geralmente está ausente dos registros sedimentares que contêm o registro fóssil das extinções. Assim, as relações causais dependem da comparação da datação radiométrica das LIPs

com idades bioestratigráficas em registros fósseis.⁵⁶ Para superar esse desafio, proxies geoquímicos capazes de ressaltar, com resolução considerável, os intervalos de duração das LIPs, têm sido utilizados; dentre estes se destaca o mercúrio (Hg), utilizado pela primeira vez como traçador para vulcanismo em “caps carbonates” de Sergipe¹⁰ (idade de 635 Ma) cujo CO₂ teria origem vulcânica, como outras capas carbonáticas desta idade e que foram depositadas após a glaciação Marinoana de 635 Ma. Considerando que grandes quantidades de Hg são emitidas pelo vulcanismo em escala global e sua preservação em registros sedimentares, sua estratigrafia tem possibilitado a observação das relações entre os eventos vulcânicos e os eventos extremos climáticos e bióticos, catástrofes ambientais mundiais passadas e extinção em massa.^{1,4-6,8,10,55,58-60} Assim, as

alterações da concentração de Hg medidas nos registros sedimentares, os mesmos que preservam os fósseis das crises bióticas e ambientais, geram informações detalhadas sobre a duração do vulcanismo e as mudanças nos registros fósseis e sedimentares.

A emissão de Hg de vulcões ativos permite avaliar a importância desta fonte no passado geológico e compreender os mecanismos de transporte e deposição do Hg vulcanogênico. Os vulcões ativos são as principais fontes primárias de emissão natural Hg de até 40% da emissão natural total de Hg para a superfície da Terra⁶¹ e uma taxa de emissão média de cerca de 700 Mg/ano⁹. A resposta à emissão pontual é bem marcada e delimitada no tempo em testemunhos sedimentares ou glaciares (Figura 4), permitindo facilmente estimar o início e o fim da atividade vulcânica.

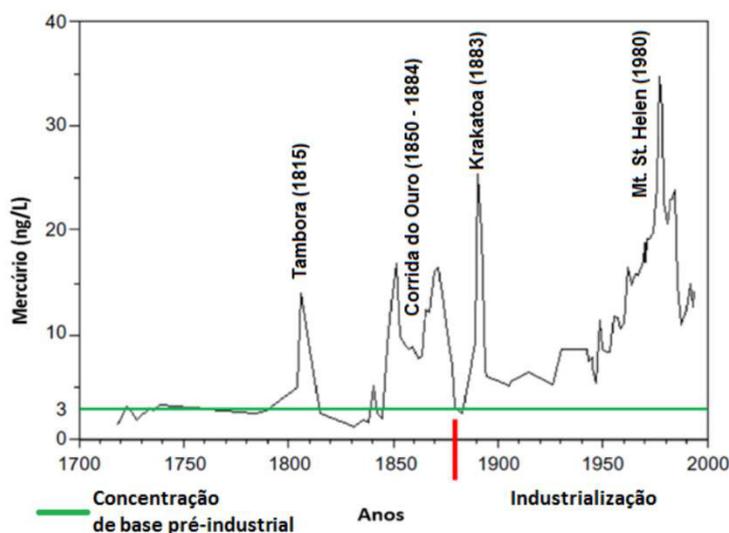


Figura 4. Variação na concentração de Hg em perfis de gelo coletados na região centro-oeste norte americana, mostrando picos de concentração em resposta às erupções vulcânicas modernas. Fonte: Referência 62 (Adaptado)

Estudos^{10,63} destacam que em regiões onde as concentrações de fundo geológico de Hg são insignificantes, a variação de sua concentração em colunas sedimentares indica a variação de sua de acumulação e está relacionada as emissões e, portanto, aos processos de deposição atmosférica e

intemperismo, podendo ser utilizada em interpretações paleoambientais. Concentrações anômalas de Hg no período pré-industrial que refletem, portanto, emissões naturais ao sistema oceano-atmosfera e são atribuídas ao aumento das emissões causadas por vulcões e processos

hidrotermais e pela combustão de biomassa.^{55,61,64,65} Essas fontes liberam Hg para a atmosfera onde pode ser transportado globalmente antes da deposição em ambientes terrestres e aquáticos⁶⁶. Os vulcões cataclísmicos têm o potencial de injetar bastante Hg na atmosfera alterando seus ciclos global e regional. Além disto, alterações na química da atmosfera resultam em aumento de acidez da chuva o que intensifica o intemperismo de solos e rochas. Dessa forma, não só a deposição direta sobre os ambientes aquáticos aumenta como também é intensificado o transporte do Hg a partir dos ambientes terrestres (ver Figura 2).

As erupções vulcânicas no final do Cretáceo do Deccan na Índia apoiam a hipótese de que o vulcanismo tenha desempenhado um papel importante na mudança dramática de condições climáticas

durante a transição do K/Pg.^{8,67} Embora sem estimativas, uma grande quantidade de Hg foi liberada na atmosfera pelas erupções do Deccan, comparável e mesmo maior que aquela estimada para as Traps da Sibéria, que emitiram cerca de 3.8×10^9 t Hg.⁹ A figura 5 apresenta uma comparação do volume médio de magma estimado para as principais LIPs.⁶⁸ Supondo concentrações similares de Hg no material extravasado por estas LIPs, a emissão originada nas Traps do Deccan teria liberado duas vezes mais Hg que as quantidades estimadas para as Traps Siberianas que emitiram cerca de 3.8×10^9 t Hg.⁹ Comparativamente à quantidade estimada de Hg acrescida ao planeta pelo asteroide de Chicxulub ($0,1 - 4 \times 10^5$ t), por exemplo, estimada⁶³, a emissão de Hg pelas Traps do Deccan seria de 3 a 4 ordens de magnitude maiores.

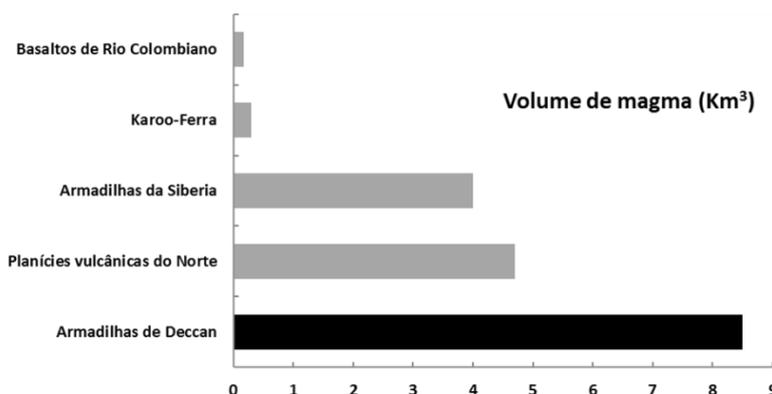


Figura 5. Volume de magma produzido pelo vulcanismo Deccan comparado com outras as LIPs nos últimos 500 milhões de anos (ver Figura 3). Fonte: Referência 68

As erupções vulcânicas não são distribuídas uniformemente no espaço, e representam uma fonte pontual de injeção de grande quantidade de Hg na atmosfera⁶⁹ alterando os ciclos regionais e globais de Hg. É, portanto, esperado, que as concentrações máximas observadas em testemunhos sedimentares, sejam sincrônicas, porém de amplitude variável. A atmosfera é considerada um reservatório transiente importante de Hg. Os processos químicos que transformam o Hg do estado elementar ao

oxidado influenciam fortemente as características de transporte e a taxa de deposição do Hg de volta ao solo.⁷⁰ Nas condições atmosféricas resultantes das erupções das LIPs, além de uma grande quantidade de material sólido em suspensão na atmosfera, ocorre um aumento de acidez pela emissão de HCl e H₂SO₄. O aumento de partículas na atmosfera representa um eficiente carreador do Hg resultando em deposição relativamente próxima a fonte. Por outro lado, o aumento de acidez, favorece a

oxidação do Hg^0 em Hg^{2+} , reativo e solúvel na chuva, aumentando sua deposição. Uma vez depositado, processos terrestres e oceânicos desempenham um papel importante na redistribuição de Hg nos ecossistemas (ver Figura 2).

Estudos disponíveis na literatura destacam que o Hg liberado para a atmosfera como vestígio do gás vulcânico pode ser transportado/distribuído globalmente antes da deposição em ambientes terrestres e/ou marinhos.^{5,71} A contribuição dos vulcões varia ao longo do tempo, e depende dos estágios em que se encontram, ou seja, se estão em fase de de-gasificação ou erupção.^{69,72} Os vulcões cataclísmicos têm o potencial de injetar Hg volátil suficientes na estratosfera para mudar o ciclo global e regional do Hg por alguns anos. Por contraste, a de-gasificação e as erupções moderadas exalam diretamente na troposfera e podem ter efeitos em longo prazo sobre os ambientes locais. Em resumo, a assinatura das LIPs sobre as concentrações de Hg deveria ocorrer sincrônica em todo o planeta.

A figura 6 apresenta a distribuição de Hg em perfis sedimentares que atravessam a transição K/Pg e cobrem praticamente todo o período da atividade Deccan. Fica evidente a ligação direta entre as concentrações de Hg e

a atividade do Deccan com seus picos principais exatamente na transição K/Pg, síncrono a Fase II do Deccan, a mais intensa. Por outro lado, esta distribuição não exclui a contribuição de Chicxulub, como sugerido⁶³, mas aponta claramente para a ocorrência de picos de emissão em diferentes períodos ao longo dos quase 3 milhões de anos de atividade do Deccan.

Diversos outros estudos mostram anomalias na concentração de Hg também em seções fora da transição K/Pg, porém sempre associadas ao vulcanismo ou a mudanças ambientais na escala global. Estudo⁹ relacionou diretamente as emissões de Hg às LIPs, através da observação de um aumento na concentração de Hg síncrono às erupções das Traps da Sibéria. Na região amostrada, a bacia de Sverdrup, não há evidência da ocorrência de carvão, descartando a combustão local de biomassa como fonte do Hg. Também não há registro de vulcanismo local, sugerindo o carreamento do Hg por processos de longo alcance conduzidos por padrões de vento de alta altitude. Portanto, os níveis anômalos de Hg observados podem ser atribuídos às emissões resultantes das erupções vulcânicas catastróficas das Traps da Sibéria, coincidentes com a última extinção do Permiano.

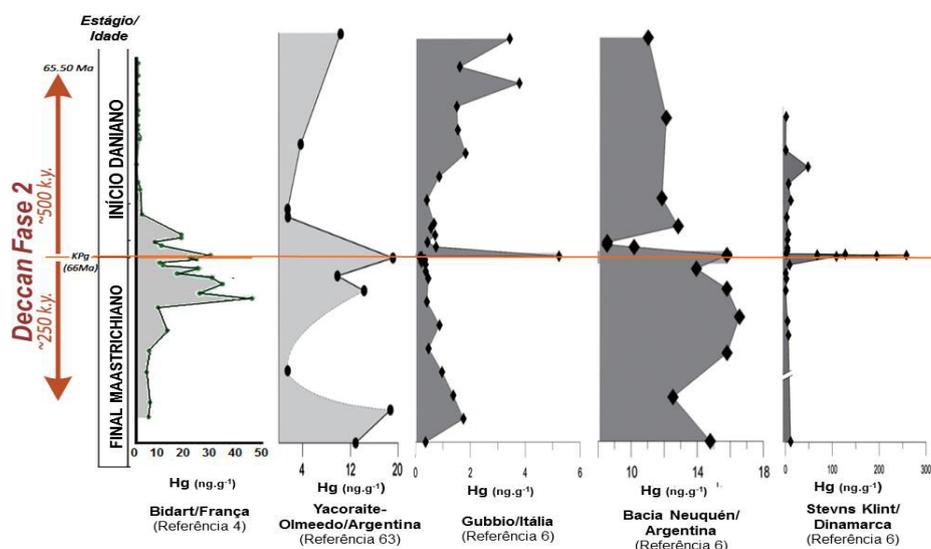


Figura 6. Distribuição de Hg sedimentos da transição K/Pg e durante a atividade do Deccan

Estudo¹⁰ de carbonatos do Neoproterozóico no Nordeste do Brasil e carbonatos Meso-Cenozoicos do Chile e Argentina, sugeriram que em casos onde não evidência de que carbonatos foram depositados simultaneamente à atividade

vulcânica, as contrações de Hg são mais baixas que 3 ng g^{-1} . Na única amostra, porém, depositada concomitantemente a uma atividade vulcânica (Punta Rocallosa, Chile), concentrações de Hg podem alcançar até 80 ng g^{-1} (Figura 7).

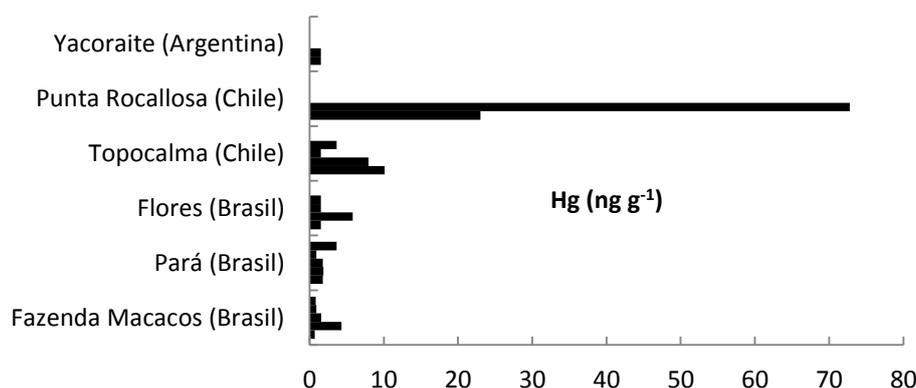


Figura 7. Concentração de mercúrio (ng g^{-1}) de amostras de carbonatos pré-cambrianos de Formações do Nordeste do Brasil, e de carbonatos do Paleogeno da Argentina e do Chile.

Fonte: Referência 10

Um desafio ao uso do Hg como traçador de processos deflagradores de crises biológicas é relacionar registros únicos (picos de concentração) ao aumento global do Hg e sua associação direta com emissões vulcânicas, uma vez que mudanças na concentração de Hg também podem ocorrer devido ao aumento do carreamento continental e/ou à preservação diferencial ou processos diagenéticos pós-deposicionais e a preservação de Hg dentro dos sedimentos. Por exemplo, o incremento de produtividade primária implica em preservação mais eficiente do Hg depositado nos sedimentos enriquecidos em matéria orgânica. Desta forma, embora intenso vulcanismo seja uma maneira de transferir Hg para a atmosfera, oceano e superfície da crosta terrestre, outros mecanismos podem também levar a mudanças simultâneas nos ciclos do Hg e carbono, sendo necessário considerá-los antes de tentar estabelecer um conexão entre vulcanismo e enriquecimentos de Hg. Particularmente, deve-se observar a distribuição do carbono orgânico nos

sedimentos e as concentrações de traçadores de carreamento de material continental, como argilas e minerais potencialmente enriquecidos em Hg, como argilas e óxidos de Fe e Mn, e eventualmente a precipitação de sulfetos. Além disto, mudanças pós-deposicionais durante atividades vulcânicas de LIPS, bem como elevada emissão de CO_2 , SO_2 e outros gases vulcânicos que causam alterações climáticas e químicas dos oceanos, em larga escala, incluindo aquecimento e anoxia marinha, podem afetar os teores do Hg depositado⁵⁶. Portanto, concentrações de Hg isoladamente não devem ser utilizadas como evidência de intenso vulcanismo, sem levar em conta indicadores destes outros processos.

A figura 8 apresenta a variação das razões entre as concentrações de Hg e demais traçadores de processo ambientais em alguns perfis apresentados na Figura 7. Quando corrigidas pela concentração de carbono orgânico alguns picos de concentração de Hg desaparecem, como na Bacia de Neuquén, Argentina, sugerindo fortemente a

associação destes com o incremento da produtividade primária, e, portanto, não correlacionado a emissões vulcânicas. Da mesma forma quando corrigidos pelas concentrações de Al ou Fe, alguns picos também desaparecem ou diminuem. Porém, em todos os perfis, é nítida a permanência da assinatura vulcânica e, portanto, dando suporte ao uso de Hg como traçador da atividade vulcânica e conseqüentemente da associação destas com as crises biológicas observada nestes perfis pelo registro fóssil.⁴

O enriquecimento de Hg observado em diferentes localidades e distintos períodos de transição geológica parece dar suporte que intenso vulcanismo tenha sido responsável, pelo menos em parte, por drásticas mudanças ambientais em tempos pretéritos. Algumas dessas anomalias parecem ser globais, com enriquecimentos de Hg em sequências sedimentares geograficamente distantes, um achado consistente com estimativas de expressivas liberações de Hg associadas à LIPs.²

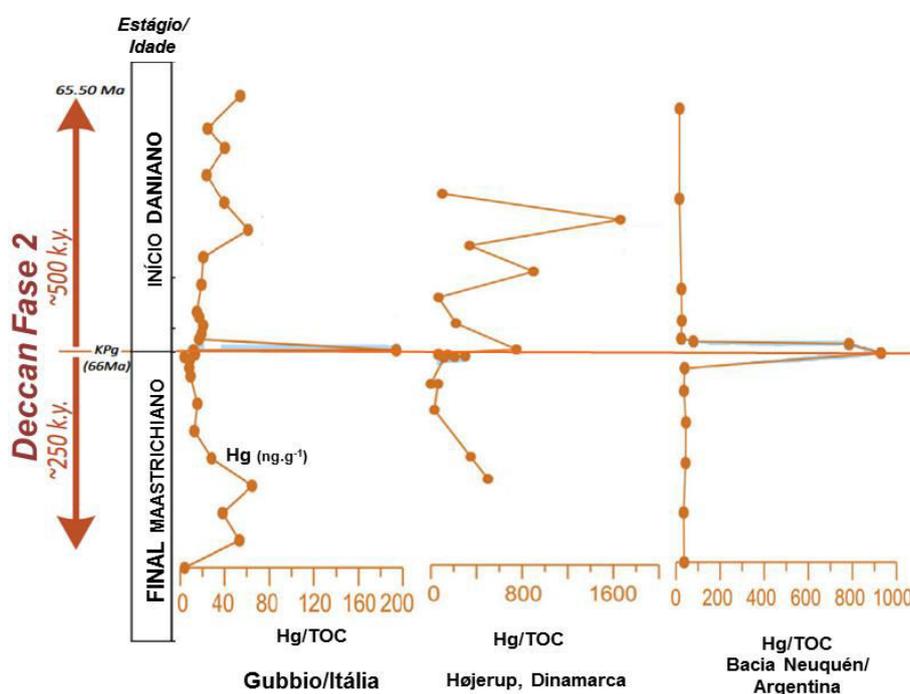


Figura 8. Distribuição da razão entre o Hg e o carbono orgânico total (TOC) em perfis sedimentares da transição K/Pg e durante a atividade Deccan. Fonte: Referência 1

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

interpretação da estratigrafia do Hg nos períodos de crise biológica.^{1,2,6}

O Hg possui sete isótopos estáveis com abundância variável (Figura 9), o que permite seu uso para rastrear fontes de Hg e os processos de mudanças nas razões isotópicas até a deposição. Os isótopos de Hg podem ser usados como traçadores de caminhos biogeoquímicos de Hg no meio ambiente. A redução fotoquímica das espécies aquosas de Hg pela luz solar natural conduz a fracionamento dependente da massa (MDF)

de isótopos de Hg e fracionamento independente de massa (MIF) dos isótopos de massa ímpar, com a relação entre o MIF

para os dois isótopos ímpares sendo distinta para diferentes caminhos de foto-redução.⁷³⁻⁸⁰

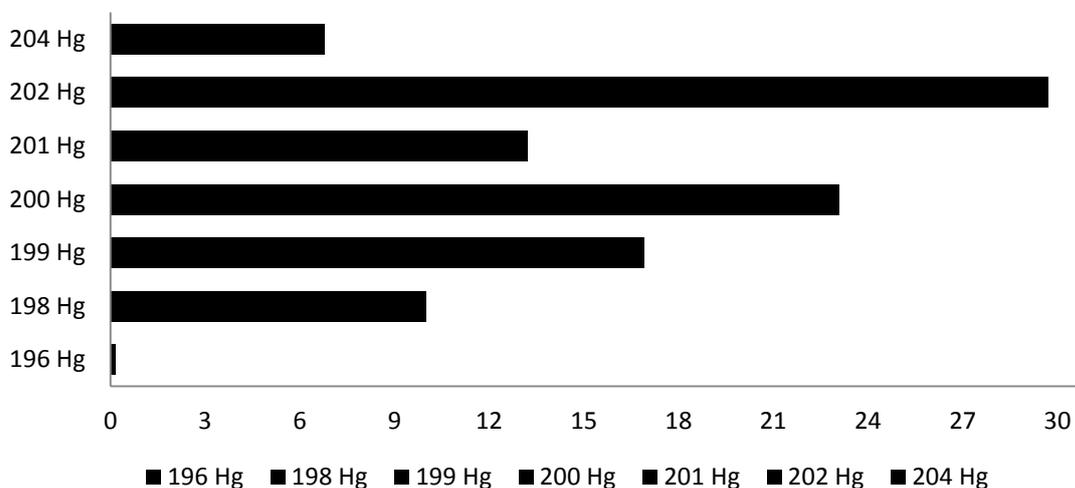


Figura 9. Abundância (%) dos diferentes isótopos de Hg, aqueles com abundância superior a 10% tem ampla utilização como traçadores. Fonte: Referência 74

As transformações de Hg após a emissão podem não modificar drasticamente sua composição isotópica, e mesmo quando ocorrem essas tendem a ser constantes, sob certas condições. Nesse contexto, a composição isotópica de Hg pode ajudar na distinção entre Hg vulcanogênico e extraterrestre, por exemplo. Apesar de não ser simples precisar a composição do isótopo do Hg derivado do manto, uma vez que este geralmente não é inteiramente derivado do manto e/ou porque pode ter sofrido fracionamento durante a transformação química em regiões próximas da superfície^{1,74}. Estudos^{81,82} também utilizando razões isotópicas de Hg avaliaram a contaminação por Hg em oceanos no final do Permiano, sendo discutido a composição isotópica de águas profundas representa um aumento global na entrada de Hg vulcânico e que essa razão isotópica foi alterada em locais próximos à costa devido a fontes terrestres de Hg. As regiões marinhas de alta produtividade podem, portanto, ter experimentado um forte estresse de contaminação, potencializando o impacto das

alterações ambientais causadas pelo vulcanismo. Estudos^{1,6} utilizaram de forma pioneira isótopos de Hg na tentativa de determinar a fonte de Hg em relação a transição K/Pg.

4. Conclusões

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

Em síntese, os estudos até o momento sugerem que as anomalias de Hg induzidas por erupções vulcânicas associadas às LIPs indicam que: 1) Hg é um marcador efetivo no registro geológico de períodos de atividade

vulcânica intensa; 2) erupções das LIPs liberam grande quantidade tóxica de Hg para o meio ambiente, aumentando a variedade de mecanismos de mortandade já associados a grandes erupções vulcânicas; 3) fornece um vínculo direto entre as extinções em ambiente terrestre e marinho. A avaliação dos resultados nesta compilação confirma que a variação das concentrações de Hg, bem como de seus isótopos, tem se mostrado como uma ferramenta importante na compreensão do papel da atividade vulcânica durante eventos extremos climáticos e bióticos e na avaliação do papel do impacto do vulcanismo como a causa predominante de catástrofes mundiais passadas e extinções em massa.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sial, A. N.; Chen, J.; Lacerda, L. D.; Frei, R.; Tewari, V. C.; Pandit, M. K.; Gaucher, C.; Ferreira, V. P.; Cirilli, S.; Peralta, S.; Korte, C.; Barbosa, J. A.; Pereira, N. S. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous–Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts. *Cretaceous Research* **2016**, *66*, 60. [[CrossRef](#)]
- ² Thibodeau, A.M., Bergquist, B.A., 2017. Do mercury isotopes record the signature of massive volcanism in marine sedimentary records? *Geology* **2017**, *45*, 95 [[CrossRef](#)]
- ³ Bond, D. P. G.; Grasby, S. E. Editorial: Mass Extinction causality. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2017**, *478*. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Font, E.; Adatte, T.; Sial, A. N.; Lacerda, L. D.; Keller, G.; Punekar, J. Mercury anomaly, Deccan Volcanism and the end-Cretaceous Mass Extinction. *Geology* **2016**, *44*, 171. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Percival, L. M. E.; Witt, M. L. I.; Mather, T. A.; Hermoso, M.; Jenkyns, H. C.; Hesselbo, S. P.; Al-Suwaidi, A. H.; Storm, M. S.; Xu, W.; Ruhl, M. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo–Ferrar Large Igneous Province. *Earth and Planetary Science Letters* **2015**, *428*, 267. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Sial, A. N.; Chen, J.; Lacerda, L. D.; Peralta, S.; Gaucher, C.; Frei, R.; Cirilli, S.; Ferreira, V. P.; Marquillas, R. A.; Barbosa, J.A.; Pereira, N. S.; Belmino, I. K. C. High-resolution Hg Chemostratigraphy: A contribution to the distinction of chemical fingerprints of the Deccan volcanism and Cretaceous–Paleogene Boundary impact event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2014**, *414*, 98. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Roos-Barraclough, F.; Martinez-Cortizas, A.; Garca-Rodeja, E.; Shotyk, W. A 14,500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters* **2002**, *202*, 435. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Nascimento-Silva, M. V.; Sial, A. N.; Ferreira, V. P.; Neumann, V. H.; Barbosa, J. A.; Pimentel, M. M.; Lacerda, L. D. Cretaceous–Paleogene transition at the Paraíba Basin, Northeastern, Brazil: carbon-isotope and mercury subsurface stratigraphies. *Journal of South American Earth Sciences* **2011**, *32*, 379. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Sanei, H.; Grassby, S. E.; Beauchamp, B. Latest Permian mercury anomalies. *Geology* **2012**, *40*, 63. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Sial, A. N.; Gaucher, C.; Silva Filho, M. A Da; Ferreira, V. P.; Pimentel, M. M.; Lacerda, L. D.; Silva Filho, E. V.; Cezario, W. C., Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. *Precambrian Research* **2010**, *182*, 351. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Machado, M.; Cademartori, C. V.; Barros, R.C. Extinções em massa e a crise atual da biodiversidade: lições do tempo profundo. *Diálogo* **2006**, *9*, 37. [[Link](#)]
- ¹² Raup, D. M.; Sepkoski, J. J. Jr. Mass extinctions in the marine fossil record. *Science* **1982**, *215*, 1501. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Raup, D. M. Biological Extinction in Earth History. *Science* **1986**, *231*, 1528. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Fantasia, A.; Adatte, T.; Spangenberg, J.E.; Font, E. Palaeoenvironmental changes associated with Deccan volcanism, examples from terrestrial deposits from Central India.

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology **2016**, *441*, 165. [[CrossRef](#)]

¹⁵ Alroy, J. Dynamics of origination and extinction in the marine fossil record. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **2008**, *105* (suppl. 1), 11536. [[CrossRef](#)]

¹⁶ Schulte, P.; Alegret, L.; Arenillas, I.; Arz, J. A.; Barton, P. J.; Bown, P. R.; Bralower, T. J.; Christeson, G. L.; Claeys, P.; Cockell, C. S.; Collins, G. S.; Deutsch, A.; Goldin, T. J.; Goto, K.; Grajales-Nishimura, J. M.; Grieve, R. A. F.; Gulick, S. P. S.; Johnson, K. R.; Kiessling, W.; Koeberl, C.; Kring, D. A.; Macleod, K. G.; Matsui, T.; Melosh, J.; Montanari, A.; Morgan, J. V.; Neal, C. R.; Nichols, D. J.; Norris, R. D.; Pierazzo, E.; Ravizza, G.; Rebolledo-Vieyra, M.; Reimold, W. U.; Robin, E.; Salge, T.; Speijer, R. P.; Sweet, A. R.; Urrutia-Fucugauchi, J.; Vajda, V.; Whalen, M. T.; Willumsen, P. S. The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* **2010**, *327*, 1214. [[CrossRef](#)]

¹⁷ Vellekoop, J.; Sluijs, A.; Smit, J.; Schouten, S.; Weijers, J. W. H.; Damsté, J. S. S.; Brinkhuis, H. Rapid short-term cooling following the Chicxulub impact at the Cretaceous–Paleogene boundary. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **2014**, *111*, 753. [[CrossRef](#)]

¹⁸ Alvarez, L. W.; Alvarez, W.; Asaro, F.; Michel, H. V. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. Experimental results and theoretical interpretation. *Science* **1980**, *208*, 1095. [[CrossRef](#)]

¹⁹ Robertson D. S.; Mckenna M. C.; Toon O. B.; Hope S.; Lillegraven, J. A. Survival in the first hours of the Cenozoic. *Geological Society of America Bulletin* **2004**, *116*, 760. [[CrossRef](#)]

²⁰ Alvarez, L. W. Experimental evidence that an asteroid impact led to the extinction of many species 65 million years ago. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **1983**, *80*, 627. [[Link](#)]

²¹ Smit, J. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impacta

t the Cretaceous/Tertiary boundary. *Geological Society of America* **1982**, *190*, 329. [[CrossRef](#)]

²² Smit, J. Cretaceous/Tertiary extinction. Where did it happen? *Nature* **1991**, *349*, 461. [[CrossRef](#)]

²³ Pope, K. O.; Baines, K. H.; Ocampo, A. C.; Ivanov, B. A. Energy, volatile production, and climatic effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *Journal of Geophysical Research* **1997**, *102*, 21645. [[CrossRef](#)]

²⁴ Claeys, P.; Kiessling, W.; Alvarez, W. Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geological Society of America Special Paper* **2002**, 356. [[CrossRef](#)]

²⁵ Smit, J.; Hertogen, J. An extraterrestrial event at the Cretaceous–Tertiary boundary. *Nature* **1980**, *285*, 198. [[CrossRef](#)]

²⁶ Hildebrand, A. R.; Boynton, W. V. Proximal cretaceous-tertiary boundary impact deposits in the Caribbean. *Science* **1990**, *18*, 843. [[CrossRef](#)]

²⁷ Hildebrand, A. R.; Penfield, G. T.; Kring, D. A.; Pilkington, M.; Camargo Z. A.; Jacobsen, S. B.; Boynton, W. V. C. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geology* **1991**, *19*, 867. [[CrossRef](#)]

²⁸ Izett, G. A. Tektites in Cretaceous-Tertiary boundary rocks on Haiti and their bearing on the Alvarez Impact Extinction Hypothesis. *Journal of Geophysical Research* **1991**, *94*, 20879. [[CrossRef](#)]

²⁹ Sigurdsson, H.; Bonté, P. H.; Turpin, L.; Chaussidon, M.; Metrich, N.; Steinberg, M.; Pradel, P. H.; D'Hondt, S. Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. *Nature* **1991**, *353*, 839. [[CrossRef](#)]

³⁰ Sharpton, V. L.; Dalrymple, G. B.; Marín, L. E.; Ryder, G.; Schuraytz, B. C.; Urrutia-Fucugauchi, J. New links between the Chicxulub impact structure and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **1992**, *359*, 819. [[CrossRef](#)]

³¹ Keller G.; Stinnesbeck W.; Adatte T.; Stueben D. Multiple impacts across the

Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth-Science Reviews* **2003**, *62*, 327. [CrossRef]

³² Keller, G.; Adatte, T.; Stinnesbeck, W.; Stüben, D.; Berner, Z.; Kramar, U.; Harting, M. More evidence that the Chicxulub impact predates the K/T mass extinction. *Meteoritics & Planetary Science* **2004**, *39*, 1127. [CrossRef]

³³ Keller, G.; Adatte, T.; Stinnesbeck, W.; Rebolledo-Vieyra, M.; Fucugauchi, J. U.; Kramar, U.; Stüben, D. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **2004a**, *101*, 3753. [CrossRef]

³⁴ Keller, G.; Adatte, T.; Berner, Z.; M. Harting, M.; Baum, G.; Prauss, M.; Tantawy, A.; Stueben, D. Chicxulub impact predates K-T boundary: new evidence from Brazos, Texas. *Earth and Planetary Science Letters* **2007**, *255*, 339. [CrossRef]

³⁵ Keller, G.; Adatte, T.; Juez, A. P.; Lopez-Oliva, J. G. New evidence concerning the age and biotic effects of the Chicxulub impact in NE Mexico. *Journal of Geological Society* **2009**, *166*, 393. [CrossRef].

³⁶ McLean, D. Deccan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous Marine Extinctions. *Cretaceous Research* **1985**, *6*, 235. [CrossRef]

³⁷ Courtillot, V.; Besse, J.; Vandamme, D.; Montigny, R.; Jaeger, J. J.; Cappetta, H. Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary? *Earth and Planetary Science Letters* **1986**, *80*, 361. [CrossRef].

³⁸ Courtillot, V.; Féraud, G.; Maluski, H.; Vandamme, D.; Moreau, M. G.; Besse, J. Deccan flood basalts and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **1988**, *333*, 843. [CrossRef].

³⁹ Duncan, R. A.; Pyle, D. G. Rapid eruption of the Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **1988**, *333*, 841. [CrossRef]

⁴⁰ Gertsch, B.; Keller, G.; Adatte, T.; Garg, R.; Prasad, V.; Berner, Z.; Fleitmann, D. Environmental effects of Deccan volcanism across the Cretaceous-Tertiary transition in Meghalaya, India. *Earth and Planetary Science Letters* **2011**, *310*, 272. [CrossRef]

⁴¹ Keller, G.; Adatte, T.; Bajpai, S.; Mohabey, D. M.; Widdowson, M.; Khosla, A.; Sharma, R.; Khosla, S. C. Gertsch, B, Fleitmann, D. K-T transition in Deccan Traps of central India marks major marine seaway across India. *Earth and Planetary Science Letters* **2009a**, *282*, 10. [CrossRef]

⁴² Keller, G.; Bhowmick, P. K.; Upadhyay, H.; Dave, A.; Reddy, A. N.; Jaiprakash, B. C.; Adatt, T. Deccan volcanism linked to the Cretaceous-Tertiary boundary mass extinction: New evidence from ONGC wells in the Krishna-Godavari Basin. *Journal of the Geological Society of India* **2011**, *78*, 399. [CrossRef]

⁴³ Keller, G., Adatte, T., Gardin, S., Bartolini, A., Bajpai, S. Main Deccan volcanism phase ends near the K-T boundary: evidence from the Krishna-Godavari Basin, SE India. *Earth and Planet Science Letters* **2008**, *268*, 293. [CrossRef]

⁴⁴ Ward. 2009. Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3188. [CrossRef]

⁴⁵ Keller, 2014. Deccan volcanism, the Chicxulub impact, and the end-Cretaceous mass extinction: Coincidence? Cause and effect? *Geological Society of America* **2014**, 505. [CrossRef]

⁴⁶ Font, E.; Fabre, S.; Adatte, T.; Keller, G.; Veiga-Pires, C.; Ponte, J.; Mirão, J.; Khozyem, H.; Spangenberg, J. Atmospheric halogen and acid rains during the main phase of Deccan eruptions: Magnetic and mineral evidence. In KELLER, G.; KERR, A.C., eds.; *Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects*: Geological Society of America Special Paper 505, 2004, 353. [CrossRef]

⁴⁷ Robock, A. Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* **2000**, *38*, 191 [CrossRef]

⁴⁸ Kaminski, E.; Chenet, A.L.; Jaupart, C.; And Courtillot, V. Rise of volcanic plumes to the stratosphere aided by penetrative convection above large lava flows. *Earth and Planetary Science Letters* **2011**, *301*, 171. [CrossRef]

⁴⁹ Font, E.; Adatte, T.; Andrade, M.; Keller, G.; Bitchong, A.M.; Carvallo, C.; Ferreira, J.; Diogo, Z.; Mirão, J. Deccan volcanism induced high-stress environment during the Cretaceous-Paleogene transition at Zumaia,

- Spain: Evidence from magnetic, mineralogical and biostratigraphic records. *Earth and Planetary Science Letters* **2018**, *484*, 53. [CrossRef]
- ⁵⁰ Correia, J. M. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Lisboa, 2010. [Link]
- ⁵¹ Petersen, S. V.; Dutton, A.; Lohmann, K. C. End-Cretaceous extinction in Antarctica linked to both Deccan volcanism and meteorite impact via climate change. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12079. [CrossRef]
- ⁵² Richards, M. A.; Alvarez, W.; Self, S.; Karlstrom, L.; Renne, P. R.; Manga, M.; Sprain, C. J.; Smit, J.; Vanderkluysen, L.; Gibson, S. A. Triggering of the largest Deccan eruptions by the Chicxulub impact. *Geological Society of America Bulletin* **2015**, *127*, 1507. [CrossRef]
- ⁵³ Renne, P. R.; Sprain, C. J.; Richards, M. A.; Self, S.; Vanderkluysen, L.; Pande, K. State shift in Deccan volcanism at the Cretaceous-Paleogene boundary, possibly induced by impact. *Science* **2015**, *350*, 76. [CrossRef]
- ⁵⁴ Jourdan, F.; Hodges, K.; Sell, B.; Schaltegger, U.; Wingate, M. T. D.; Evins, L. Z.; Söderlund, U.; Haines, P.W.; Phillips, D.; Blenkinsop, T. High-precision dating of the Kalkarindji large igneous province, Australia, and synchrony with the Early–Middle Cambrian (Stage 4–5) extinction. *Geology* **2014**, *42*, 543. [CrossRef]
- ⁵⁵ Charbonnier, G.; Morales, C.; Duchamp-Alphonse, S.; Westermann, S.; Adatte, T.; Föllmi, K. B. Mercury enrichment indicates volcanic triggering of Valanginian environmental change. *Nature - Scientific Reports* **2017**, *7*, 40808. [CrossRef]
- ⁵⁶ Bergquist, B. A. Mercury, volcanism, and mass extinctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **2017**, *114*, 8675. [CrossRef]
- ⁵⁷ Sepkoski Jr., J. J. Patterns of Phanerozoic Extinction: a Perspective from Global Data Bases. Em *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. WALLISER, O.H., eds.; Springer: Heidelberg, 1996. [CrossRef]
- ⁵⁸ Nascimento-Silva, M. V.; Sial, A. N.; Barbosa, J. A.; Ferreira, V. P.; Neumann, V. H.; Lacerda, L. D. Carbon isotopes, rare-earth elements and mercury geochemistry across the K–T transition of the Paraíba Basin, northeastern Brazil. *Geological Society* **2013**, *382*, 85. [CrossRef]
- ⁵⁹ Percival, L. M. E.; Ruhl, M.; Hesselbo, S. P.; Jenkyns, H. C.; Mather, T. A.; Whiteside, J. H. Mercury evidence for pulsed volcanism during the end-Triassic mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America - PNAS* **2017**, *428*, 267. [CrossRef]
- ⁶⁰ Jones, D. S.; Martini, A. M.; Fike D. A.; Kaiho, K. A volcanic trigger for the Late Ordovician mass extinction? Mercury data from south China and Laurentia. *Geology* **2017**, *45*, 631. [CrossRef]
- ⁶¹ Pyle, D. M.; Mather, T. A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 5115. [CrossRef]
- ⁶² Sítio da United Nations Environment Programme, UNEP (2013). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. Disponível em <<http://hdl.handle.net/20.500.11822/7984>>. Acesso em 24 novembro 2017.
- ⁶³ Sial, A. N.; Lacerda, L. D.; Ferreira, V. P.; Frei, R.; Marquillas, R. A.; Barbosa, J. A.; Gaucher, C.; Windmöller, C. C.; Pereira, N. S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: The Cretaceous-Paleogene transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2013**, *387*, 153. [CrossRef]
- ⁶⁴ Varekamp, J. C.; Buseck, P. R. Mercury emissions from Mount St Helens during September 1980. *Nature* **1981**, *293*, 555. [CrossRef]
- ⁶⁵ Grasby, S. E.; Beauchamp, B.; Bond, D. P. G.; Wignall, P.; Talavera, C.; Galloway, J. M.; Piepjohn, K.; Reinhardt, L.; Blomeier, D. Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction. *Geological Society of America Bulletin* **2015**, *127*, 1331. [CrossRef]
- ⁶⁶ Driscoll, C. T.; Mason, R. P.; Chan, H. M.; Jacob, D. J.; Pirrone, N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects.

Environmental Science & Technology **2013**, *47*, 4967. [CrossRef]

⁶⁷ Chatterjee, S., Guven, N.; Yoshinobu, A.; Donofrio, R. The Shiva crater: implications for Deccan volcanism, India-Seychelles rifting, dinosaur extinction, and petroleum entrapment at the KT boundary. *GSA Abstracts with Programs* **2003**, *35*, 168. [Link]

⁶⁸ Kaaden, K. E. V.; McCubbin, F. M. The origin of boninites on Mercury: An experimental study of the northern volcanic plains lavas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2016**, *173*, 246. [CrossRef]

⁶⁹ Nriagu, J.; Becker, C. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *The Science of the Total Environment* **2003**, *304*, 3. [CrossRef]

⁷⁰ Lin, C.-J.; Pehkonen, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment* **1999**, *33*, 2067. [CrossRef]

⁷¹ Grasby, S. E.; Beauchamp, B.; Bond, D. P. G.; Wignall, P.; Talavera, C.; Galloway, J. M.; Piepjohn, K.; Reinhardt, L.; Blomeier, D. Progressive environmental deterioration in northwestern Pangea leading to the latest Permian extinction. *Geological Society of America Bulletin* **2015**, *127*, 1331. [CrossRef]

⁷² Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G. B.; Streets, D. G.; Telmer, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 5951. [CrossRef]

⁷³ Bergquist, B. A.; Blum, J. D. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318*, 417. [CrossRef]

⁷⁴ Bergquist, B. A.; Blum, J. D. The Odds and Evens of Mercury Isotopes: Applications of Mass-Dependent and Mass-Independent Isotope Fractionation, *Elements* **2009**, *5*, 353. [CrossRef].

⁷⁵ Jackson, T. A.; Muir, D. C.; Vincent, W. F. Historical variations in the stable isotope composition of mercury in Arctic lake sediments. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 2813. [CrossRef].

⁷⁶ Gehrke, G. E.; Blum, J. D.; Meyers, P. A. The geochemical behaviour and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. *Geochimica Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, 1651. [CrossRef]

⁷⁷ Gratz, L. E., Keeler, G. J., Blum, J. D., Sherman, L. S. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 7764. [CrossRef].

⁷⁸ Sonke, J. E., Schaefer, J., Chmeleff, J., Audry, S., Blanc, G., Dupré, B. Sedimentary mercury stable isotope records of atmospheric and riverine pollution from two major European heavy metal refineries. *Chemical Geology* **2010**, *279*, 90. [CrossRef]

⁷⁹ Liu, J.; Feng, X.; Yin, R.; Zhu, W.; Li, Z. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China. *Chemical Geology* **2011**, *287*, 81. [CrossRef]

⁸⁰ Donovan, P. M., Blum, J. D., Yee, D., Gehrke, G. E., Singer, M. B., 2013. An isotopic record of mercury in San Francisco Bay sediment. *Chemical Geology* **2013**, *87*, 349. [CrossRef]

⁸¹ Grasby, S. E.; Beauchamp, B.; Bond, D. P. G.; Wignall, P. B.; Sanei, H. Mercury anomalies associated with three extinction events (Capitanian Crisis, Latest Permian Extinction and the Smithian/Spathian Extinction) in NW Pangea. *Geological Magazine* **2016**, *153*, 285. [CrossRef]

⁸² Grasby, S. E.; Shen, W.; Yin, R.; Gleason, J. D.; Blum, J. D.; Leepak, R. F.; Hurley, J. P. Beauchamp, B. Isotopic signatures of mercury contamination in last Permian oceans. *Geology* **2017**, *45*, 55. [CrossRef]