

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS HIDROTERMAIS E SUAS
FONTES EM BACIAS SEDIMENTARES COM POTENCIAL
PETROLÍFERO: APLICAÇÃO INOVADORA DE ANÁLISES
ISOTÓPICAS NA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS**

Ezequiel José Estremina Carneiro Brandão Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari
Co-orientador: Prof. Dr. António Manuel Nunes Mateus

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

Versão corrigida

São Paulo

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Ferreira, Ezequiel José Estremina Carneiro Brandão
Caracterização de fluidos hidrotermais e suas
fontes em bacias sedimentares com potencial
petrolífero: aplicação inovadora de análises
isotópicas na exploração de petróleo e gás. - São
Paulo, 2017.

247 p. : il + anexos

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Tassinari, Colombo Celso Gaeta

Co-orient.: Mateus, António Manuel Nunes

1. Fluidos hidrotermais 2. Hidrocarbonetos 3.
Bacias sedimentares 4. Geoquímica 5. Isótopos
radiogênicos I. Título

Ao meu avô José, que não sabia ler nem escrever

Secondo me ce la facciamo.

Marina Bruno, algures em Outubro de 2012.

*O que faz andar a estrada? É o sonho.
Enquanto a gente sonhar a estrada permanecerá viva.
É para isso que servem os caminhos,
para nos fazerem parentes do futuro.*

Fala de Tuahir

Terra Sonâmbula, Mia Couto

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar expresso os mais sinceros agradecimentos aos meus orientadores, Professor Colombo Tassinari e Professor António Mateus. A eles devo-lhes imenso: a oportunidade de ter iniciado o meu percurso de doutoramento no Instituto de Geociências Universidade de São Paulo, as condições logísticas e financeiras que permitiram o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, os seus inúmeros ensinamentos e, mais que tudo, o apoio incondicional e busca de soluções em todos os momentos, bons e menos bons (e foram alguns) pelos quais passei, nem sempre retribuídos da melhor maneira pela minha parte.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro, em períodos distintos, através de uma bolsa de doutoramento.

Um agradecimento a toda a equipa do CPGeo, em particular à Izabel, Giselle, Rodrigo, Lilliane e Vasco, aqueles com quem mais convivi no dia-a-dia nos laboratórios, por toda a paciência e os ensinamentos que me foram passando ao longo destes últimos anos. Aprendi muito convosco. Ao Márcio agradeço todo o profissionalismo e eficiência com que sempre lidou com as questões burocráticas que foram surgindo durante o processo de aquisição de equipamento, entre outros. A todos vocês o meu muito obrigado!

À Professora Ana Azerêdo e ao Professor Luís Duarte agradeço o auxílio na amostragem realizada na Bacia Lusitânica e a total disponibilidade para esclarecer as dúvidas que foram surgindo.

Um obrigado ao Professor João Graciano Mendonça Filho e sua equipe pela possibilidade de realizar as determinações de carbono orgânico total no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO-UFRJ).

Ao Professor Dave Selby, da Universidade de Durham, o meu agradecimento por me ter recebido e iniciado nas artes do sistema Re-Os.

Um obrigado à Professora Marly Babinski por estar sempre disponível para esclarecer dúvidas pontuais que foram surgindo no decorrer dos trabalhos analíticos.

À Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis, na pessoa do Dr. José Miguel Martins, pela disponibilização dos óleos da região de Torres Vedras.

Agradeço ao colega João Casação pela ajuda com a amostragem no Vale das Rosas e na praia de Paredes de Vitória.

À Lucy Sant'Anna agradeço a ajuda com as análises de difração de raios-X, obtenção de imagens por MEV e interpretação dos resultados.

Um agradecimento ao Alexan

A todo o pessoal do IGc-USP que, de uma forma ou de outra, contribuiu para este trabalho através da sua pronta disponibilidade para ajudar sempre que necessário.

À Andreia Beleque, Maurício Borba e Vicente Mandjate por serem a minha companhia mais constante no IGc-USP.

Um agradecimento muito especial à Silvana Macedo pela amizade e apoio incansável desde o meu primeiro dia em terras de Vera Cruz.

Ao Diego, Lina, Joan e Romina por serem/terem sido a minha família em São Paulo. Os caminhos separam-se; a amizade prossegue!

Ao João Machado e à Federica Emma por terem estado sempre presentes...especialmente quando eu não estava. Agradeço-vos do fundo do coração!

À minha mãe, pelo apoio incondicional em todos os momentos; por ser a voz da razão em muitos dos momentos de desatino. Ao meu irmão, porque é o meu irmão e isso é mais que suficiente.

À Marina...porque sim, ce l'abbiamo fatta!

RESUMO

A presente tese de doutoramento teve como objetivo principal o aperfeiçoamento de técnicas analíticas em geoquímica isotópica radiogénica, visando melhorar a compreensão da evolução de sistemas petrolíferos na Bacia do Paraná e na Bacia Lusitânica.

O trabalho experimental realizado permitiu o desenvolvimento de um procedimento analítico padrão a ser utilizado nos laboratórios do Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para digestão de rochas com potencial gerador de hidrocarbonetos, óleos e betumes.

As razões entre elementos de carácter imóvel e os dados isotópicos de Nd obtidos em folhelhos da Formação Irati no bordo leste da Bacia do Paraná (São Mateus do Sul, Arco de Ponta Grossa e Anhembi) indicam que a sua componente siliclástica é similar e independente do subdomínio da bacia, sugerindo o envolvimento de protólitos sedimentares comuns ou de composição semelhante e mais evoluída do que a da crosta continental superior. Os estudos de difração de raios-x e geoquímica multielementar mostram que os folhelhos do Membro Assistência do subdomínio de Anhembi se diferenciam dos demais folhelhos analisados pela presença de saponita na base da unidade e por fortes enriquecimentos autigénicos em Mg, Si, Na, U, Sr e V, os quais são atribuídos a modificações decorrentes da circulação de fluidos na bacia, a qual terá sido promovida pela existência de um sistema exalativo-hidrotermal neste setor na transição do Permo-Triássico.

A composição isotópica de Pb de óleos extraídos de calcários da Formação Irati na região centro-leste de São Paulo mostram compatibilidade com a composição isotópica dos folhelhos do Membro Assistência da mesma formação, sugerindo transferência da composição isotópica de Pb da rocha geradora para o óleo no momento da geração. Por sua vez, os óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia presentes na mesma região exibem composições isotópicas de Pb claramente distintas, caracterizando-se por valores de μ e razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais elevadas, indicando a incorporação de Pb de fontes mais antigas na sua composição. Estas diferenças são também globalmente verificadas ao nível dos isótopos de Sr e Nd, os quais apresentam razões atuais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito mais radiogénicas e de ϵNd muito mais baixos nos óleos da Formação Pirambóia do que nos da Formação Irati. Várias hipóteses são colocadas para explicar as diferenças observadas: i) a rocha geradora do óleo presente nos arenitos asfálticos da Formação

Pirambóia não é a Formação Irati; ii) os óleos foram gerados pelos folhelhos da Formação Irati mas lixiviaram Sr, Nd e Pb de fontes antigas durante o seu percurso de migração secundária até ao reservatório, tendo modificado drasticamente a sua assinatura geoquímica; iii) a geração dos óleos presentes na Formação Pirambóia está associado ao evento de natureza exalativo-hidrotermal de idade Permo-Triássica.

No que respeita aos dados isotópicos Re-Os, a razão inicial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (1.43 ± 0.06) dos folhelhos da Formação Irati a norte do Arco de Ponta Grossa indica predomínio de Os de origem continental, sugerindo que este setor da bacia estava sujeito a fortes condições de restrição que impediram a entrada no sistema de contributos significativos de Os com proveniência marinha (menos radiogênico). As razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dos óleos da Formação Irati e da Formação Pirambóia são sempre menos radiogênicas do que as dos folhelhos da Formação Irati (rocha-geradora) para as possíveis idades de geração (135 Ma e 252 Ma), sugerindo incorporação de Os não-radiogênico por interação com um fluido de natureza magmática ou com um fluido intrabacinal modificado por lixiviação de Os não-radiogênico dos basaltos da Formação Serra Geral ou das rochas alcalinas do Cretáceo Superior.

As razões entre elementos imóveis indicam que as unidades com potencial gerador de hidrocarbonetos do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Formação Água de Madeiros e Formação Vale das Fontes) apresentam protólitos sedimentares caracterizados por composições médias menos evoluídas do que a crosta continental superior, apontando para uma maior influência de aporte detrítico proveniente da Zona de Ossa Morena, contrariamente à deposição da Formação de Cabaços (Jurássico Superior), a qual mostra composições próximas ou mais evoluídas que a crosta continental superior, sugerindo uma maior influência de sedimentos provenientes da Zona Centro Ibérica. A análise de diversos indicadores de paleo-redox sugerem condições de oxigenação da coluna de água e/ou abaixo do interface água-sedimento fortemente variáveis durante a deposição dos níveis ricos em matéria orgânica da Formação Água de Madeiros e da Formação Vale das Fontes, oscilando entre condições subóxicas a fortemente euxínicas na primeira, e predominantemente anóxicas sulfídicas na segunda, localmente pontuadas por períodos subóxicos ou euxínicos. A análise da covariação entre os fatores de enriquecimento em Mo e U destes sedimentos revela a existência de um vigoroso mecanismo de *particulate shuttle* durante a sua deposição. Do ponto de vista da configuração da bacia, esta apresentaria condições mais próximas a bacias pouco restritas

atuais, como o Mar Báltico, do que com as zonas modernas de ressurgência de ambiente marinho aberto (e.g. margem do Peru) ou com bacias sujeitas a forte restrição como o Mar Negro. A deposição dos níveis ricos em matéria orgânica da Formação de Cabaços ocorreu sob condições predominantemente oxidantes a subóxicas.

As análises isotópicas Re-Os em óleos da Bacia Lusitânica indicam que o Cretáceo Superior configura a principal época de geração de hidrocarbonetos. O óleo do poço Benfeito-1 apresenta afinidade geoquímica com os restantes óleos da região de Torres Vedras, excluindo a possibilidade de geração a partir das unidades do Jurássico Inferior. As razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ das unidades do Jurássico Inferior mostram-se sempre mais radiogénicas, independentemente da idade de regressão, do que a razão obtida no óleo dos arenitos asfálticos da Praia de Paredes de Vitória. Esta situação exclui a possibilidade de os níveis analisados do Jurássico Inferior serem a rocha geradora deste óleo.

As análises isotópicas de Pb em piritas que seccionam a sequência sedimentar na região de São Pedro de Moel mostram o Pb presente nestas fases minerais derivou de reservatórios da crosta continental superior. Os dados obtidos indicam ainda que processos conducentes à incorporação de Pb nestas piritas terão sido idênticos, embora tenham ocorrido em épocas diferentes, apontando para fontes de fluidos semelhantes e interação fluido-rocha e/ou percursos de migração idênticos em três eventos de migração temporalmente distintos. Cada subgrupo de piritas apresenta idade de interceção na curva de Stacey-Kramers de 152Ma, 59Ma e 30Ma. As duas últimas idades poderão ter correspondido a dois eventos de migração/remobilização dos hidrocarbonetos gerados no Cretáceo Superior.

ABSTRACT

The main purpose of this PhD thesis was to refine the use of analytical techniques in radiogenic isotopic geochemistry to increase the knowledge on the evolution of petroleum systems in the Paraná Basin and the Lusitanian Basin.

A standard analytical procedure was established for the digestion of petroleum source rocks, oil, and bitumen at the Centre for Geochronological Research of the University of São Paulo.

Whole-rock geochemistry and Nd isotopic data obtained in shales of the Irati Formation show that the detrital component of the sediments is broadly similar and independent of the location within the basin, suggesting common sedimentary protoliths or of identical composition, more evolved than that of the upper continental crust.

Black shales from the Anhembi region are characterized by the presence of saponite at the base of the unit and strong authigenic enrichments in Mg, Si, Na, U, Sr and V attributed to hydrothermal fluid flow associated with an exhalative-hydrothermal system of Permian-Triassic age.

Pb isotopic composition of oils extracted from limestone beds of the Irati Formation display compatibility with that of black shales from the same formation. This suggests that the Pb isotopic composition is transferred quantitatively from the source rock to the oil during hydrocarbon generation. Oils extracted from the Pirambóia Formation tar sands display much different Pb isotopic compositions, with higher μ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ values, pointing to the involvement of a source with more ancient Pb composition. Higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\epsilon\text{Nd}(0)$ values for the tar sand oils than the limestone oils are broadly compatible with the Pb isotopic results. Differences in the isotopic composition may be explained by: i) a different source rock for the tar sand oils; ii) leaching of Sr, Nd and Pb from old continental sources during migration from the black shales to the Pirambóia Formation sandstone reservoir; or iii) generation of the tar sands oils in association with the Permo-Triassic hydrothermal activity.

Initial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{278\text{Ma}}$ value (1.43 ± 0.06) of Irati Formation black shales collected in the north of the Ponta Gross Arch show a predominance of continental Os in the basin water, indicative of a high degree of water mass restriction in this sector of the basin that did not allow the incursion of marine derived Os. Irati limestone oils and Pirambóia tar sand oils display $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values at time of oil generation (135Ma and/or 252Ma) that are much lower than the values predicted for the Irati source rock, suggesting the

assimilation of non-radiogenic Os by interaction with either a magmatic fluid or a modified intrabasinal fluid modified by leaching of non-radiogenic Os from the Serra Geral Formation diabases or Cretaceous alkaline rocks.

Whole-rock geochemistry data show that the detrital component of Lower Jurassic source rocks of the Lusitanian Basin (Água de Madeiros and Vale das Fontes formation) has a less evolved composition than the upper continental crust, suggestive of a greater influence from the Ossa Morena Zone as a source of sediments than during the deposition of the Cabaços Formation source rocks (Upper Jurassic) which display compositions closer to or more evolved than the upper continental crust, pointing to a greater influence from the Central Iberian Zone. Multiple paleo-redox proxies show that the Lower Jurassic source rocks were deposited under highly variable redox conditions, ranging from suboxic to strongly euxinic for the Água de Madeiros Formation and predominantly anoxic sulphidic for the Vale das Fontes Formation, locally punctuated by suboxic or euxinic conditions. Mo EF – U EF covariation indicates the presence of a strong particulate shuttle mechanism active during the deposition of the Lower Jurassic units. The Lusitanian Basin configuration during the Lower Jurassic must have been closer to the present-day Baltic Sea than to the modern open-marine coastal upwelling settings (e.g. Peru margin) or the strongly restricted Black Sea. Deposition of the Cabaços source rocks occurred mainly under oxic to suboxic conditions.

Re-Os geochronology of Lusitanian Basin oils indicate the Upper Cretaceous as the main period of hydrocarbon generation. Benfeito-1 oil displays great geochemical affinity with other oils from the Torres Vedras region, excluding the Lower Jurassic as source rock for this particular oil. Calculated $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values for the Lower Jurassic source rocks are always much more radiogenic than the Paredes de Vitória tar sand oil at any given age, indicating that the former are not a suitable source for the latter.

Pb isotopic composition of fracture filling pyrites from the São Pedro the Moel section indicate precipitation from different fluids, showing that each pyrite subset documents a different fluid migration event. Stacey-Kramers interception ages of 152Ma, 59Ma and 30Ma for each of the pyrites subset shows that the latter two could correspond to potential hydrocarbon migration/redistribution ages in the Lusitanian Basin.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Relevância do tema	3
1.2. Objetivos	6
2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	11
2.1. Bacia do Paraná	11
2.1.1. Características gerais	11
2.1.2. Sistema Petrolífero Irati – Rio Bonito – Pirambóia.....	17
2.2. Bacia Lusitânica.....	23
2.2.1. Características gerais	23
2.2.2. Unidades jurássicas com potencial gerador de hidrocarbonetos	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Amostragem.....	39
3.1.1. Bacia do Paraná	39
3.1.2. Bacia Lusitânica	51
3.2. Determinação de Carbono Orgânico Total	60
3.3. Geoquímica Multi-elementar de Rocha Total	61
3.4. Difração de Raios-X	62
3.5. Geoquímica de Isótopos Radiogênicos	64
3.5.1. Preparação das amostras para análises isotópicas	64
3.5.2. Análises isotópicas de Rb-Sr, Sm-Nd e Pb-Pb	67
3.5.3. Procedimento analítico padrão para digestão ácida de óleo cru e betumes.....	75
3.5.4. Análises isotópicas de Re-Os em óleo e folhelho negro	83
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1. Isótopos de Pb, Sr, Nd e Os na caracterização dos processos de geração e migração de óleo e fluidos hidrotermais na Bacia do Paraná	89
4.1.1. Resultados.....	89
4.1.2. Discussão	105
4.2. Proveniência e condições paleo-redox de níveis ricos em matéria orgânica do Jurássico Inferior e Superior da Bacia Lusitânica: inferências de geoquímica multi-elementar.....	141
4.2.1: Modo de apresentação dos dados	144
4.2.2: Resultados	145
4.2.3: Discussão.....	171

4.3. Isótopos de Os e Pb na caracterização dos processos de geração e migração de óleo e fluidos hidrotermais da Bacia Lusitânica	205
4.3.1. Resultados.....	205
4.3.2. Discussão	209
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	223
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	231

1. INTRODUÇÃO

Figura 1.1: Demanda mundial de energia primária por fonte de energia entre 1990 e 2040. De acordo com o cenário central traçado no relatório “World Energy Outlook 2015”, da AIE. 4

Figura 1.2: Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2013 e previsão para 2040. De acordo com o cenário central traçado no relatório “World Energy Outlook 2015”, da AIE. 4

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

Figura 2.1: Localização da Bacia do Paraná no contexto do continente sul-americano e mapa geológico simplificado. Extraído de (Milani et al 2007b). 12

Figura 2.2: A) Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná. B) Diagrama em roseta evidenciando as principais direções dos lineamentos da bacia (retirado de Zalán et al., 1990). 13

Figura 2.3: Coluna litoestratigráfica da Bacia do Paraná com indicação dos principais eventos tectônicos e magmáticos. Extraído de Milani et al (2007) 16

Figura 2.4: Migração secundária de óleo da Formação Irati (gerador) para Formação Pirambóia (reservatório) na exsudação de Anhembi, Estado de São Paulo (Modificado de Thomaz Filho et al., 2008). 21

Figura 2.5: A) Localização da Bacia Lusitânica no contexto das bacias sedimentares mesozóicas da Margem Ocidental Ibérica. HB – Horst das Berlengas; ZCI: Zona Centro Ibérica; ZOM: Zona de Ossa Morena; ZSP: Zona Sul Portuguesa. B) Mapa geológico simplificado da Bacia Lusitânica destacando a distribuição dos sedimentos de idade Jurássica e a localização das seções estudadas. Modificado de Duarte et al. 2012, Villaseca et al. 2014), e ENMC (2016). 24

Figura 2.6: Coluna litoestratigráfica simplificada da Bacia Lusitânica, com indicação dos principais eventos evolutivos, incluindo magmáticos. Modificado a partir de Mata et al. 2015; Pimentel & Pena dos Reis 2016. 28

Figura 2.7: Localização das principais falhas (a) e diapiros (b) da Bacia Lusitânica (fonte: Kullberg et al. 2013). 29

Figura 2.8: Coluna litoestratigráfica simplificada para o intervalo Triássico Superior – Jurássico Superior. As caixas assinalam os intervalos estudados. Modificado de Azerêdo et al. (2002). 31

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (modificado de (Sant’Anna et al. 2006) com indicação da localização dos poços amostrados. 40

Figura 3.2: Coluna litoestratigráfica simplificada da Fm Irati intersetada nos poços FP-07-PR, FP-11-PR e indicação dos pontos amostrados (adaptado de Aboarrage and Lopes 1986). Dados de Ro* e S2 do poçoFP-12-SP retirados de Seifert 2013). 42

Figura 3.3: A, B e C) Vista geral do afloramento em três setores, de norte (A) para sul (C), evidenciando as alternâncias rítmicas de rochas carbonáticas e folhelhos e a presença das duas soleiras de diabásio. Note-se a forte diminuição de possança da soleira 1 de norte para sul. D) Exsudação de óleo no domínio carbonático ao longo de uma rede subortogonal de fraturas. E) Detalhe da soleira 2 exibindo rede de fraturas milimétricas colmatadas por carbonatos. F) Detalhe de calcilutito negro do domínio carbonático (base da figura D) evidenciando forte impregnação de óleo ao longo dos planos de laminação e fraturas subverticais que o seccionam. Realce para a presença e lentículas subcentimétricas compostas por fases silicatadas e carbonato grosso. G) Amostra de calcário fortemente recristalizado coletada a muro da soleira 1 (localização na figura B) com fraturas tardias preenchidas por pirita (setas) e apresentando nódulos e concreções constituídos por carbonato grosso e/ou fases silicáticas. H) Detalhe da foto anterior após corte da amostra exibindo exsudação de óleo ao longo de fraturas discretas. I) Amostra de diabásio da soleira 1 apresentando pirita e carbonato em fratura. J) Amostra de diabásio da soleira 2 exibindo óleo, carbonato e pirita em fratura. K e L) Fraturas subverticais em calcilutitos negros recristalizados do domínio carbonático exibindo preenchimentos rítmicos de carbonatos em cujos interstícios existe abundante óleo. ... 45

Figura 3.4: Vista geral das alternâncias entre níveis carbonáticos e folhelhos do Mb Assistência da Fm Irati nos afloramentos das pedreiras de João Vieira (A) e Bernardino (B). 46

Figura 3.5: A) Detalhe do afloramento da pedreira de João Vieira destacando a presença de óleo em fraturas irregulares nos níveis carbonáticos dispostas ortogonalmente aos de folhelhos. B) Óleo em porosidade vugular (pedreira de João Vieira). C) Óleo em fratura e porosidade vugular (pedreira de Bernardino). 47

Figura 3.6: A) Arenito fino da Fm Pirambóia com impregnação maciça de óleo na base da corta da Fazenda Betumita; B) Transição entre domínio de impregnação maciça de óleo em arenito fino para um outro de caráter listrado, caracterizado por alternâncias entre níveis de arenito fino impregnado por óleo e níveis de arenito siltoso estéril (Fazenda Betumita). C) Arenito fino com impregnação maciça de óleo a topo de nível de arenito siltoso estéril (Morro do Bofete). D) Pormenor do nível de arenito fino com impregnação maciça de óleo (Morro do Bofete). 48

Figura 3.7: Mapa com localização dos afloramentos visitados no centro-leste de São Paulo para coleta de exemplares de carbonatos, pirita e óleo (indicados a vermelho). Adaptado de Google Earth (2016). 49

Figura 3.8: A) Visão geral do nível de folhelho negro mais espesso do Mb Polvoeira na seção de São Pedro de Moel (Praia da Pedra do Ouro); B) Folhelhos negros e margas laminadas no topo do Mb Polvoeira (Praia de Água de Madeiros, São Pedro de Moel); C) Fraturas escalonadas colmatadas por carbonato grosso na base do Mb Polvoeira (Praia

da Pedra do Ouro); D) Sistema conjugado de fraturas escalonadas colmatadas por pirita na base do Mb Polvoeira (Praia da Pedra do Ouro). E) Visão geral do corte da VF Vale das Fontes na Praia do Portinho da Areia Norte (Peniche); F) Detalhe de nível de folhelho negro na base do Mb MCNB. Seta vermelha em A) indica a posição da escala. Caixa em E) indica a localização da figura F. 53

Figura 3.9: Coluna litoestratigráfica das formações Água de Madeiros e Vale das Fontes em São Pedro de Moel (A) e Peniche (B), com indicações dos níveis amostrados em cada unidade. Modificado de Duarte et al. (2010, 2012) e Silva et al. 2011)..... 54

Figura 3.10: Coluna litoestratigráfica da transição Jurássico Médio – Oxfordiano nas seções de Cabo Mondego, Pedrógão e Vale de Ventos, com indicação dos níveis amostrados da Fm de Cabaços (Oxfordiano). Modificado de Azerêdo et al. (2002) e Silva et al. (2014)..... 55

Figura 3.11: A, B e C) Detalhe dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços amostrados na seção de Pedrógão (A – argilito negro, B – argilito cinzento-escuro, C – calcário-margoso com fragmentos linhitosos. D) Pormenor do nível de marga negra linhitosa de Fm de Cabaços amostrado no Cabo Mondego. E) Afloramento constituído por calcilutitos da Fm de Cabaços no Vale das Rosas. F) Detalhe da amostra de calcilutito colhida no Vale das Rosas. Realce para a presença de óleo ao longo dos planos de laminação e em fratura subvertical em associação a calcita..... 56

Figura 3.12: Localização dos pontos de amostragem de hidrocarbonetos (a vermelho): óleo cru (região de Torres Vedras: Benfeito-1, Barro-1, Aldeia 1 a 9 e Fracares-1), arenito betuminoso (Paredes de Vitória) e pirobetume Cesaredas). Restantes pontos (a branco) assinalam os locais de coleta de amostras de rocha total (Cabo Mondego, Pedrógão, São Pedro de Moel, Peniche e Vale das Rosas) e pirita (São Pedro de Moel). Adaptado de Google Earth (2016). 58

Figura 3.13: A) Vista do afloramento visitado na Praia de Paredes de Vitoria. Discordância angular entre os calcários Cenomanianos da Fm Cacém, no topo dos quais se observa nível de brecha, resultante da deformação associada à ascensão do diapiro salino durante o Cretáceo Superior, e os arenitos grosseiros da Fm Grés Superior (Turoniano – Campaniano). B) Detalhe da impregnação de óleo no nível de brecha peridiapírica. C) Fraturas tardias, subverticais, colmatadas por óleo e calcita nos calcários da Fm Cacém. D) Bloco caído de arenito da Fm Grés Superior denotando forte impregnação em óleo. E) Arenitos betuminosos amostrados da Fm Figueira da Foz, os quais afloram na zona mais proximal ao diapiro da Fm Dagorda (localizado à esquerda dos arenitos na foto). F) Pirobetume marcando superfícies estilolíticas em calcário biooolítico do Gp Candeeiros (Cesaredas). 59

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.1: Difractogramas de raios-X de rocha total de folhelhos (FP07-T a FP12-B1) e dololutito (FP12-B2). Legenda: Alb – albita, Cal – calcita, Dol – dolomita, Ilt – ilita, Py – pirita, Qz – quartzo, Sap – saponita..... 93

Figura 4.2: Difratoograma de raios-X da fração argila (<2µm) dos folhelhos da amostra compósita FP-07-B (intervalo inferior da Fm Irati no subdomínio de São Mateus do Sul), considerados representativos dos folhelhos da Fm Irati nos subdomínios da bacia estudados (com exceção do intervalo basal do subdomínio de São Paulo, representados na figura 5.5). N: argila seca ao natural; A: argila calcinada a 500°C; E: argila solvatada com etilenoglicol (EG); NAE: argila calcinada a 500°C e posteriormente saturada com EG; CsCl: argila saturada com cloreto de cézio e solvatada com glicerol. Legenda das fases minerais: ver figura 4.1.....	94
Figura 4.3: Difratoogramas de raios-X da fração argila (<2µm) de folhelho da amostra FP-12-B1 (intervalo inferior da Fm Irati no subdomínio de São Paulo). Legenda: ver figuras 4.1 e 4.2.	94
Figura 4.4: Diagrama $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostrando as composições atuais dos folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12), bem como a composição da água do mar no Permiano.	99
Figura 4.13: A) Diagrama binário mostrando a composição atual de ϵNd versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de óleo analisadas relativamente à composição de folhelhos negros do Mb Assistência da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12). Dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos calcários da Fm Irati fornecidos pelo orientador do candidato. B) Diagrama binário evidenciando a separação dos dois grupos de óleos analisados com base nos valores de μ e de $\epsilon\text{Nd}(0)$, sugerindo fonte(s) mais antiga(s) para os óleos da Fm Pirambóia do que para aqueles presentes na Fm Irati. Legenda: ver figuras 4.4 e 4.9.	119
Figura 4.14: Regressão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) e ϵNd (B) obtidos nos óleos extraídos da Fm Irati e da Fm Pirambóia para as idades de 135 Ma e 252 Ma e comparação com os valores obtidos para os folhelhos da Fm Irati no subdomínio de Anhembi.	121
Figura 4.15: Fatores de enriquecimento (EF) vs Average Shale (Wedepohl, 1971) em elementos maiores de folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12).	124
Figura 4.16: Fatores de enriquecimento (EF) vs Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos traço selecionados de folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12).	125
Figura 4.17: Diagrama binário mostrando a projeção (A – página anterior) das razões Th/Sc vs Nb/Sc e (B) do parâmetro $\epsilon\text{Nd}(278\text{Ma})$ vs a razão Th/Sc para folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12). Ambos os diagramas salientam o caráter relativamente homogêneo da composição da componente detrítica dos sedimentos sugerindo protólitos de natureza comum. Composições médias do basalto, andesito e granito retiradas de (Condie 1993). CCS: Crosta Continental Superior (Rudnick & Gao 2014); PAAS: Post Archean Average Shale (Taylor & McLennan 1985). Figura B adaptada de (McLennan et al. 1993).....	128

Figura 4.18: Projeção das amostras estudadas no sistema $5*Al_2O_3 - SiO_2 - 2*MgO$ evidenciando o trend de enriquecimento em MgO e SiO₂ dos folhelhos da Fm Irati no subdomínio de Anhembi (FP-12), os quais são mais expressivos nos folhelhos da base da unidade (FP-12-B). Composições das fases minerais presentes no diagrama retiradas de (Anthony 1990) 129

Figura 4.19: (A) - Imagem com sinal de elétrons retroespalhados (BSE - back-scattered image) mostrando a laminação do folhelho e lentes de sílica alinhadas com essa estrutura nos folhelhos de topo do Mb Assistência no subdomínio de ANH; (B) - Imagem de elétrons retroespalhados (SEI) mostrando sílica autigênica associada a pirita (Py). (C) - Imagem de SEI mostrando crescimento de sílica sobre a matriz argilosa (aqui interpretada como detrítica) e cristais de pirita, sugerindo que a precipitação de sílica é posterior à da pirita. (D) - Detalhe (imagem SEI) das placas de argila da matriz. Note-se o arredondamento dessas placas, o que sugere origem detrítica. Caixas marcam posição das imagens seguintes. 130

Figura 4.20: (A) - Imagem SEI mostrando a orientação da matriz argilosa do folhelho da base do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio de Anhembi (FP12-B). (B) - Detalhe das placas de argila que formam a matriz do folhelho. Atente-se aos bordos ondulados e delicados sugerindo origem autigênica uma vez que estes pormenores seriam facilmente destruídos durante o transporte. (C) - Imagem geral da saponita e cristais de dolomita, ambos com granulação fina. Caixa marca posição da imagem seguinte. (D) - Detalhe da saponita crescendo sobre cristal de dolomita, mostrando que a argila teve crescimento posterior ao carbonato. 131

Figura 4.21: Diagramas binários de concentrações normalizadas colocando em evidência a relação existente entre a diminuição da razão Rb/Sr e o enriquecimento em Mg (A) e SiO₂ (B), bem como entre este último e o enriquecimento autigênico em U (C). Legenda: ver figura 4.14. 133

Figura 4.22: Diagrama isocrônico $^{187}Re/^{188}Os$ vs $^{187}Os/^{188}Os$ para as amostras de folhelho da Fm Irati, óleos extraídos de calcários da mesma formação e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia..... 135

Figura 4.23: Diagrama $^{187}Os/^{188}Os$ (atual) vs ^{192}Os para as amostras de óleo extraídos de calcários da Fm Irati e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia. 137

Figura 4.24: Diagrama $^{187}Os/^{188}Os$ (85 Ma) vs ^{192}Os para as amostras de óleo extraídos de calcários da Fm Irati e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia, comparando com amostras de diabásio da Fm Serra Geral (Rocha-Júnior et al., 2012; Prof. Ciro Correia - dados não publicados) e rochas alcalinas do Cretáceo Superior (Carlson et al. 1996; Araujo et al. 2001). As linhas a tracejado marcam, a título de referência, a composição $^{187}Os/^{188}Os$ das rochas geradoras há 85Ma. 137

Figura 4.25: Diagrama ternário mostrando a proporção relativa dos componentes geoquímicos principais das amostras da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) no sistema $Al_2O_3 \cdot 5 - SiO_2 - CaO \cdot 2$. Composição do Average Shale (Wedepohl, 1971), Post-Archean Average Shale

(PAAS; Taylor and McLennan 1985), Crosta Continental Superior (UCC; Rudnick and Gao 2014), feldspato, montmorilonita, illita e caulinita são apresentadas como referência. 148

Figura 4.26: A a H) Diagramas binários de variação entre elementos maiores em amostras da Fm Água de Madeiros, da Fm Vale das Fontes e da Fm de Cabaços da Bacia Lusitânica. As linhas a tracejado nesta figura e nas figuras subsequentes refletem a composição (i.e. a razão Elemento/Al) dos três padrões de referência aqui tomados como representativos da composição detrítica dos sedimentos estudados [Average Shale (AS: Wedepohl, 1971, 1991); Post Archean Average Shale (PAAS: Taylor and McLennan 1985) e Crosta Continental Superior (UCC: Rudnick and Gao 2014)]. Por uma questão de clareza estas linhas não são apresentadas nas figuras A, B e D..... 151

Figura 4.27: A a F) Diagramas binários revelando o caráter predominantemente detrítico e imóvel do Sc, Th, Nb e Zr. Diferenças entre o declive definido pelo alinhamento das amostras estudadas e o dos padrões de referência denuncia a existência de ligeiras diferenças entre a composição da componente detrítica dos primeiros relativamente aos últimos. Legenda: ver Fig. 4.26..... 153

Figura 4.28: A a N) Diagramas binários entre elementos traço e Al₂O₃. O afastamento acima das linhas de regressão definidas pelos padrões de referência da fração detrítica é tomado como a fração autigênica dos elementos traços. A projeção abaixo das linhas de referência representa empobrecimento relativamente aos padrões de referência (e.g. Ba), considerando-se que o elemento traço em questão tem a sua concentração exclusivamente controlada pela fração detrítica do sedimento. Legenda: ver Fig. 4.26. Continua na página seguinte..... 158

Figura 4.29: Fatores de enriquecimento(EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971, 1991) de COT, S, P, Fe, Mn e elementos da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Dados de sedimentos modernos ricos em matéria orgânica retirados de Brumsack (2006), exceto para a Bacia de Cariaco (dados de Piper and Dean 2002, com exceção do U retirado de Calvert and Pedersen, 1993). Faixa cinzento-claro destaca enriquecimento/empobrecimento 2x superior/inferior ao Average Shale. Legenda das amostras estudadas: ver Fig. 5.2.2. 1 – EF não projetados para as amostras AM_P1,AM_SPM1.1, 1.4, 2.1, 2.2 e 2.5, VF_P4 e 7 e para todas as amostras da Fm de Cabaços (valores de concentração em Cd abaixo do limite de detecção: 0.5 ppm); 2 - EF não projetados para as amostras AM_P1, PED2, PED3, CM1 e CM2 (valores de concentração em Mo abaixo do limite de detecção; 2 ppm); 3 - EF não projetados para as amostras AM_SPM2.5 e PED3 (valores de concentração em Pb abaixo do limite de detecção (5 ppm). 160

Figura 4.30: Diagramas binários entre ΣREE e K₂O, Nb, Y, Ca e P sugerindo o controle do conteúdo em elementos de terras raras por diversas fases minerais. Amostra AM_SPM1.1 excluída da regressão linear no diagrama A. Legenda: ver Fig. 4.26. ... 162

Figura 4.31: A, B e C) Padrões de REE normalizados ao PAAS (Taylor and McLennan, 1985) das amostras da Fm AM, Fm VF e Fm Cab, respectivamente; D) Ce/Ce* vs Pr/Pr*. I: ausência de anomalia de Ce; IIa: anomalia negativa de La provoca induz aparente anomalia positiva de Ce; IIb: anomalia positiva de La provoca induz aparente anomalia negativa de Ce; IIIa: verdadeira anomalia positiva de Ce; IIIb: verdadeira anomalia negativa de Ce. E) Padrões de REE normalizados ao PAAS de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn marinhos hidrogeológicos, diagenéticos, mistos e de materiais de referência (Bau et al. 2014), bem como de matéria orgânica (Freslon et al. 2014). F) Padrões de REE normalizados ao PAAS de água de rio e água do mar (Freslon et al. 2014). 163

Figura 4.32: Diagramas binários Th/Sc vs Nb/Sc (A), Th/Sc vs Al/(Sc*1000) (B), Nb/Sc vs Al/(Sc*1000) (C) e Nb/Sc vs Ti/(Nb*100) (D) mostrando separação geral entre as unidades estudadas atribuída à adição em proporções variáveis de um componente de natureza ferro-magnésiana a um outro, predominante, de composição quartzo-feldspática semelhante à da UCC/AS/PAAS. Legenda: ver Fig. 4.26..... 172

Figura 4.33: Diagrama ternário apresentando a projeção das amostras da Fm Água de Madeiros, da Fm Vale das Fontes e da Fm de Cabaço no sistema SiO₂ – Al₂O₃·5 – K₂O·10. Composição do Average Shale (Wedepohl, 1971), Post-Archean Average Shale (PAAS; Taylor and McLennan 1985), Crosta Continental Superior (UCC; Rudnick and Gao 2014), microclina/ortoclásio, sanidina, anortoclásio, albita, montmorilonita, illita muscovita e caulinita são apresentadas como referência. Legenda: ver Fig. 4.26. 174

Figura 4.34: Diagrama Th/Sc vs Nb/Sc apresentando uma compilação não-exaustiva de dados da literatura de potenciais fontes de sedimentos das amostras estudadas provenientes da Zona de Ossa Morena (ZOM) e da Zona Centro-Ibérica (ZCI) [ZOM: Pereira et al. (2006, 2007); Solá (2007); Chichorro et al. (2008); Moita et al. (2009); Henriques (2013); Lima et al. (2013). ZCI: Beestma (1995); Villaseca et al. (2014); Fuenlabrada et al. (2015)]. Por uma questão de clareza são apresentados campos correspondentes às amostras contidas no intervalo entre o 16^o-84^o percentil, com exceção dos dados dos maciços de Portalegre e Carrascal em que os campos correspondem à envolvente dos valores médios apresentados por Solá (2007). As duas possíveis linhas de mistura têm como extremos a composição da UCC [McLennan 2001: Th/Sc = 0.79; Nb/Sc = 0.88; Th = 10.7 ppm; Sc = 13.6 ppm; Nb = 12 ppm] e a mediana dos anfibolitos do Maciço de Évora (Pereira et al. (2007): Th/Sc = 0.013; Nb/Sc = 0,11; Th = 0.55 ppm; Sc = 42 ppm; Nb = 4.7 ppm) ou os gabros do Maciço de Carrascal da ZOM (Solá (2007): Th/Sc = 0.09; Nb/Sc = 0.34; Th = 2.3 ppm; Sc = 27 ppm; Nb = 9.3 ppm]. Legenda das amostras estudadas: ver Fig. 4.26. 175

Figura 4.35: Diagramas binários do sistema COT-S-Fe. A) COT/Al vs S/Al. Campos de condições marinhas normais e de condições de água doce a salobra limitadas em sulfato retirados de Berner (1982) e Berner and Raiswell (1984). B) COT/Al vs Fe/Al. Linha a tracejado representa o valor de Fe/Al (0.54) do Average Shale (Wedepohl, 1971). C) S/Al vs Fe/Al. Linha da estequiometria da pirita (S/Fe = 1.15) apresentada para referência. Legenda: ver Fig. 4.26. 183

Figura 4.36: Diagramas binários Co/Al vs Mn/Al (A) e Co/Al vs Fe/Al (B) das amostras de níveis ricos em matéria orgânica da Bacia Lusitânica. As linhas a tracejado materializam os valores mínimos e máximos destas razões nos padrões de referência considerados neste estudo como representativos da componente detrítica do sedimento (AS, PAAS e UCC). O posicionamento claro acima ou abaixo destas linhas indica, respectivamente, enriquecimento ou empobrecimento no elemento em questão relativamente aos padrões de referência.	188
Figura 4.37: Valores de concentração em Mo das amostras de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços da Bacia Lusitânica. Adaptado de (Lyons et al. 2009).	193
Figura 4.38: Diagramas binários mostrando a variação das concentrações normalizadas ao Al de Mo vs COT (A) e Mo vs S (B).	195
Figura 4.39: Diagrama de variação do Mo EF versus U EF em sedimentos marinhos modernos depositados em ambiente marinho aberto (A), bacias fracamente restritas (B) e bacias fortemente restritas (C). D) Esquema representativo simplificado dos padrões de variação do Mo EF versus U EF em sedimentos marinhos modernos.	199
Figura 4.40: Diagrama de variação do Mo EF versus U EF nos níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços. Losangos a azul correspondem a dados da Fm Vale das Fontes retirados de Silva and Duarte 2015). Linhas a tracejado para as amostras da Fm de Cabaços correspondem a valores máximos dos EF se considerados valores de concentração em Mo iguais a metade do limite de deteção.	200
Figura 4.41: Isócrona Re-Os para os 7 óleos analisados da Bacia Lusitânica. Elipses de erro 2σ	210
Figura 4.42: Isócrona Re-Os para os 6 óleos analisados da região de Torres Vedras (Bacia Lusitânica). Elipses de erro 2σ	212
Figura 4.43: Diagrama uranogênico (A) e toriogênico (B) do modelo da plumbotectônica de Zartman & Doe (1981) para amostras de pirita da Bacia Lusitânica.	216
Figura 4.44: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando o posicionamento das amostras de pirita PO77, G99e e GP81 em relação à curva do modelo de evolução do Pb de Stacey-Kramers (1975). Realce para a colinearidade das piritas com interceções na curva S-K na idade de 152Ma, 59Ma e 30Ma, respectivamente.	218

ÍNDICE DE TABELAS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.1: Resultados isotópicos de Pb em amostras de teste de digestão de óleo cru e pirobetume.....	70
Tabela 3.2: Resultados isotópicos de Rb-Sr (A), Sm-Nd (B) e Pb (C) em amostras de óleo da região de Torres Vedras da Bacia Lusitânica	74

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.1: Valores de carbono orgânico total e enxofre total para as amostras estudadas. São Mateus do Sul - FP-07-T: Mb Assistência, FP-07-B: Mb Taquaral; Arco de Ponta Grossa – FP-11-T: Mb Assistência, FP-11-B: Mb Taquaral. Anhembi – FP-12-T: topo Mb Assistência, FP-12-B: base do Mb Assistência.....	90
Tabela 4.2: Composição mineralógica dos folhelhos. As colunas destacadas em cinza assinalam folhelhos com composição mineralógica similar. Legenda: Qz* – quartzo ou qualquer outra forma de sílica, Ab – albita, Sap – saponita, Chl – clorita, I/S – interestratificado ilita-esmectita, Ilt – ilita, Cal – calcita, Dol – dolomita, Py – pirita... 92	
Tabela 4.3: Resultados isotópicos de Pb para amostras de folhelho da Fm Irati. μ : calculado de acordo com Stacey & Kramers (1975) através do software Isoplot v.4.15 (Ludwig 2011). $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ calculados a partir das concentrações de U, Th e Pb e das razões isotópicas de Pb medidas.	97
Tabela 4.4: Resultados isotópicos de Pb para as amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e piritas. μ : calculado de acordo com Stacey & Kramers (1975) através do software Isoplot v.4.15 (Ludwig 2011).	98
Tabela 4.5: Resultados isotópicos de Sr para amostras de folhelho da Fm Irati. Valor inicial da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculada para a idade de 278Ma.	100
Tabela 4.6: Resultados isotópicos de Sr para amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e piritas	101
Tabela 4.7: Resultados isotópicos de Nd para amostras de folhelhos da Fm Irati. Valores iniciais da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e do parâmetro ϵ calculados para a idade de 278Ma. T_{DM} (Ga) calculado segundo De Paolo (1981).....	103
Tabela 4.9: Resultados isotópicos de Re-Os para as amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e de folhelho negro da Fm Irati. a - razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculada para 135 Ma. B - razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculada para 278 Ma.	105
Tabela 4.10: Concentrações em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em wt%.....	164

Tabela 4.11: Concentrações normalizadas ao Al em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica.....	165
Tabela 4.12: Fatores de enriquecimento (EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica	166
Tabela 4.13: Concentrações em elementos traço de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em ppm. n.d.: não determinado..	167
Tabela 4.14: Concentrações normalizadas ao Al em elementos menores de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Para efeitos de cálculo às amostras em que a concentração elementar se encontra abaixo do limite de deteção (assinaladas a cinzento) foi atribuído um valor igual a metade daquele limite, com exceção do Cd em que foi atribuído valor igual ao da UCC (0.09) dado que metade do limite de deteção é superior ao valor de concentração do AS e da UCC. Valores Elemento traço/Al do AS (Wedepohl, 1971, 1991), PAAS (Taylor & McLennan 1985) e UCC (Rudnick & Gao 2014) reportados como termo de comparação.	168
Tabela 4.15: Fatores de enriquecimento (EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos traço de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica.....	169
Tabela 4.16: Concentrações em elementos de terras raras de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em ppm. n.d.: não determinado.	170
Tabela 4.17: Resultados isotópicos de Pb para pirritas da Bacia Lusitânica.	207
Tabela 4.18: Dados isotópicos de Re-Os para óleos da Bacia Lusitânica. Valores da razão 187Os/188Os calculados para as diferentes possíveis idades de geração discutidas no texto.	208
Tabela 4.19: Dados isotópicos de Re-Os para amostras de níveis ricos em matéria orgânica do Mb Polvoeira da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Mb MCNB da Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e da Fm de Cabaços (Oxfordiano). Valores da razão 187Os/188Os calculados para a idade de deposição estimada para cada uma das unidades (194, 186 e 160 Ma, respectivamente) e para as diferentes possíveis idades de geração discutidas no texto.	208

Caracterização de fluidos hidrotermais e suas fontes em bacias com potencial petrolífero: aplicação inovadora de análises isotópicas na exploração de petróleo e gás

Tese co-financiada pelo programa
POPH/FSE, bolsa SFRH/BD/93376/2013



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1.Relevância do tema

A demanda de energia a nível mundial tem sido crescente ao longo das últimas décadas, cabendo aos combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás natural) a maior quota de consumo. No ano de 2013 estes perfizeram cerca de 81.5% do consumo total de energia primária, representando o óleo e o gás uma quota de 52.5% do mesmo (Figs. 1.1 e 1.2; IEA, 2015). A tendência crescente deverá manter-se nas próximas décadas; com efeito, de acordo com as previsões subjacentes ao cenário central¹ traçado no último relatório anual da Agência Internacional de Energia (AIE) a demanda mundial de energia primária deverá observar um crescimento de 32% até 2040 (Figs. 1 e 2; IEA, 2015). Não obstante o crescente compromisso a nível global, patente no acordo alcançado na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2015, acerca da necessidade de uma transição para uma economia de baixa intensidade de carbono, por intermédio de uma substituição gradual da utilização de combustíveis fósseis por fontes energéticas com baixa emissão de gases de efeito estufa, as previsões mais recentes da AIE apontam para um aumento da demanda de óleo e gás de cerca de 12.2% e 46.1% até 2040 (comparando com os valores de 2013), correspondendo a uma quota de mercado de 26.4% e 23.6%, respectivamente (Figs. 1.1 e 1.2; IEA, 2015). A análise histórica da tendência global do consumo energético a nível mundial mostra que cada transição energética esteve sempre associada a um incremento do consumo total de energia (Fouquet and Pearson, 2012), tendo o processo de difusão da(s) nova(s) fonte(s) de energia demorado em média cerca de 50 anos (Fouquet 2010). Apesar das modificações verificadas ao nível das quotas de consumo de cada uma das fontes de energia, o consumo absoluto de cada uma destas continuou a aumentar (Fouquet and Pearson, 2012), muito embora, como seria de esperar, de forma mais lenta na(s) até então dominante(s) do que naquela(s) que tomará(ão) o seu lugar no novo paradigma de consumo energético. Tendo como base a experiência do passado, a transição completa para uma economia de baixa intensidade de carbono corresponderá a um processo gradual e provavelmente muito lento, durante o qual o consumo absoluto de óleo e gás poderá não ser fortemente afetado (Fouquet 2010;

¹ De acordo com o cenário central (“New Policies Scenario”) do último relatório anual da IEA: “World Energy Outlook, 2015”. Os resultados das projeções dos quatro cenários simulados no relatório podem ser consultados na Tabelas 1 a 4 do Anexo A1.

Fouquet and Pearson, 2012), existindo mesmo margem de crescimento nas próximas décadas.

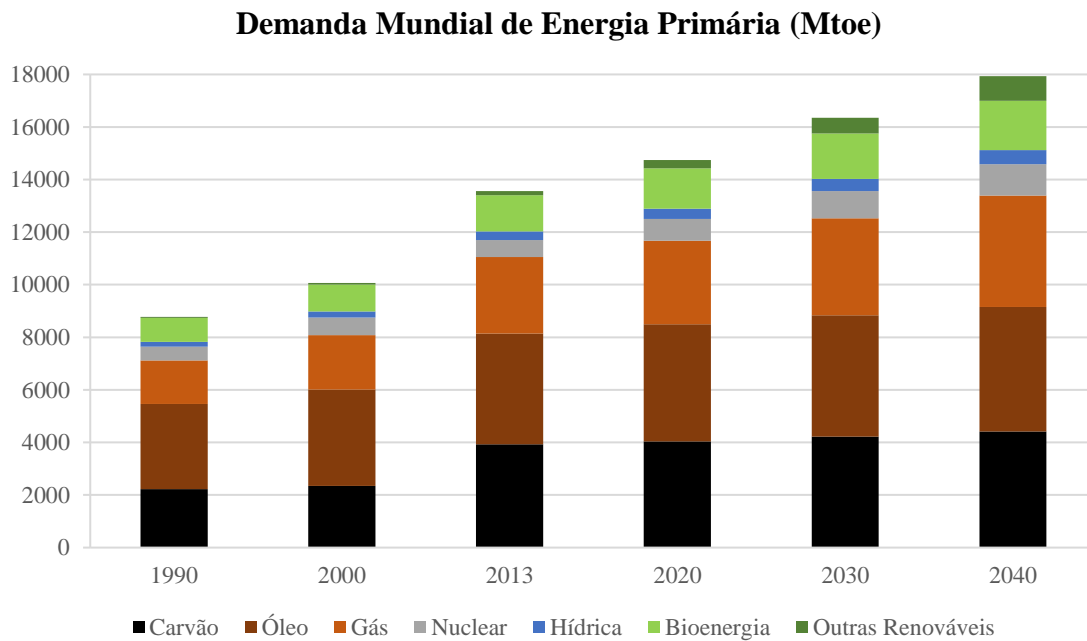


Figura 1.1: Demanda mundial de energia primária por fonte de energia entre 1990 e 2040. De acordo com o cenário central traçado no relatório “World Energy Outlook 2015”, da AIE.

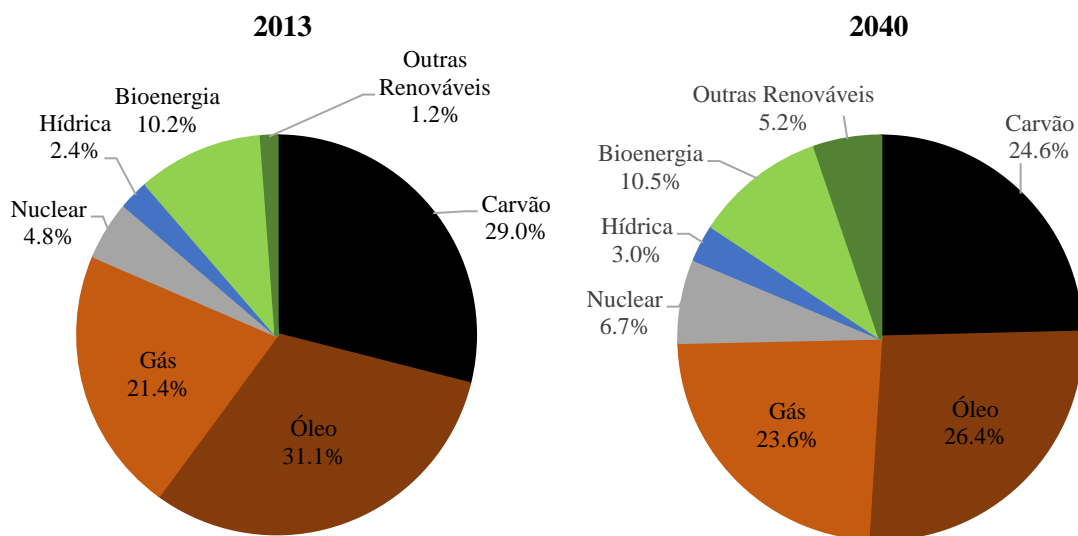


Figura 1.2: Demanda mundial de energia primária em porcentagem por fonte de energia em 2013 e previsão para 2040. De acordo com o cenário central traçado no relatório “World Energy Outlook 2015”, da AIE.

Nas últimas duas décadas, na área das Geociências, a Geoquímica Inorgânica tem estado na vanguarda de abordagens inovadoras com notáveis implicações na resolução de problemas com importância em diversos setores produtivos e na evolução do conhecimento científico. No caso específico da exploração de hidrocarbonetos, é notória a necessidade de um número cada vez maior de dados analíticos, bem como de uma maior precisão dos resultados obtidos que contribuam, entre outros, para: i) a caracterização da proveniência e ambiente deposicional dos sedimentos constituintes das rochas geradoras e reservatórios de hidrocarbonetos; ii) o estabelecimento de correlações entre unidades litoestratigráficas (particularmente no que respeita à continuidade lateral de rochas geradoras e reservatório), óleo – rocha geradora e óleo – óleo; e iii) a determinação com exatidão da idade de deposição das rochas geradoras, assim como da geração, migração e acumulação de hidrocarbonetos.

Diversos estudos em bacias sedimentares com potencial petrolífero mostram que a geração e migração de hidrocarbonetos estão muitas vezes relacionadas com a produção e circulação de fluidos hidrotermais sob regimes térmicos adequados (e.g. Parnell 1994; Simoneit 1994; Parnell et al. 2000; Parnell et al. 2003; Finlay et al. 2010; Nomura et al. 2014). No registro geológico esta dinâmica traduz-se por rearranjos texturais e precipitação de fases minerais autigênicas, as quais, em muitas circunstâncias, preenchem distintas gerações de fraturas geradas no decurso da subsidência e/ou eventos tardios de deformação experimentados pelas bacias. A sua caracterização e potencial datação permitem obter dados de vital importância para a avaliação do potencial de bacias sedimentares com potencial petrolífero, como sejam: i) determinar as fontes que estiveram na sua origem; ii) caracterizar a sua evolução composicional ao longo do tempo; iii) delimitar potenciais rotas de migração e iv) determinar idades de geração/migração. Para uma boa compreensão dos mecanismos geradores destes fluidos, assim como dos fatores que condicionam a sua composição e desencadeiam/suportam a sua circulação no seio das bacias, são necessários estudos de geoquímica multi-elementar e/ou isotópica das rochas presentes na bacia sedimentar que os possam ter gerado e/ou com as quais estes possam ter interagido durante os processos de migração, bem como a seleção e aplicação de técnicas analíticas isotópicas em fases minerais autigênicas e hidrocarbonetos. Justifica-se assim o recurso a meios sofisticados de caracterização geoquímica, de forma a investigar as condições subjacentes à génese das associações minerais e hidrocarbonetos. Para atender a esta necessidade foi implementada no Instituto

de Geociências da Universidade de São Paulo, onde se encontra a sede do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Técnicas Analíticas Aplicadas a Exploração de Petróleo e Gás (INCT-Petrotec) do Ministério da Ciência e Tecnologia, uma infraestrutura laboratorial que inclui equipamentos de última geração tais como a microsonda iônica de alta resolução do tipo SHRIMP II com multicoletor e dois MC-LA-ICP-MS de alta resolução Neptune; esta instalação contou com apoio da Petrobrás, da FINEP e da FAPESP. O INCT-Petrotec tem por objetivo o aprimoramento e desenvolvimento inovador de técnicas analíticas na área de geoquímica isotópica que possam contribuir para a análise de riscos exploratórios e no estudo de reservatórios de óleo e gás. Uma das principais linhas de pesquisa a ser desenvolvida neste âmbito é o aperfeiçoamento e desenvolvimento de técnicas que permitam a obtenção da idade do processo de migração do óleo das rochas geradoras para os reservatórios, bem como a caracterização das rochas fontes do óleo a partir de sua composição isotópica. O presente trabalho de doutoramento integra-se nesta última linha de pesquisa.

1.2.Objetivos

O objetivo principal deste projeto de doutoramento consiste na caracterização de fluidos hidrotermais e hidrocarbonetos, bem como de rochas sedimentares com potencial gerador de hidrocarbonetos, procurando contribuir para: i) uma melhor caracterização dos processos geológicos envolvidos nos eventos de geração e migração de fluidos hidrotermais e hidrocarbonetos; e ii) o aperfeiçoamento de técnicas analíticas aplicando isótopos radiogênicos que permitam identificar as suas fontes e datar adequadamente os processos de geração e/ou migração em ambientes siliciclásticos e carbonatados.

A estrutura que organizou o plano de investigação teve como objetivos específicos a:

- i) Definição de um procedimento analítico padrão a ser utilizado nos laboratórios do CPGeo para digestão ácida de rochas com potencial gerador de hidrocarbonetos, bem como de óleo cru e betumes, visando análises isotópicas de Sr, Nd e Pb;
- ii) Caracterização da composição geoquímica de folhelhos negros e de outras litologias enquanto rochas-fonte de fluidos hidrotermais e/ou hidrocarbonetos. Neste âmbito, procurou-se: i) estabelecer a assinatura geoquímica

multielementar (razões entre oligoelementos) e isotópica multissistema (Sr, Nd, Pb e/ou Os) das unidades litoestratigráficas com potencial gerador de hidrocarbonetos em estudo; ii) compreender as diferenças que permitem gerar assinaturas distintivas entre várias unidades geológicas resultantes, entre outras, das fontes de alimentação siliciclástica, condições de deposição, teor e tipo de matéria orgânica, bem como de processos pós-deposicionais; e iii) apurar a amplitude de variação de uma mesma unidade em pontos distintos da bacia. Este objetivo prende-se não apenas com a caracterização da proveniência sedimentar e condições de paleo-redox aquando da deposição destas unidades sedimentares, mas também com o desenvolvimento de métodos que permitam fundamentar a correlação entre unidades litoestratigráficas afossilíferas ou em que a fauna endêmica não permita o estabelecimento de correlações fidedignas, impedindo o uso da bioestratigrafia, assim como a sua identificação enquanto fontes de fluidos hidrotermais e/ou hidrocarbonetos.

- iii) Caracterização isotópica radiogênica de minerais autigênicos (Sr e Pb) com a finalidade de: i) caracterizar a evolução da composição dos fluidos que circularam nas bacias ao longo do tempo geológico; ii) determinar a(s) fonte(s) do(s) fluido(s) responsável(eis) pela formação daqueles minerais; e iii) datar os eventos de circulação na bacia.
- iv) Caracterização isotópica radiogênica multissistema de óleos e betumes amostrados nas bacias sedimentares em estudo. Desta forma procurou-se compreender se os processos e fontes envolvidos na geração e migração de hidrocarbonetos em bacias com idade, registro sedimentar e organização estrutural distinta são similares, assim como verificar se durante os processos de geração e migração dos hidrocarbonetos há preservação das razões isotópicas, permitindo o estabelecimento de correlações óleo – rocha geradora e óleo – óleo e a datação destes mesmos processos.

Para efeitos do desenvolvimento da pesquisa planificada estes estudos tomaram como referência amostras da Bacia do Paraná (Brasil), associadas a hidrocarbonetos gerados em unidades de natureza siliciclástica, e da Bacia Lusitânica (Portugal), onde se verificam processos de migração de hidrocarbonetos com origem em sucessões de natureza carbonática.

CAPÍTULO II

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

2.1. Bacia do Paraná

2.1.1. Características gerais

A Bacia do Paraná (Fig. 2.1) é uma bacia sedimentar intracratônica situada no centro-leste da América do Sul, de forma elíptica e eixo maior segundo direção NNE-SSW. Estende-se por uma área aproximada de 1500000 km², englobando porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai. Desenvolvida entre o Ordoviciano e o Neocretáceo, compreende uma sequência de rochas sedimentares (predominantemente siliciclásticas) e vulcânicas com espessura máxima superior a 7000 m, coincidindo geograficamente o seu depocentro com a região de calha do rio que lhe empresta o nome (Milani and Zalán 1999; Milani et al. 2007). O contorno atual da bacia é essencialmente de carácter erosivo, refletindo fenômenos pós-paleozóicos do continente sul-americano que resultaram na remoção de significativas áreas da sequência deposicional original. O bordo oeste é delimitado pelo Arco de Assunção, uma estrutura flexural relacionada com a sobrecarga litosférica imposta ao continente pelo cinturão orogênico Andino. O bordo este corresponde a uma região fortemente afetada pelo soerguimento e erosão associados ao processo de abertura do Atlântico Sul. Nos bordos norte e sul os sedimentos assentam em *onlap* no embasamento cristalino, parecendo o primeiro corresponder ao limite deposicional original, sugerido pela natureza persistentemente arenosa das diferentes unidades sedimentares da bacia naquele domínio (e.g. Milani and Zalán 1999; Milani 2004; Milani et al. 2007).

O embasamento da bacia é constituído por um conjunto de núcleos cratônicos de idade Arqueana e Paleoproterozóica, bordejados por faixas móveis Neoproterozóicas resultantes da assembleia do supercontinente Gondwana durante a orogenia Brasiliana (Zalán et al. 1990; Milani and Ramos 1998; Milani and De Wit 2008). As estruturas herdadas (Fig. 2.2A) deste complexo mosaico condicionaram fortemente a evolução tectono-sedimentar da bacia. Estas estruturas funcionaram como zonas de acomodação de tensões intraplaca, as quais geraram gradientes topográficos que promoveram o desenvolvimento de depocentros (e.g. Cordani et al. 1984; Zalán 1990; Milani and Ramos 1998). A análise estatística de lineamentos identificados através de levantamentos aeromagnéticos permitiu a Zalán et al. (1990) identificar uma distribuição bimodal (Fig.

2.2B): lineamentos de direção NE-SW, associados às faixas móveis Brasilianas e ao Lineamento Transbrasiliiano, e de direção NW-SE, de origem desconhecida, mas com evidências de que sejam pelo menos tão antigas quanto as anteriores. Existe ainda um terceiro grupo de lineamentos, de carácter subordinado, cujo paralelismo com as zonas de fratura oceânicas atuais sugere que estejam relacionados com a abertura do Atlântico.

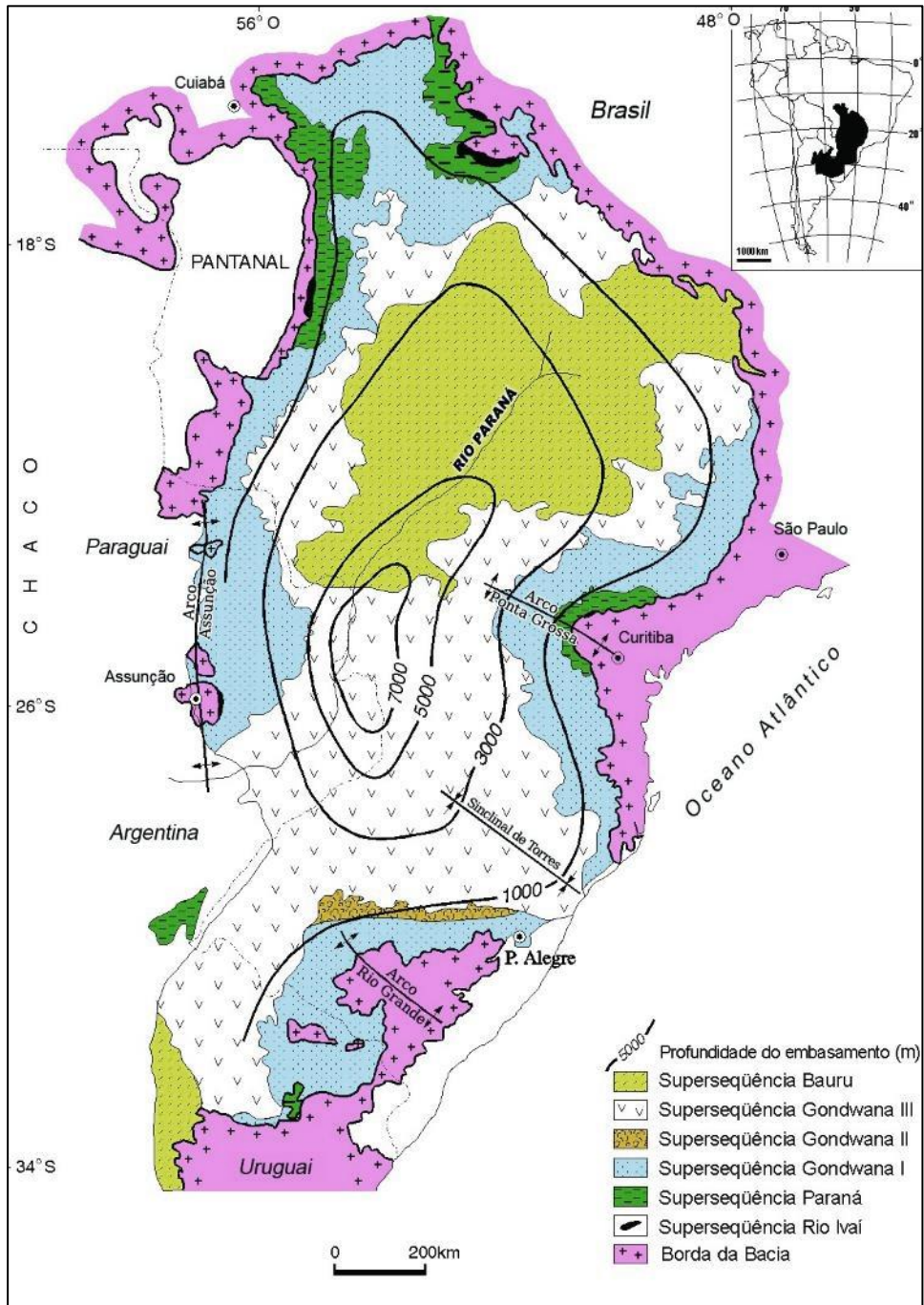


Figura 2.1: Localização da Bacia do Paraná no contexto do continente sul-americano e mapa geológico simplificado. Extraído de (Milani et al 2007b).

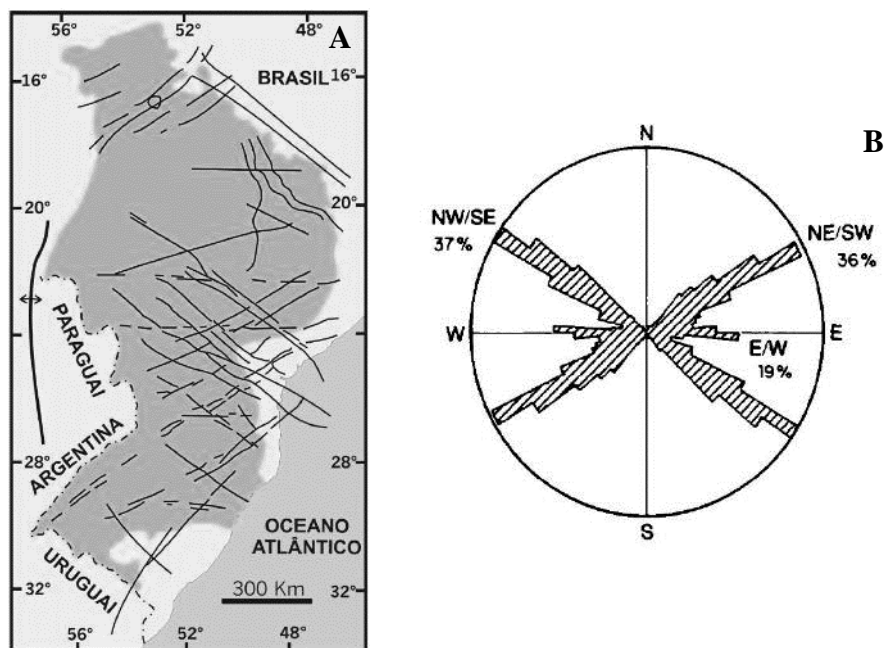


Figura 2.2: A) Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná. B) Diagrama em roseta evidenciando as principais direções dos lineamentos da bacia (retirado de Zalán et al., 1990).

No presente trabalho optou-se pela proposta de Milani (1997) para o arcabouço estratigráfico da Bacia do Paraná. É caracterizado por seis supersequências (Figs. 2.1 e 2.3) que abrangem um intervalo temporal de 450 a 65 Ma, materializando cada uma delas intervalos de deposição com algumas dezenas de milhões de anos de duração, separadas por superfícies de discordância de caráter inter-regional: Rio Ivaí (Meso/Neo-Ordoviciano a Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero a Eo-Triássico), Gondwana II (Meso a Neo-Triássico), Gondwana III (Neo-Jurássico a Eo-Cretáceo) e Bauru (Neo-Cretáceo). As três primeiras supersequências representam pacotes sedimentares que definem ciclos transgressivo-regressivos Paleozóicos, enquanto as demais correspondem a depósitos continentais de idade Mesozóica e rochas ígneas associadas.

A evolução da Bacia do Paraná durante o Paleozóico foi influenciada de forma indelével pelo contexto geodinâmico prevalente na margem sudoeste do supercontinente Gondwana, a qual constituiu um domínio sujeito a esforços de natureza compressiva, resultantes da relação de convergência verificada entre este supercontinente e a litosfera oceânica do Pantalassa, pontuado por episódios de acreção de terrenos alóctones responsáveis por importantes eventos orogênicos (Milani 1997; Milani and Ramos 1998; Milani et al. 2007). Estes eventos compreendem dois ciclos tectono-

sedimentares: Famatiniano (Ordoviciano a Devoniano) e Gondwânico (Carbonífero a Triássico). O primeiro engloba as orogênicas Oclóyica e Precordilheriana e o segundo as orogênicas Chanica e Sanrafaélica (Ramos et al. 1986; Ramos 1988; Milani and Ramos 1998).

Segundo Milani & Ramos (1998) as duas primeiras supersequências, Rio Avaí e Paraná, correspondem a dois ciclos transgressivo-regressivo de 2ª ordem da bacia que representam episódios de incursão marinha do Pantalassa sobre o Gondwana, resultantes dos esforços compressivos atuantes na sua margem, em função dos processos orogênicos associados à colisão de dois terrenos alóctones: Precordilheira durante o Ordoviciano e Chilenia no Devoniano. A reativação de descontinuidades do embasamento, enquanto mecanismo de dissipação das tensões a que a litosfera continental foi sujeita durante estes eventos é tida como o principal mecanismo responsável pela geração de espaço de acomodação permitindo a deposição das unidades sedimentares constituintes destas duas supersequências. Nesta fase da sua evolução a Bacia do Paraná constituiria um imenso golfo com ligação ao Pantalassa a SW (e.g. Milani, 2004). Após um longo período de ausência de deposição, associado à presença de extensas geleiras na bacia durante a glaciação Gondwânica, a qual teve o seu pico durante o Missipiano, reiniciou-se a deposição no Pensilvaniano, representando as unidades da Supersequência Gondwana I o 3º ciclo transgressivo-regressivo da bacia. As fácies desta supersequência indicam condições de progressiva diminuição da influência marinha na sedimentação da bacia, denunciando uma crescente e efetiva restrição às incursões do Pantalassa, até ao seu total e irreversível confinamento ao interior do continente. Estas profundas mudanças na configuração da bacia são coincidentes com o clímax da orogênia Sanrafaélica e colisão do terreno Patagónia com a margem meridional do Gondwana no Neo-Permiano (Milani and Ramos 1998; Milani 2004; Milani and De Wit 2008). Uma vez estabilizada no interior do Gondwana, passam a prevalecer na bacia condições deposicionais de carácter continental. O final do Permiano e o Triássico correspondem a períodos de generalizada distensão da porção meridional do Gondwana (Uliana & Biddle 1988, *apud* Milani et al. 2007; Cobbold et al. 1992; Ramos 2009), durante os quais foi depositado um pacote sedimentar que constitui a Supersequência Gondwana II, num provável sistema de grabens, restrito aos domínios do Rio Grande do Sul e Uruguai (Milani 2004; Milani et al. 2007). No final do Neo-Jurássico inicia-se a deposição de um espesso pacote de sedimentos eólicos, denunciando a presença de extensos campos de dunas, ao qual sucede

um evento ígneo no Cretáceo Inferior, vinculado aos fenômenos que levaram à fragmentação do Gondwana e posterior abertura do oceano Atlântico Sul, traduzindo-se na extrusão de um colossal pacote de rochas vulcânicas e instalação de uma intrincada rede de diques e soleiras que afetam todas as sequências sedimentares precedentes (Milani 2004; Milani et al. 2007). No Neo-Cretáceo depositaram-se os sedimentos aluvio-fluviais e eólicos da Supersequência Bauru. A sua deposição é concomitante a dois períodos (87-80 Ma e 70-60Ma) de instalação de complexos de natureza alcalina (Milani et al. 2007). Estes corpos afloram predominantemente ao longo de zonas de fraqueza que bordejam a bacia (Milani et al. 2007), muito embora sejam reconhecidas diversas ocorrências no interior da bacia, cortando toda a sequência sedimentar; a presença de fortes anomalias aeromagnéticas de forma circular no seio da bacia denunciam a sua provável existência em subsuperfície (Zalán et al. 1990).

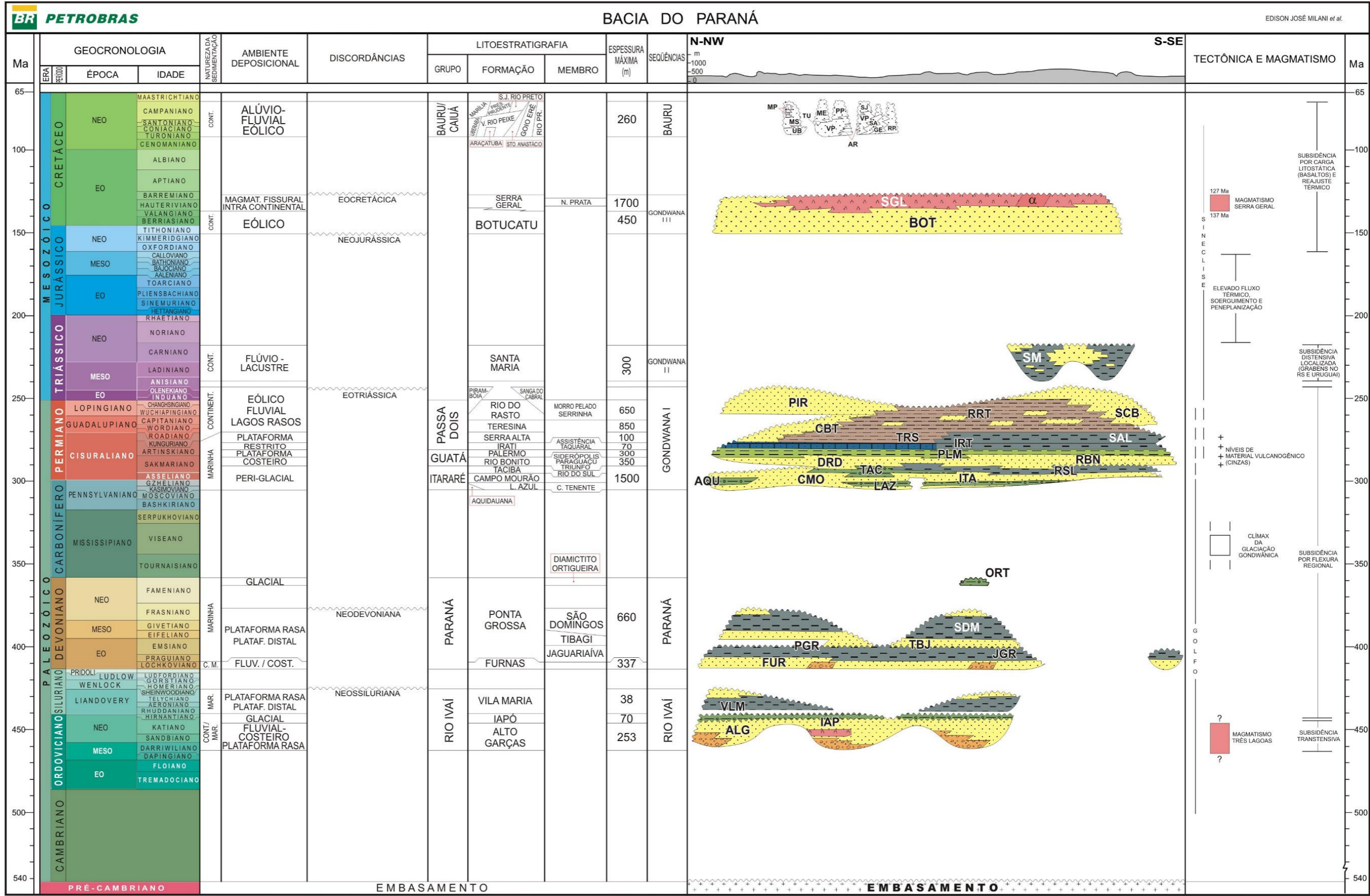


Figura 2.3: Coluna litoestratigráfica da Bacia do Paraná com indicação dos principais eventos tectônicos e magmáticos. Extraído de Milani et al (2007)

2.1.2. Sistema Petrolífero Irati – Rio Bonito – Pirambóia

Os estudos geoquímicos levados a cabo por (Zalan et al. 1990) permitiram identificar duas formações com potencial gerador de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná: i) Formação Ponta-Grossa (Supersequência Paraná; Devoniano) e ii) Formação Irati (Grupo Passa Dois, Supersequência Gondwana I; Permiano). Para efeitos do desenvolvimento do presente projeto de doutoramento os estudos concentraram-se no sistema petrolífero Irati – Rio Bonito – Pirambóia, visto que este apresenta condições propícias à geração e acumulação de hidrocarbonetos líquidos (e.g. Quadros 1982; Zalán et al. 1990; Araújo 2001), por contraste com o sistema Ponta Grossa – Itararé que, em virtude do predomínio de matéria orgânica lenhosa na Formação Ponta-Grossa, mostra maior potencial para geração e acumulação de gás (e.g. Quadros 1982; Zalán et al. 1990).

2.1.2.1. Formação Irati

A Formação Irati foi selecionada para estudo neste trabalho devido: i) ao seu elevado potencial gerador de hidrocarbonetos líquidos e por ser tida como a unidade responsável pelas diversas acumulações de óleo observadas no bordo leste da Bacia do Paraná; e ii) à presença de óleos em seus níveis carbonáticos no centro-leste do Estado de São Paulo (Thomaz Filho 1982; Quadros 1982; Zalán et al. 1990; Araújo et al. 2000; Araújo 2001; Araújo 2003; Thomaz Filho et al. 2008). Corresponde à parte basal do Grupo Passa Dois da Supersequência Gondwana I. Aflora em forma de “S” de modo quase contínuo numa extensão de 1700 km em território brasileiro, desde o Estado de São Paulo até à fronteira com o Uruguai (Padula 1969), atingindo espessuras de até 70 m na zona central da bacia (Hachiro 1996). Depositada em ambiente marinho restrito, localmente hipersalino na porção norte da bacia, é aí caracterizada por folhelhos negros, carbonatos e, localmente, evaporitos, e por margas e folhelhos negros betuminosos na porção sul (Milani et al. 1998; Milani et al. 2007). Santos et al. (2006) obteve uma idade de 278.4 ± 2.2 Ma através da datação U-Pb por SHRIMP de zircões de níveis bentoníticos intercalados nesta unidade, que é considerada como a melhor estimativa para a idade de deposição.

Segundo Schneider et al. (1974) a Formação Irati é dividida em 2 membros, da base para o topo: Taquaral e Assistência.

2.1.2.1. *Membro Taquaral*

É uma unidade litologicamente homogênea e caracteriza-se pela presença de siltitos e folhelhos cinzento-claro, não betuminosos, apresentando ocasionalmente, segundo Hachiro (1996), intercalações de finas lentes carbonáticas e nódulos de sílex. A laminação paralela é o único tipo de estrutura sedimentar observada. As suas características litológicas e sedimentares são compatíveis com deposição em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas (Schneider et al. 1974). Apresenta espessuras de 5 a 10 m nas áreas marginais da bacia, podendo atingir 30 m nas porções centrais (Hachiro 1996).

2.1.2.2. *Membro Assistência*

Compreende folhelhos cinzento-escuros e folhelhos negros betuminosos associados a calcários, por vezes dolomíticos. A principal estrutura sedimentar encontrada nos folhelhos betuminosos é a laminação paralela. Nos domínios carbonáticos observam-se localmente marcas de ondas, laminação cruzada e convoluta, oólitos, brechas intraformacionais e laminação algálica (Schneider et al 1974). Na porção sul da bacia há um claro predomínio de folhelhos, enquanto para norte há um incremento dos níveis carbonáticos, dando origem a autênticos ritmitos. Esta alternância rítmica de folhelhos e calcários é relacionada por Hachiro (1996) com variações climáticas, associando-se a deposição dos últimos a períodos de maiores salinidade e evaporação em consequência de um ambiente mais seco e águas mais rasas, enquanto os primeiros estariam relacionados a períodos mais húmidos e de menor salinidade. Esta unidade apresenta ocorrência generalizada na bacia, com espessuras entre 10 e 20 m em afloramento, podendo atingir 40 m nas regiões centrais da mesma (Hachiro 1996).

Os valores de carbono orgânico total da Formação Irati variam consideravelmente, com valores mínimo e máximo de 0.1 e 23%, respectivamente, e médio de 2% (e.g. Zalán et al, 1990; Lisboa 2006). Os valores mais elevados estão associados aos folhelhos negros betuminosos do Membro Assistência, os quais apresentam predominância de matéria

orgânica do tipo I, algal, com tendência a gerar óleo (Quadros 1982; Zalan et al. 1990; Araújo 2001; Lisboa 2006).

2.1.2.2. Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito (Permiano Inferior), potencial rocha reservatório de hidrocarbonetos gerados pela Formação Irati, não foi estudada neste trabalho. Pertence ao Grupo Guapá da Supersequência Gondwana I tendo sido depositada durante uma fase transgressiva, apresentando notável ciclicidade sedimentar que traduz oscilações do nível de base da bacia em função das quais se depositaram pacotes ora predominantemente arenosos, ora pelíticos, num ambiente flúvio-deltaico a marinho pouco profundo. Localmente, sob condições de restrição lagunar, desenvolveram-se turfeiras que deram origem a níveis de carvões. Apresenta espessura máxima de cerca de 270 m (Schneider et al. 1974; Milani et al. 2007).

2.1.2.3. Formação Pirambóia

Esta unidade foi estudada neste trabalho enquanto rocha-reservatório de óleo, sob a forma de arenitos asfálticos localizados no centro-leste do Estado de São Paulo. A Formação Pirambóia (Permiano a Eo-Triássico) pertence ao Grupo Passa Dois da Supersequência Gondwana I. Constitui uma espessa sucessão flúvio-eólica, representando o evento de desertificação da bacia no final do Permiano. É constituída predominantemente por arenitos avermelhados finos a grosseiros com estratificação cruzada de grande porte, interpretados como depósitos de dunas eólicas. Estes depósitos eólicos aparecem associados a depósitos fluviais e de lagos efêmeros subordinados (Milani et al. 2007). A espessura máxima medida em superfície é de 270 m nas regiões de Anhembi e São Pedro, no Estado de São Paulo. Em subsuperfície, a maior espessura constatada foi de aproximadamente 350 m (Schneider et al. 1974).

2.1.3. Geração e ocorrências de óleo na Bacia do Paraná

Zalán et al. (1990) reportam recuperação de óleo com densidade API de 22° a 33° da Formação Rio Bonito em poços perfurados no domínio sul da bacia. Estudos de

cromatografia gasosa realizados por estes autores sugerem uma correlação química positiva entre os óleos e os folhelhos betuminosos da Formação Irati. No mesmo sentido, Quadros (1982) e Lisboa (2006), com base em estudos de cromatografia líquida e gasosa, associam à Formação Irati as ocorrências de óleo pesado (cerca de 5° API) dos arenitos da Formação Pirambóia no centro-leste do Estado de São Paulo. A menor densidade API dos arenitos betuminosos do Estado de São Paulo, quando comparada com as obtidas para os óleos recuperados da Formação Rio Bonito, dever-se-á a fenômenos de biodegradação decorrentes da sua exposição à superfície (Zalán et al. 1990; Araújo 2003)

Diversos autores (Araújo et al. 2000; Araújo 2003; Thomaz Filho et al. 2008) associam os processos de maturação e geração de hidrocarbonetos da Formação Irati ao evento magmático do Cretáceo responsável pela instalação da Formação Serra Geral, o qual teria tido ainda um papel determinante nos processos de migração e acumulação dos mesmos. De acordo com estes autores, o fluxo térmico gerado pela instalação da intrincada rede de diques e soleiras de diabásio que cortam os pacotes sedimentares, bem como a extensa pilha de lavas basálticas (espessura superior a 1500 m; Milani et al. 2007), terão fornecido o aporte térmico necessário à maturação dos folhelhos negros ricos em matéria orgânica da Formação Irati, a qual se apresenta imatura na generalidade da bacia (Quadros 1982; Milani et al. 2007b), com exceção da zona de calha central (Milani et al. 1990). Segundo Araújo et al. (2000), a existência de compartimentos geopressurizados resultantes da presença de rochas selantes acima das rochas geradoras da Formação Irati, associada à expansão volumétrica resultante do craqueamento térmico do querogênio, terão sido responsáveis pela criação de uma extensa rede de microfraturas subparalelas aos planos de laminação dos folhelhos que terá permitido a migração primária dos hidrocarbonetos gerados. A migração secundária até às rochas reservatório terá ocorrido ao longo de falhas e/ou diques de diabásio que compartimentalizam a bacia e terão funcionado como barreiras à migração lateral dos hidrocarbonetos (Araújo et al. 2000; de Araújo et al. 2005; Thomaz Filho et al. 2008) (Fig. 2.4). Segundo estes autores, as soleiras de diabásio e a espessa sequência de lavas basálticas poderão ter constituído selos efetivos à migração de hidrocarbonetos proporcionando condições para a sua acumulação. A idade do magmatismo da Formação Serra Geral é tema algo controverso na literatura. Muito embora a generalidade dos trabalhos publicados sobre a Bacia do Paraná mencione o trabalho de Turner et al. (1994), que atribui ao evento magmático um intervalo de extrusão de cerca de 11 Ma, entre 138 e 127 Ma, outros autores advogam um intervalo

temporal muito mais curto, de cerca de 1 Ma (Renne et al. (1992); Thiede & Vasconcelos (2010)). Com efeito, Thiede & Vasconcelos (2010), reanalisando pelo método Ar-Ar por aquecimento por etapas as únicas três amostras do conjunto estudado por Turner et al. (1994) que mostravam desvio significativo ao valor de 134.7 ± 1 Ma obtido por Renne et al. (1992), obtiveram idades equivalentes às registradas por estes últimos autores. Estes autores afirmam que as diferenças de idade obtidas por Turner et al. (1994) são consequência da utilização do método de fusão total nas amostras que apresentam idades discordantes, em vez do método de aquecimento por etapas que foi utilizado nas restantes amostras estudadas e para as quais as idades obtidas são concordantes com as de Renne et al. (1992). Admitindo a hipótese de que a maturação das rochas geradoras da Formação Irati e consequente geração e migração de hidrocarbonetos foi promovida pelo aporte de calor resultante da instalação das rochas vulcânicas e subvulcânicas da Formação Serra Geral, o intervalo de duração do evento magmático configura um aspecto de maior importância no estudo de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná, dado que este condiciona diretamente o intervalo de tempo a que os folhelhos da Fm Irati estiveram sujeitos a condições de temperatura potencialmente favoráveis à geração de hidrocarbonetos.

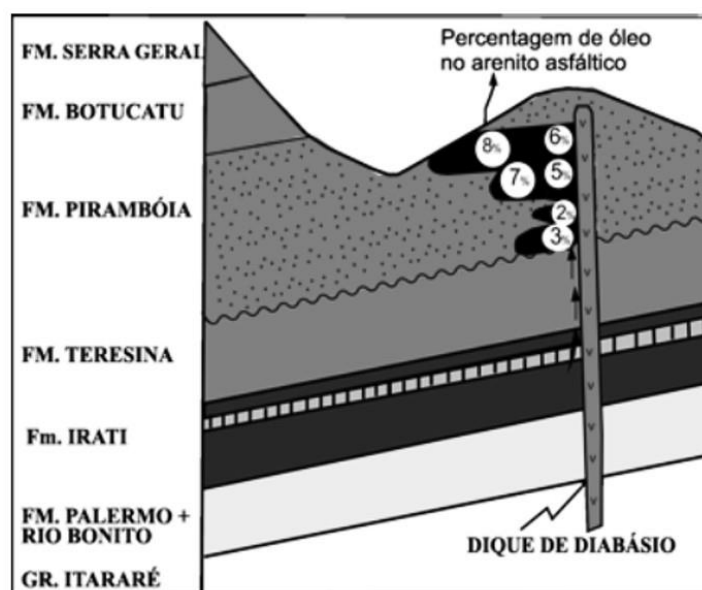


Figura 2.4: Migração secundária de óleo da Formação Irati (gerador) para Formação Pirambóia (reservatório) na exsudação de Anhembi, Estado de São Paulo (Modificado de Thomaz Filho et al., 2008).

Mais recentemente, Mateus et al. (2014) sugeriram a possibilidade de o principal período de maturação de matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati e geração de hidrocarbonetos líquidos ter ocorrido no Permo-Triássico. Esta geração teria sido

estimulada pela existência de um possível gradiente geotérmico elevado que teria também sustentado as diversas manifestações de atividade hidrotermal observadas nos afloramentos da região centro-leste de São Paulo (e.g. geiseritos, frentes irregulares de dolomitização e silicificação de calcários, presença de bandas de chert e concreções siliciosas preferencialmente ao longo dos planos de contato entre os níveis calcários e os folhelhos). O regime térmico mais elevado teria proporcionado condições adequadas à sustentação de mecanismos de convecção, promovendo a circulação de fluidos intersticiais na bacia que estimulariam: i) a maturação da matéria orgânica presente nos folhelhos, ii) a progressão de reações químicas responsáveis pelos processos de dolomitização dos níveis carbonáticos, gerando porosidade secundária onde os hidrocarbonetos gerados se poderiam acomodar, e iii) lixiviação de silício das unidades subjacente percoladas pelos fluidos e sua precipitação sob a forma de sílica (originando chertes e concreções siliciosas) ao longo de discontinuidades (planos de estratificação e falhas). A existência de elevados contrastes de permeabilidade na sequência sedimentar (e.g. devido à presença de espessas camadas de calcário intercaladas com níveis de folhelho) favoreceria a geração localizada de elevada pressão de fluidos, conduzindo a processos de fraturação hidráulica responsáveis pela redistribuição dos hidrocarbonetos gerados, o que explicaria a sua presença em fraturas irregulares ou anastomosadas nos níveis carbonáticos da Formação Irati, sempre dispostas subperpendicularmente aos níveis de folhelho subjacentes. O regime térmico elevado imposto à bacia durante a instalação da Formação Serra Geral teria provocado um rejuvenescimento dos mecanismos de circulação de fluidos, desencadeados essencialmente por gradientes de temperatura, promovendo uma redistribuição dos hidrocarbonetos gerados durante o Permo-Triássico. Nos domínios sujeitos a condições de temperatura extrema, nomeadamente em locais sob influência de múltiplas soleiras/diques de diabásio, o óleo presente sofreria craqueamento térmico, sendo convertido em gás, o qual escaparia para compartimentos da sequência sedimentar sujeitos a condições de mais baixa pressão e temperatura. Assim, segundo estes autores, o Permo-Triássico seria o principal período de geração de hidrocarbonetos líquidos na bacia, estando a instalação da Formação Serra Geral associada à sua redistribuição e/ou destruição.

2.2. Bacia Lusitânica

2.2.1. Características gerais

A Bacia Lusitânica (BL; Fig. 2.5) é uma bacia sedimentar localizada na Margem Ocidental Ibérica (MOI) que se desenvolveu durante o Mesozóico, integrando um conjunto de bacias peri-atlânticas e peri-tétisianas cujas gênese e evolução foram determinadas pelo processo de formação do Atlântico-Norte, refletindo também a influência do setor ocidental do Tétis (Wilson et al. 1989). Possui um alongamento dominante de orientação NNE-SSW com uma extensão de aproximadamente 250-300 Km e uma largura de cerca de 100-150Km, incluindo áreas imersas e emersas (e.g. Wilson 1988; Wilson et al. 1989). A BL é limitada a este pela Zona Centro Ibérica e pela Zona de Ossa Morena do Maciço Hespérico e a Oeste por um conjunto de *horsts* de idade Variscana, representados atualmente pelos ilhéus das Berlengas e Farilhões. Estes limites são materializados a este por um sistema complexo composto pelas falhas de Porto-Tomar, Arrife – Vale Inferior do Tejo e Setúbal – Pinhal Novo, e a oeste por uma falha normal de orientação próxima a NNE-SSW que se situará ao largo dos ilhéus das Berlengas e Farilhões. O limite sul é materializado pela falha da Arrábida, sendo aquele a norte marcado pela transição com a Bacia do Porto (Kullberg et al. 2013)

A sucessão sedimentar que constitui o preenchimento da bacia atinge uma espessura máxima de 5 km. Predominam depósitos de idade Jurássica, compreendendo sedimentos do Triássico Superior ao Cretáceo Superior, para além de uma cobertura Cenozóica (Wilson et al. 1989). É genericamente subdividida em diversos megaciclos (Ciclos de 1ª ordem), separados por descontinuidades intrabaciais, sendo reconhecidas duas fases principais de rifteamento (e.g. Wilson et al. 1989; Azerêdo et al. 2003). A primeira, que viria a abordar, teve início no Triássico Superior; a segunda, mais importante, que culminaria com a geração de crosta oceânica no Aptiano, iniciou-se mais tarde, no Jurássico Superior. Segundo Ribeiro et al. (1979) importantes episódios compressivos precederam a deposição dos primeiros sedimentos da BL, uma vez que estes não apresentam quaisquer evidências de deformação provocada por esses episódios, originando falhas tardi-hercínicas com dois sistemas conjugados: um composto essencialmente por desligamentos esquerdos de direção NNE-SSW a ENE-WSW e outro composto por desligamentos direitos de direção NNW-SSE a NW-SE (Fig. 2.6). Os dois estilos tectónicos dominantes da BL, um caracterizado por falhas e outro por estruturas

halocinéticas, orientam-se preferencialmente segundo estas direções, embora ocorram famílias menores com outras direções, fornecendo evidência para o controle exercido no seu desenvolvimento pelo arcabouço estrutural do embasamento.

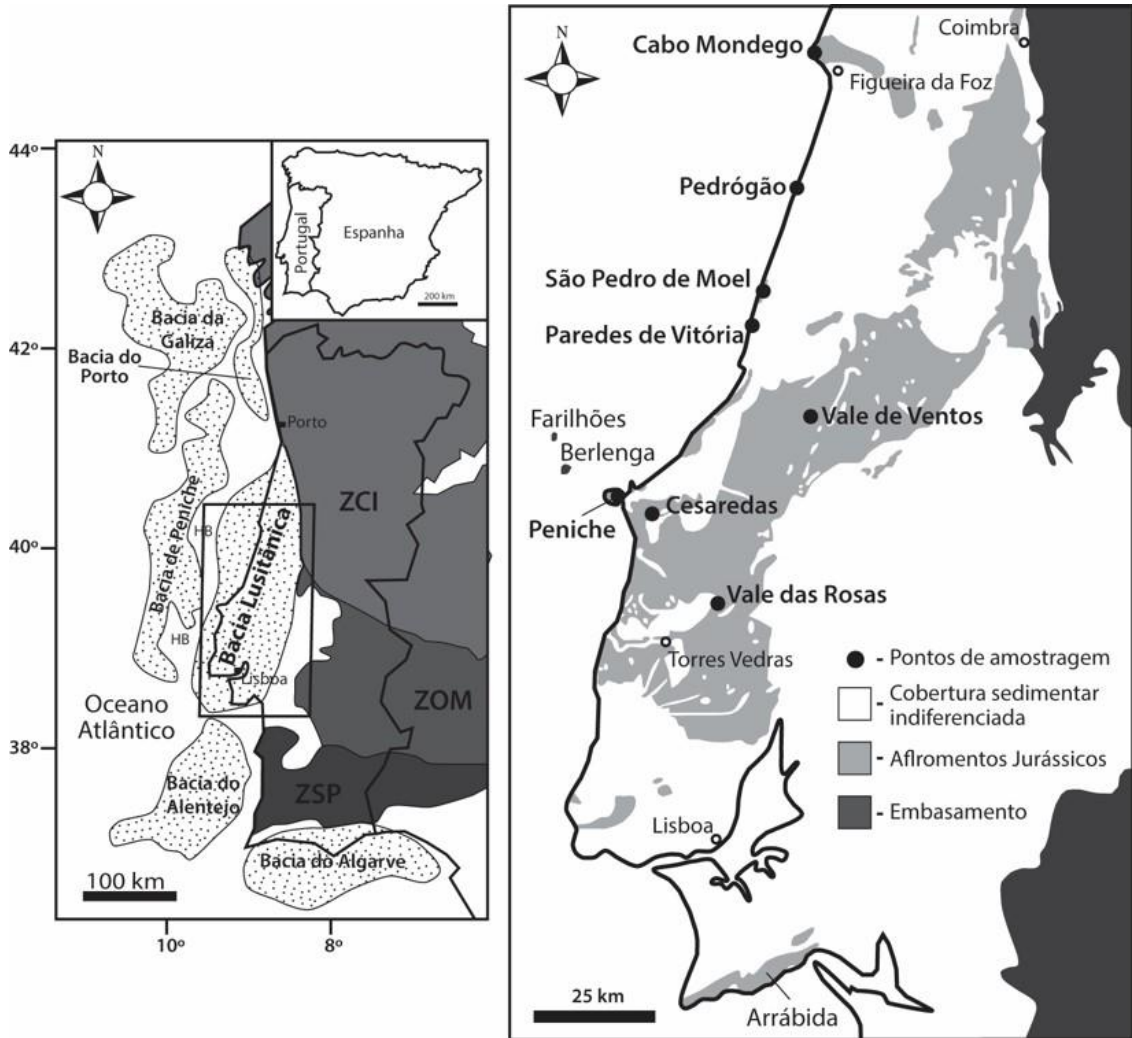


Figura 2.5: A) Localização da Bacia Lusitânica no contexto das bacias sedimentares mesozóicas da Margem Ocidental Ibérica. HB – Horst das Berlengas; ZCI: Zona Centro Ibérica; ZOM: Zona de Ossa Morena; ZSP: Zona Sul Portuguesa. B) Mapa geológico simplificado da Bacia Lusitânica destacando a distribuição dos sedimentos de idade Jurássica e a localização das seções estudadas. Modificado de Duarte et al. 2012, Villaseca et al. 2014), e ENMC (2016).

O preenchimento da BL (Fig. 2.6) iniciou-se no Triásico Superior com a deposição dos primeiros sedimentos em um conjunto de grabens e semi-grabens gerados pela reativação de falhas do embasamento herciniano. Estes sedimentos são essencialmente de natureza aluvio-fluvial e apresentam espessuras muito variáveis. São sobretudo constituídos por conglomerados, arenitos e pelitos vermelhos (Formação de Silves), os quais passam, lateral e superiormente, a sedimentos pelítico-carbonatados e evaporíticos da Formação de Dagorda, cuja deposição termina no início Jurássico Inferior,

nomeadamente no Hettangiano (e.g. Azerêdo et al. 2003; Azerêdo et al. 2010). A passagem para o Sinemuriano é marcada por uma gradual invasão marinha da bacia ocorrendo a deposição da Formação de Coimbra, em ambiente de rampa carbonatada de baixa energia, com inclinação para ocidente (Azerêdo et al. 2003, Azerêdo et al. 2010). No decorrer do Sinemuriano Superior testemunha-se a primeira grande abertura da bacia ao meio marinho com instalação de uma rampa carbonática homoclinal. Assim, em condições de ambiente marinho externo, que prevaleceram até ao Toarciano Superior (topo do Jurássico Inferior), depositaram-se sedimentos hemiplágicos caracterizados por alternâncias de margas, localmente laminadas e betuminosas, e calcários micríticos que constituem o domínio inferior do Grupo Brenha (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo et al. 2003; Duarte et al. 2010).

De acordo com Azerêdo et al. (2003), a parte inferior do Jurássico Médio (Aaleniano e Bajociano) é caracterizada na generalidade da bacia pela deposição predominante de fácies de meio marinho externo; todavia, gradualmente, vai sendo cada vez mais significativo o aparecimento de fácies de média/baixa profundidade a E/SE (zona proximal da bacia, Grupo Candeeiros), acompanhada da retração das fácies mais externas para W/NW (i.e., no sentido distal da bacia). Na passagem do Bajociano para o Batoniano ocorrem na zona leste da bacia frequentes depósitos de ambientes margino-marinhos e de laguna confinada, os quais passam lateral e superiormente a calcários oobioclásticos e oncolíticos do Grupo Candeeiros, sugerindo acentuada progradação do sistema de E para W. A sedimentação distal contemporânea (Grupo Brenha, a Oeste) é representada por sequências margo-carbonatadas ricas em amonóides, típicas de ambiente marinho externo, pontualmente perturbada por episódios de deformação sin-sedimentar e de fluxos de massa oriundos de oeste (particularmente patentes na região de Peniche), evidenciando o início de uma fase de soerguimento do *horst* das Berlengas. No Batoniano dá-se um aumento da taxa de subida relativa da coluna de água que tende a equilibrar a taxa de sedimentação na bacia, atenuando a progradação do sistema e originando o desenvolvimento de fácies de alta energia, amplamente representadas no Grupo Candeeiros (Azerêdo 2007). Ao longo do Caloviano estabeleceram-se condições regressivas, com ulterior exposição da plataforma, que se estenderam até à base do Jurássico Superior, resultando numa mega-descontinuidade à escala bacinal. Este evento marca o topo do 1º ciclo deposicional da bacia (Wilson 1988; Wilson et al. 1989).

A Formação de Cabaços, do Oxfordiano Inferior (?) a Médio, é a primeira unidade depositada acima da mega-descontinuidade bacinal. Apresenta espessuras e fácies muito variáveis, correspondentes a sedimentos depositados em ambientes muito diversos: continentais, transicionais e margino-marinhos (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo and Cabral 2004; Silva et al. 2014). A estas sobrepõem-se os calcários marinhos de baixa profundidade da Formação Montejuento, depositados no Oxfordiano Médio a Superior.

A transição entre o final do Oxfordiano e o início do Kimeridgiano marca o início da segunda e principal fase de rifteamento da bacia, originando numa forte aceleração da distensão que provoca não apenas a reativação significativa de falhas já existentes, como de outras que ainda não tinham mostrado atividade notória nos episódios anteriores da bacia, da qual resulta um significativo aumento das taxas de subsidência (e.g. Kullberg et al. 2013). Neste contexto dá-se um acarreo abrupto de material continental siliciclástico, principalmente arenitos arcósicos depositados em ambiente de leque submarino, que atinge uma espessura máxima de 2220 m na sub-bacia da Arruda (e.g. Wilson 1988; Wilson et al. 1989). Este importante evento distensivo despoletou o primeiro episódio de halocinene da bacia, com a localização e desenvolvimento dos diapiros salinos fortemente condicionados pelos lineamentos do embasamento (Fig. 2.7) e pela espessura deposicional dos níveis evaporíticos da Formação Dagorda (Alves et al. 2002; 2003). Os trabalhos de Alves et al. (2002; 2003) mostram que a resposta estrutural da sequência sedimentar à deformação se encontra fortemente dependente da espessura dos níveis evaporíticos que lhe estão subjacentes. Com efeito, os autores evidenciaram que a ocorrência de diapirismo, com formação de altos estruturais, impediu a propagação das falhas do embasamento à sequência sedimentar pós-Dagorda, acomodando as unidades evaporíticas toda a deformação associada ao estiramento; por sua vez, nos locais de não-deposição ou de baixa expressão dos níveis evaporíticos da Formação Dagorda a acomodação da deformação foi feita pelas falhas do embasamento através da sua propagação à cobertura sedimentar pós-Dagorda, gerando estruturas do tipo graben/half-graben, demonstrando dessa forma a importância da localização e espessura dos níveis evaporíticos no condicionamento dos diferentes tipos de sub-bacias/depocentros gerados na bacia e, assim, na distribuição das fácies sedimentares.

A partir do Kimeridgiano médio e até ao final do Cretáceo passam a vigorar condições de deposição siliciclástica em ambiente fluvial que dão lugar a sul a ambientes

marinhos de baixa profundidade com deposição de margas e calcários (e.g. Wilson 1988; Wilson et al. 1989)

Na Margem Ocidental Ibérica há registro de três eventos ígneos. O primeiro, datado da transição Triássico-Jurássico (202-198 Ma) está relacionado às fases iniciais de abertura do Atlântico. Sem expressão na Bacia Lusitânica, este evento, de carácter essencialmente extrusivo, subalcalino, toleítico, é representado pelo complexo vulcano-sedimentar da Bacia do Algarve e pelo filão Messejana-Plasencia (Martins et al. 2010; Kullberg et al. 2013). O segundo evento teve lugar na transição entre o Jurássico e o Cretáceo (147-141 Ma) e encontra-se restrito à porção central da Bacia Lusitânica, onde se observa a associação de rochas hipabissais de afinidade transicional (moderadamente alcalinas a sub-alcalinas) a diapiros salinos ao longo de zonas de falha. Esta fase de magmatismo é coetânea da migração do eixo de rifte da Bacia Lusitânica para a zona a oeste do Horst das Berlengas (i.e., no sentido da Bacia de Peniche) e está associada ao regime distensivo supra mencionado que culminaria com a geração de crosta oceânica e separação final entre a microplaca Ibérica e a placa Norte-Americana no Aptiano (Martins et al. 2010; Kullberg et al. 2013; Mata et al. 2015). O terceiro evento data do Cretáceo Superior (94-72 Ma), apresenta natureza alcalina e está associado ao fecho do golfo da Biscaia e aos estágios iniciais de inversão tectónica da bacia relacionada com a Orogenia Alpina (Martins et al. 2010; Kullberg et al. 2013). No *onshore* é representado pelos complexos ígneos de Sintra, Sines e Monchique, complexo radial de Mafra e Complexo Vulcânico de Lisboa (Martins et al. 2010; Kullberg et al. 2013). Este evento de natureza alcalina é o mais voluminoso na Península Ibérica, havendo registo de manifestações magmáticas nos Pirenéus, na Cordilheira Catalã e no *offshore* MOI, bem como metamorfismo de baixo grau e hidrotermalismo na zona central da península (Rock 1982; Casquet et al. 1992; Tritlla & Solé 1999; Merle et al. 2006; Merle et al. 2009; Miranda et al. 2009; Grange et al. 2010; Martins et al. 2010).

A inversão tectónica da BL está associada à orogenia Alpina e registou duas fases de compressão importantes: a fase Pirenaica e a fase Bética (e.g. Kullberg et al. 2013). A primeira desenvolveu-se entre o Cretáceo terminal e o Paleogeno como resultado da subducção relacionada com o fecho do Golfo da Biscaia, com Sibuet et al. (2004) situando o início da subducção no final do Santoniano e a máxima compressão da fase Pirenaica entre o Eoceno e o Oligoceno; a segunda, de idade Miocénica, resulta da colisão entre as placas africana e euroasiática. Durante a fase Pirenaica a convergência

tinha direção N-S a NNE-SSW, produzindo no interior da placa Ibérica, em particular na MOI, regimes distensivos secundários responsáveis pela formação de grabens com aquela orientação. Durante o Mioceno a direção de convergência sofreu rotação para NNW-SSE, sendo desta idade as estruturas de inversão mais evidentes (Fig. 2.7) visto que, por serem mais tardias e de maior intensidade, se sobrepuseram às da fase Pirenaica (Kullberg et al., 2013).

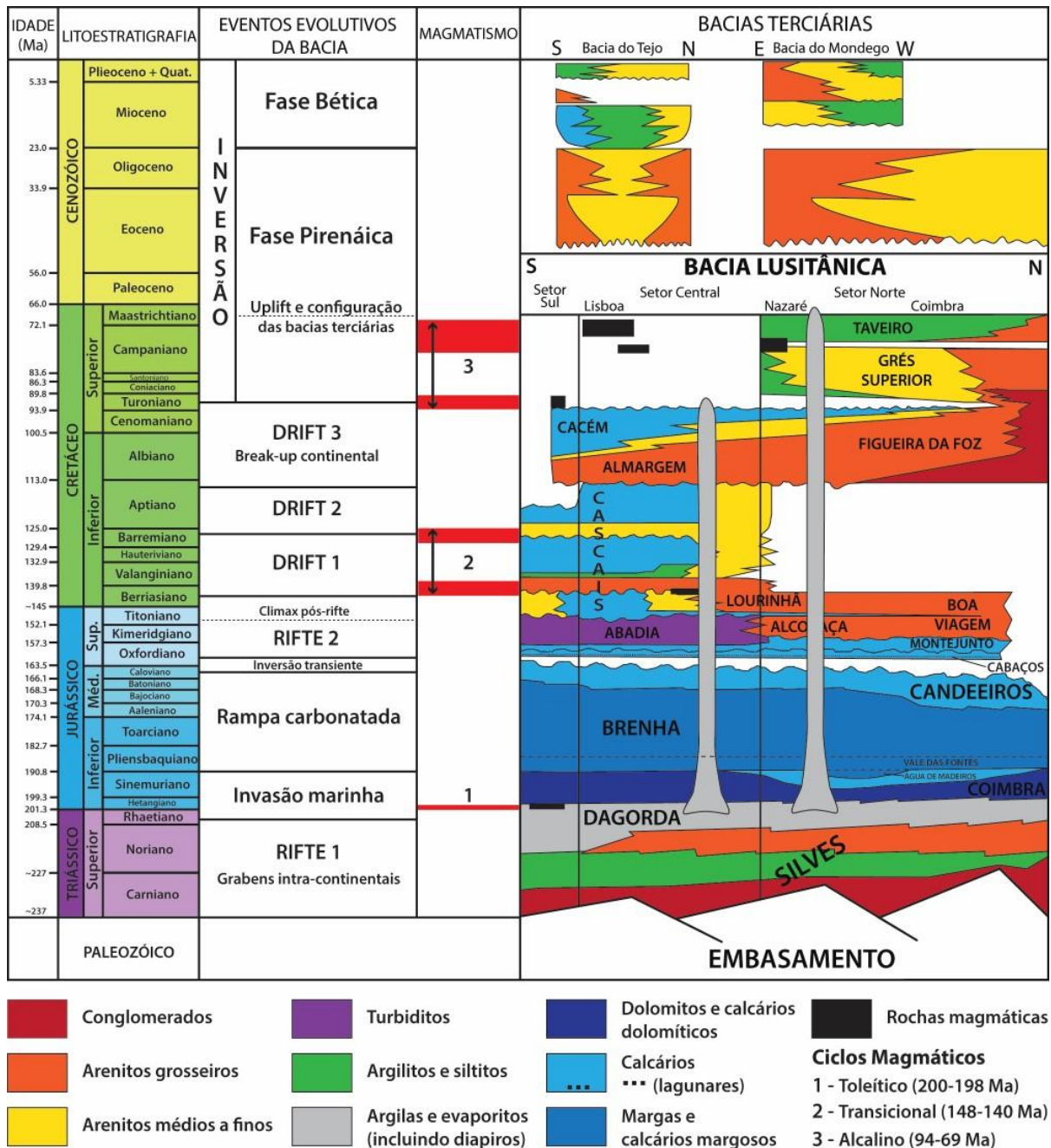


Figura 2.6: Coluna litoestratigráfica simplificada da Bacia Lusitânica, com indicação dos principais eventos evolutivos, incluindo magmáticos. Modificado a partir de Mata et al. 2015; Pimentel & Pena dos Reis 2016.

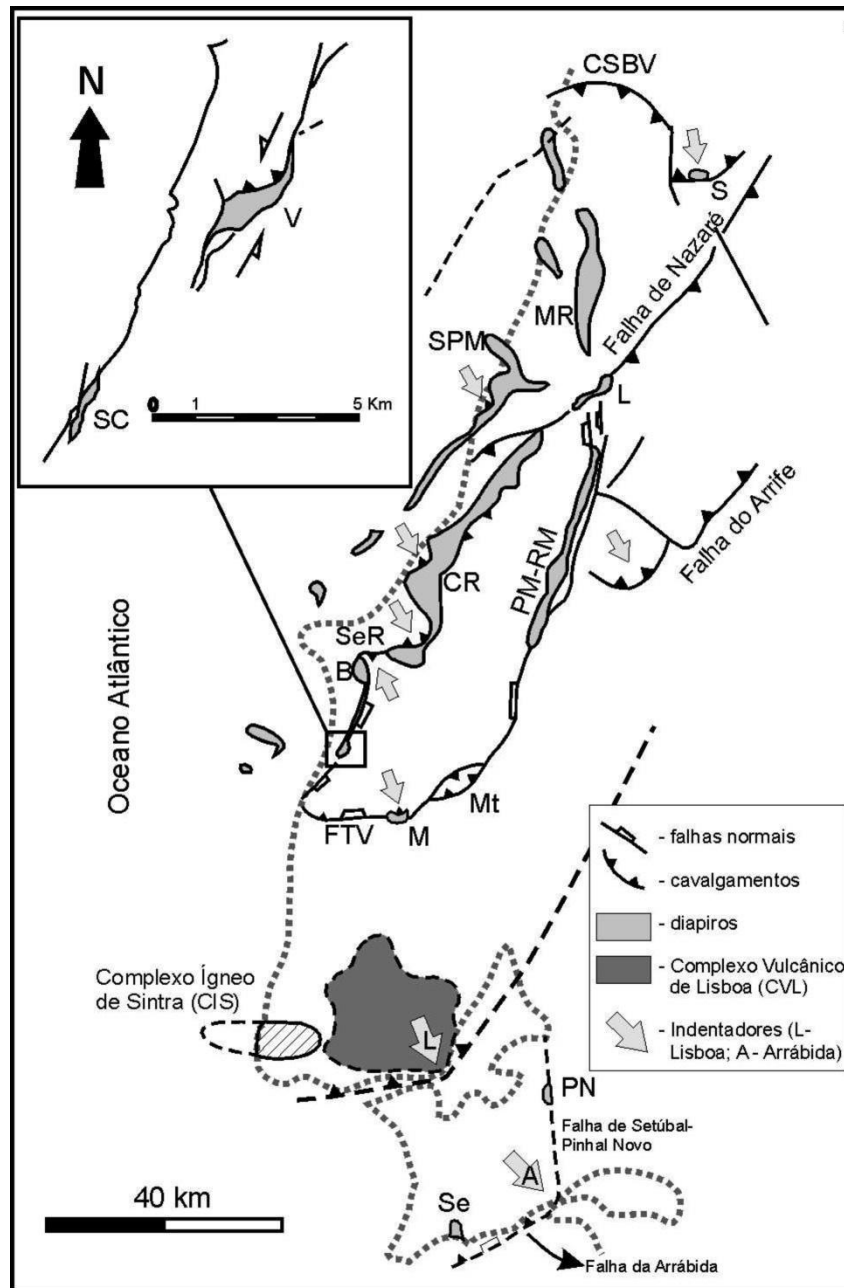


Figura 2.7: Localização das principais falhas (a) e diapiros (b) da Bacia Lusitânica (fonte: Kullberg et al. 2013).
 (a): CSBV – cavalgamento da Serra de Boa Viagem; FTV – falha de Torres Vedras; Mt – *pop-up* de Montejusto; SeR – indentador de Serra d’El Rei. Os cavalgamentos nos bordos de diapiros correspondem a estruturas de indentação.
 (b): B - Bolhos; CR – Caldas da Rainha; L – Leiria; M – Matacães; MR – Monte Real; PM-RM – Porto de Mós-Rio Maior; PN – Pinhal Novo; S – Soure; SC – Santa Cruz; SPM – S. Pedro de Moel; V – Vimeiro.

2.2.2. Unidades jurássicas com potencial gerador de hidrocarbonetos

No registro sedimentar do Jurássico da BL são reconhecidos vários intervalos estratigráficos com níveis ricos em matéria orgânica, considerando-se dois com maior potencial gerador de hidrocarbonetos: i) Sinemuriano tardio - Pliensbaquiano superior, no Jurássico Inferior e ii) Oxfordiano inferior (?) a médio, no Jurássico Superior (Beicip-Franlab 1996; Duarte et al. 2010; Duarte et al. 2012; Spigolon et al. 2010; Silva et al. 2014; Pimentel & Pena dos Reis 2016). As unidades envolvidas são, no Jurássico Inferior (Fig. 2.8), o Membro Polvoeira da Formação Água de Madeiros (Sinemuriano superior - base do Pliensbaquiano) e o Membro Margo-Calcários com Níveis Betuminosos (MCNB) da Formação Vale das Fontes (Pliensbaquiano); estas unidades, formalmente definidas por Duarte & Soares (2002), fazem parte do domínio inferior do Grupo Brenha (Fig. 2.7 e 2.8), cunhado por Witt (1977) para caracterizar os sedimentos hemipelágicos do Jurássico Inferior a Médio, designação amplamente utilizada pelas companhias petrolíferas e em inúmeros trabalhos sobre a BL. No Jurássico Superior a Formação de Cabaços (Figs. 2.7 e 2.8) é aquela que apresenta maior potencial gerador de hidrocarbonetos (Beicip-Franlab 1996; A. Spigolon et al. 2010; Silva et al. 2014; Pimentel & Pena dos Reis 2016).

Processos de migração de óleo envolvendo rochas carbonáticas da BL, como as que ocorrem na área dos depósitos petrolíferos do pré-Sal na plataforma continental brasileira, são constatados pela presença de inclusões de óleo/betume na cimentação diagenética (feldspato autigênico, calcita, dolomita, halita e anidrita) de calcilutitos do Grupo Brenha (Castro e Brito 2009), em fraturas de cicatrização de calcilutitos da Formação Coimbra (Castro e Brito 2009) e de calcários oobioclásticos do Grupo Candeeiros (presente trabalho) e em fraturas tardias em calcários do Grupo Candeeiros e da Formação Cabaços/Montejunto (Spigolon et al. 2010; Gonçalves et al. 2015; presente trabalho).

As unidades supramencionadas como potencialmente geradoras de hidrocarbonetos relacionam-se com ambientes deposicionais bastante distintos, que se traduzem em natureza e formas de ocorrência da matéria orgânica diversas e características de cada uma delas (Duarte et al. 2010; Duarte et al. 2012; Silva et al. 2014). Dados de geoquímica orgânica levaram a Spigolon et al. (2010) a sugerir a correlação entre o óleo presente em fraturas de calcários da Formação Montejunto (tanto em

afloramento como em poço) com os extratos orgânicos da Formação Cabaços e de óleos presentes em fraturas dos calcários do Grupo Brenha (em poço no *offshore* da BL, ao largo de São Pedro de Moel) e nos arenitos da Formação Grés Superiores da Praia de Paredes de Vitória (*onshore*, região de São Pedro de Moel) com extratos orgânicos das rochas geradoras do Jurássico Inferior (o autor não especifica a unidade litoestratigráfica em questão).

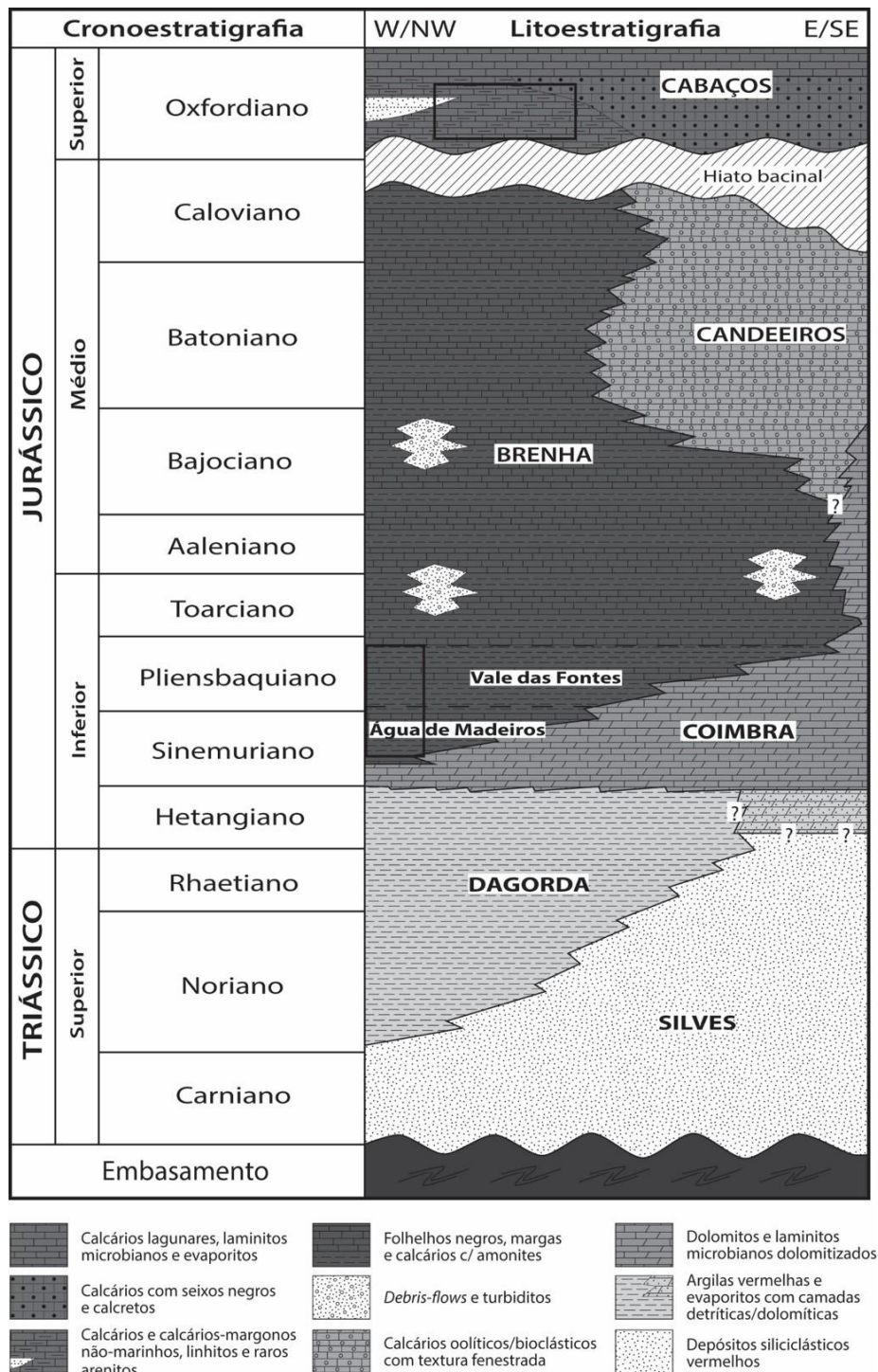


Figura 2.8: Coluna litoestratigráfica simplificada para o intervalo Triássico Superior – Jurássico Superior. As caixas assinalam os intervalos estudados. Modificado de Azerêdo et al. (2002).

2.2.2.1. Membro Polvoeira, Formação Água de Madeiros

A descrição do Membro (Mb) Polvoeira é aqui feita de acordo o observado nos afloramentos da região de São Pedro de Moel onde se encontra definido o corte-tipo da Formação (Fm) Água de Madeiros (Duarte & Soares 2002). Neste ponto da BL, representativo do setor mais distal do Mb Polvoeira, a sequência sedimentar apresenta cerca de 42 m de espessura, diminuindo para cerca de 10 m no setor mais proximal de Peniche (Duarte e Soares, 2002; Duarte et al. 2010). A sua base é marcada pela presença de um primeiro nível espesso de marga, assistindo-se a uma transição gradual com os calcários da Fm de Coimbra, que lhe estão sotopostos, com diminuição do carácter bioclástico (Duarte & Soares 2002). É sobreposto pelo Mb Praia da Pedra Lisa, constituído por uma série fundamentalmente calcária, intercalada ocasionalmente por leitões margosos milimétricos a centimétricos, que apresenta espessura de cerca de 16m em São Pedro de Moel e 30m em Peniche. A deposição da Fm Água de Madeiros decorreu entre o Sinemuriano Superior e a base do Pliensbaquiano Inferior, nas biozonas Oxynotum e Raricostatum, encontrando-se restrita a um setor da parte noroeste da BL (Duarte & Soares 2002; Duarte et al. 2010).

A zona inferior do Mb Polvoeira, com cerca de 15 m de espessura, é dominada por alternâncias de margas e calcários, por vezes ricos em macrofauna bentônica (braquiópodes e bivalves). Definem-se entres as camadas de marga e calcário deste intervalo vários níveis de folhelhos negros ricos em matéria orgânica, com laminação milimétrica a submilimétrica, no geral de espessura inferior a 10 cm, mas podendo atingir um máximo de 50 cm (Duarte et al. 2012). As zonas intermédia e superior, com cerca de 27 m de espessura, são bastante mais argilosas e a macrofauna passa a ser predominantemente do tipo nectônico (amonites e belemnites), denunciando um progressivo aprofundamento das condições deposicionais. Neste domínio os níveis de folhelhos negros ricos em matéria orgânica aumentam em número e espessura, não obstante o nível de folhelhos negros mais espesso se encontre na zona inferior da unidade (Duarte & Soares 2002; Duarte et al. 2010, 2012).

Na seção tipo de São Pedro de Moel o Mb Polvoeira apresenta valores de COT geralmente superiores a 1%, com 50% das amostras analisadas por Duarte et al. (2010) mostrando valores de 5 a 6% e máximo de 22%. Lateralmente, acompanhando o decréscimo de espessura da unidade para norte e sul, os valores de COT decrescem

abruptamente para máximos de 8% em Montemor-o-Velho e 4% em Peniche. O querogênio é dominado por matéria orgânica amorfa (MOA > 71%), com contribuições variáveis de fitoclastos e palinomorfos. Dados de pirólise rock-eval indicam predominância de querogênio de tipo I e II (valor mediano de IH de 393mg HC/g COT e máximo de 637 HC/g COT) e elevado potencial de geração de hidrocarbonetos (valor mediano de S2 de 22.7 mg HC/g rocha e máximo de 78.1 mg HC/g rocha). Em Peniche os valores de COT, IH e S2 são geralmente baixos, atingindo valores relevantes apenas nos níveis de margas cinzentas laminadas do topo da unidade onde se registam máximos de 4%, 285 mg HC/g COT and 11.6 mg HC/g rocha, respectivamente (Duarte et al. 2012). Neste setor o querogênio revela forte influência continental marcada por um aumento na proporção de fitoclastos (Poças Ribeiro et al. 2013). Valores de T_{max} e refletância da vitrinita mostram que em afloramento o Mb Polvoeira se encontra termicamente imaturo em relação à geração de hidrocarbonetos (Duarte et al. 2012; Poças Ribeiro et al. 2013).

2.2.2.2. Mb MCNB, Fm Vale das Fontes

A Fm Vale das Fontes depositou-se entre o Pliensbaquiano Inferior e a base do Pliensbaquiano Superior (biozonas Jamesoni e Margaritatus) e apresenta distribuição bacinal mais vasta do que a unidade que a precede, a Fm Água de Madeiros. É caracterizada por uma série hemipelágica de alternâncias entre margas e calcários margosos rica em macrofauna bentônica e nectônica, atingindo espessura máxima de 90m em Peniche, onde se encontra definida a sua seção tipo (Duarte & Soares 2002; Duarte et al. 2010). Duarte & Soares (2002) propuseram a sua subdivisão em três membros informais: i) Margas e Calcários com Uptonia e Pentacrinus (MCUP); ii) Margas e Calcários Grumosos (MCG), com intercalações de margas laminadas, por vezes bastante expressivas e levemente betuminosas; e iii) Margo-Calcários com Níveis Betuminosos (MCNB). O Mb MCNB encontra-se particularmente bem desenvolvido nos setores mais distais da bacia (Peniche e São Pedro de Moel), onde atinge cerca de 30m de espessura, constituindo a parte mais argilosa e rica em matéria orgânica da Fm Vale das Fontes (Duarte & Soares 2002; Duarte et al. 2010), não obstante se registem alguns níveis ricos em matéria orgânica no topo do Mb MCG (Oliveira et al. 2006; Silva et al. 2006). O Mb MCNB é composto por margas laminadas cinzentas, por vezes com níveis de folhelhos negros muito ricos em matéria orgânica, alternando com calcários margosos, num conjunto localmente intensamente ferruginoso (limonítico).

Na seção tipo de Peniche o Mb MCNB apresenta valor mediano de COT de 2.53%, atingindo um máximo de 26.3% (Oliveira et al. 2006; Ferreira et al. 2010). O querogênio desta unidade é mais diversificado do que o do Mb Polveoeira devido a valores mais elevado das proporções de fitoclastos e palinomorfos, resultando em misturas de querogênio de tipo II e III (Ferreira 2010). Amostras com valores de COT superior a 2% são dominadas por MOA (> 62.3%), enquanto as restantes (COT < 2%) são caracterizadas por um grande aumento das proporções de fitoclastos e palinomorfos. Estas variações verificadas ao nível das fácies orgânicas têm reflexo nos dados de pirólise rock-eval (Oliveira et al. 2006). As amostras com COT > 2% apresentam valores de IH e S2 tipicamente maiores do que 200 mg HC/g COT (mediana = 300 mg HC/g COT) e 5 mg HC/g rock (mediana = 13.1 mg HC/g rocha), enquanto as amostras com valores de COT < 2% exibem valores inferiores a 100 mg HC/g COT e 2 mg HC/g rocha, respectivamente. Tal como verificado para o Mb Polveira, os dados de T_{max} e reflectância da vitrinita também indicam que em afloramento o Mb MCNB se encontra termicamente imaturo (Oliveira et al. 2006; Ferreira et al. 2010b).

2.2.2.3. Formação de Cabaços

A Formação de Cabaços (Fig. 2.7) é a primeira unidade depositada acima da mega-descontinuidade bacinal Jurássico Médio – Jurássico Superior. Apresenta espessuras e fácies muito variáveis, tanto vertical como lateralmente, correspondentes a sedimentos depositados em ambientes que exibem forte variação ao longo do tempo: continentais, transicionais e margino-marinhos (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo and Cabral 2004; Silva et al. 2014). Esta unidade compreende calcários não-marinhos com estratificação média a grosseira, margas e argilitos cinzento-escuro a negros e argilitos linhitos, bem como calcários margosos fossilíferos, finamente estratificados, laminitos microbiais e evaporitos. Os níveis ricos em matéria orgânica correspondem essencialmente aos linhitos, laminitos microbiais e margas e argilitos cinzento-escuro a negros, por vezes betuminosos, estando a sua ocorrência limitada na base pela descontinuidade bacinal e a topo pelo aparecimento da dasicladácea *Heteroporella lusitânica* (Ramalho 1970), característica da Fm de Cabaços e atribuída ao Oxfordiano Médio (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo & Cabral 2004; Silva et al. 2014). De entre as exposições aflorantes da Fm de Cabaços, os setores de Cabo Mondego, Pedrógão e Vale

de Ventos são aqueles que apresentam os níveis ricos em matéria orgânica mais expressivos e representativos à escala da bacia (Ana Azerêdo, comunicação pessoal).

Na região do Cabo Mondego esta unidade é constituída na base por uma associação de arenitos com ostraídeos, bioerros de coral e ostraídeos *in-situ*, calcários de rudistas, argilitos ricos em ostraídeos e calcários bioclásticos com corais. Acima surgem calcários, margas, linhitos e arenitos. Os níveis mais ricos em matéria orgânica correspondem às fácies margosas e linhitas (Silva et al. 2014). Esta associação de fácies regista marcadas flutuações entre ambientes marinhos e de água doce (Azerêdo et al. 2002). No setor de Pedrógão esta formação é caracterizada por intercalações de margas, calcários margosos e calcários ferruginosos, observando-se localmente níveis de argilitos negros, argilitos cinzentos e margas linhitas. Para o topo a sequência torna-se mais calcária, fossilífera e bioclástica, tornando-se evidentes características de pedogênese e de dissecação (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo & Cabral 2004). A variabilidade de fácies observada ao nível do afloramento traduz uma transição de ambientes de água doce a salobra na base, com curtos períodos de influência marinha, para ambientes parálicos a marino-marginais restritos com frequentes eventos exposição subaérea a topo (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo & Cabral 2004). Em Vale de Ventos, localizada na zona mais proximal da bacia, por contraste com Cabo Mondego e Pedrógão, a Fm de Cabaços é constituída por calcários pedogénicos, conglomerados, calcários margosos e margas e argilitos linhitas (Azerêdo & Cabral 2004; Silva et al. 2014). Na base da sequência o sistema de sedimentação era continental, protegido, de muito baixa profundidade (pântanos e turfeiras) e sem qualquer influência marinha, tendo sido sujeita a intensa exposição subaérea; para o topo da sequência passa-se gradualmente para um ambiente lagunar restrito (água doce-oligohalino) de reduzida influência marinha (Azerêdo & Cabral 2004). Para além destes setores, o trabalho de Spigolon et al. (2010) faz referência a conteúdos significativos em matéria orgânica no Vale das Rosas, na região da Serra de Montejuento. Aqui, a Fm de Cabaços é caracterizada por uma sequência exclusivamente carbonática, marcada na sua base por uma sequência de 20 a 30 metros de calcários laminados, localmente impregnados por betume ao longo dos planos de laminação, passando a topo a calcários com lamelibrânquios e amonites, totalizando uma espessura de aproximadamente 500m (Choffat 1893; 1901).

Os valores de COT da Formação de Cabaços são fortemente variáveis tanto em uma mesma seção como entre seções distintas, traduzindo a elevada variabilidade

verificada ao nível dos ambientes de deposição, quer a nível local como à escala bacinal (Silva et al. 2014). O valor de COT mais expressivo (30.6%) até à data foi obtido em linhitos da seção do Cabo Mondego (Silva et al. 2014), enquanto em Pedrógão e Vale de Ventos os valores de COT atingem máximos de 4.7 e 11.6%, respectivamente, em níveis pouco espessos (< 10 cm) de argilitos negros ou linhitos (Spigolon et al. 2010, Silva et al. 2014). Para os calcilutitos do Vale das Rosas são mencionados por Spigolon et al. (2010) valores de COT entre 2.87 e 4.93%.

Os trabalhos de Spigolon et al. (2010) e de Silva et al. (2014) demonstram que a variabilidade dos ambientes nos quais se depositaram os sedimentos que continuam a Fm de Cabaços se encontra nitidamente refletida na elevada amplitude de variação do conteúdo e tipo de matéria orgânica. Na seção de Cabo Mondego o conteúdo em fitoclastos do querogênio é sempre superior a 80%, apresentando valores de 40 a 98% em Pedrógão e de 60 a 94% em Vale de Ventos. Apesar do predomínio de matéria orgânica de tipo continental (equivalente a querogênio do tipo III e IV), algumas amostras revelam quantidades muito significativas de matéria orgânica do tipo I (até 60% de palinóforos do tipo *Botryococcus* em Pedrógão e matéria orgânica amorfa derivada de bactérias no Vale das Rosas) e do tipo II (matéria orgânica amorfa em Pedrógão e tecidos lenhosos e de folhas muito bem preservados no Cabo Mondego). Segundo Spigolon et al (2010), as especificidades do paleoambiente deposicional dos argilitos negros de Pedrógão, calcilutitos negros do Vale das Rosas e linhitos do Cabo Mondego permitiram a preservação desta matéria orgânica rica em hidrogênio, assegurando elevado potencial de geração de hidrocarbonetos para estas fácies. Com efeito, os autores registaram valores de S₂ entre 5 e 15 mg HC/g de rocha em Pedrógão, 17 e 32 mg HC/g de rocha no Vale das Rosas e valores máximos de 195 mg HC/g de rocha (o mais alto alguma vez registado na BL) no Cabo Mondego; já os valores de HI oscilam entre 467 e 622 mg HC/g COT em Pedrógão e encontram-se em torno de 564 mg HC/g COT no Vale das Rosas e de 300 mg HC/g COT no Cabo Mondego (com máximo de 644 mg HC/g COT). Com base nestes resultados o autor sugere que no que respeita ao potencial de geração de hidrocarbonetos, os intervalos do Jurássico Superior são pelo menos tão importantes quanto os intervalos do Jurássico Inferior. Os valores de T_{max} obtidos pelos mesmos autores mostram que a Fm Cabaços em afloramento se encontra imatura em relação à geração de hidrocarbonetos.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Com vista ao integral cumprimento dos objetivos expostos no capítulo introdutório foi delineado um percurso de trabalho adotando diversos métodos de trabalho, considerados adequados à caracterização das amostras coletadas em ambas as bacias em estudo; a subsequente apresentação e interpretação integrada dos resultados obtidos suportou a redação da presente tese de doutoramento. Pretende-se com este capítulo dar a conhecer os métodos utilizados assim como os propósitos específicos a atingir através de cada uma delas.

3.1. Amostragem

A amostragem nas bacias em estudo foi realizada em diversas etapas, tendo decorrido no período compreendido entre Julho de 2013 e Setembro de 2014. Esta etapa de trabalho visou a amostragem de: i) rochas com potencial gerador de hidrocarbonetos em secções litoestratigráficas pré-definidas e descritas no capítulo 2; ii) fases minerais antigênicas potencialmente traçadoras da circulação de fluidos hidrotermais e/ou hidrocarbonetos nessas secções litoestratigráficas; e iii) óleos e betumes.

3.1.1. Bacia do Paraná

A amostragem na Bacia do Paraná realizou-se em duas etapas. A primeira decorreu em Outubro de 2013, tendo sido realizada na litoteca da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) de Araraquara e em uma frente de lavra da pedreira Argipar, da empresa Partecal Partezani Calcários Ltda, localizada cerca de 10 km a sul da cidade de Rio Claro.

Na litoteca da CPRM foram amostrados três poços realizados pela CPRM no “Projeto a borda leste da Bacia do Paraná: integração geológica e avaliação económica” (Aboarrage e Lopes 1986): i) FP-07-PR (São Mateus do Sul, Paraná), localizado no flanco sudoeste do Arco de Ponta Grossa (APG); ii) FP-11-PR (Ortigueira, Paraná), próximo ao eixo do APG; e iii) FP-12-SP (Anhembí, São Paulo), localizado a nordeste do APG (Fig. 3.1).

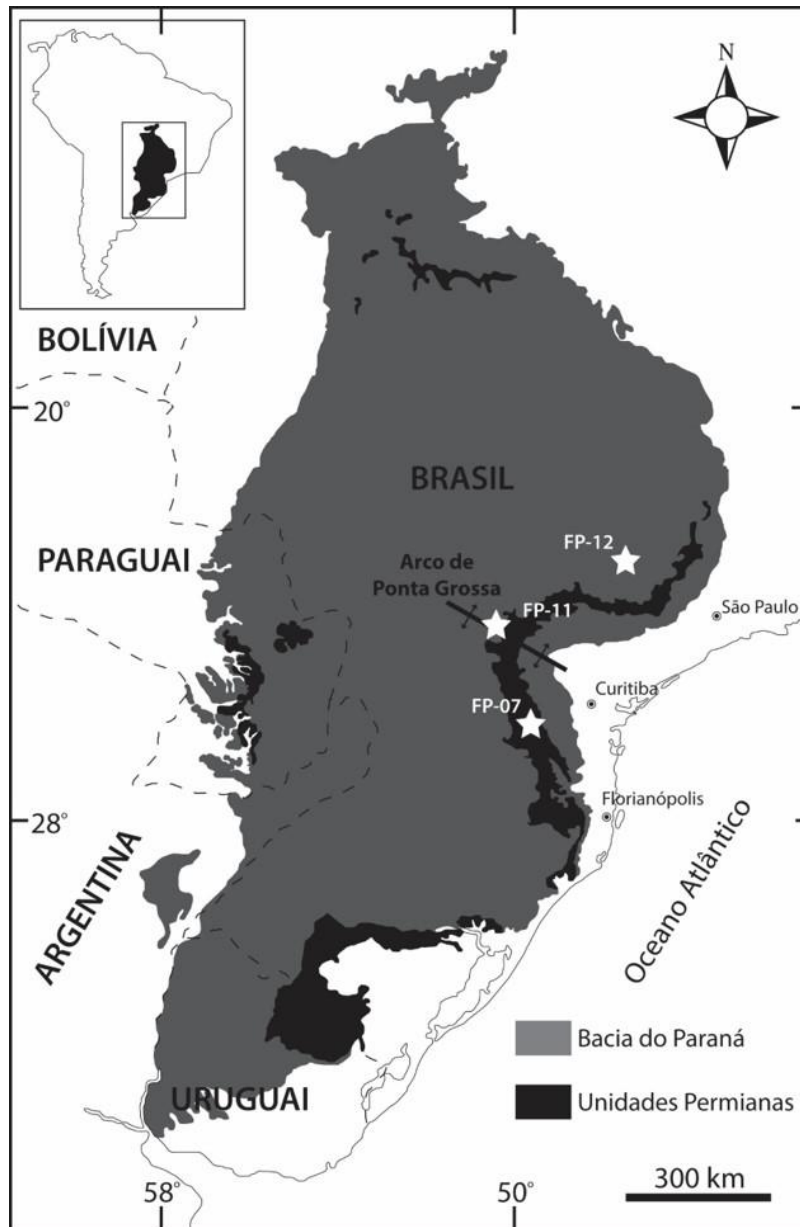


Figura 3.1: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (modificado de (Sant'Anna et al. 2006) com indicação da localização dos poços amostrados.

No furo FP-07-PR (Fig. 3.2) a Fm Irati apresenta 43,5 m de espessura, tendo sido intersetada aos 78,6 m de profundidade, sotoposta à Formação Serra Alta e sobreposta à Formação Palermo. É constituída na base por um nível com cerca de 16 m de folhelhos e siltitos cinzentos, atribuídos ao Mb Taquaral. Estes são sucedidos por 7,5 m de calcilitos cinzento-claros a escuros que marcam a base do Mb Assistência, sobrepostos por cerca de 8,5 m de folhelhos cinzento-escuros a negros, aos quais sucedem aproximadamente 5 m de calcilitos com intercalações de folhelhos cinzento-escuros, seguidos de novo pacote com 6,5 m de folhelhos cinzento-escuros a negros, totalizando 27,5 m. No furo

FP-11-PR (Fig. 3.2) a Fm Irati foi intersectada aos 350,8 m de profundidade e apresenta 34 m de espessura. A sequência sedimentar é idêntica à descrita para o furo FP-07-PR, pese embora a menor espessura apresentada pelo conjunto de fácies atribuídas ao Mb Assistência (aproximadamente 16,5 m). No furo FP-12-SP (Fig. 3.2) a Fm Irati foi intersectada a uma profundidade de 274,5 m, exibindo espessura de 39,5 m. Os folhelhos e siltitos cinzentos do Mb Taquaral apresentam uma espessura substancialmente menor (~6 m) do que aquela verificada nos furos anteriormente descritos. O Mb Assistência é dominado por níveis de folhelhos cinzento-escuros a negros intercalados com níveis de calcilitos de espessura variável (desde poucos milímetros até cerca de 1-1,5 metros), mas denotando uma tendência decrescente da base para topo, conferindo um aspecto rítmico à sequência. Esta sequência é interrompida aproximadamente a meio por um nível de calcilitos com cerca de 11 m de espessura, sendo o contato com os ritmitos que lhe estão sotopostos marcado pela presença de uma soleira de diabásio com aproximadamente 1 m de espessura. De acordo com Seifert (2013) o efeito térmico desta soleira de diabásio na sequência sedimentar faz-se sentir até cerca de 3 m abaixo e 10 m acima da mesma, tendo as amostras sido coletadas fora da zona de influência do diabásio.

A amostragem realizada procurou garantir a representatividade das fácies siliciclásticas da Fm Irati no bordo leste da bacia, visando estabelecer a sua assinatura geoquímica multi-elementar e isotópica multissistema (Sr, Nd e Pb) e apurar a amplitude de variação em uma seção transversal ao APG. Para esse efeito foi coletado um total de 36 amostras, das quais 22 correspondem a folhelhos negros e 14 a folhelhos cinzentos a cinzento-escuro atribuídos, respectivamente, ao Mb Assistência e ao Mb Taquaral, tendo sido evitados intervalos com nódulos silicosos ou (micro)fraturas colmatadas por carbonatos e/ou pirita. O posicionamento dos exemplares amostrados é dado na Figura 3.2.

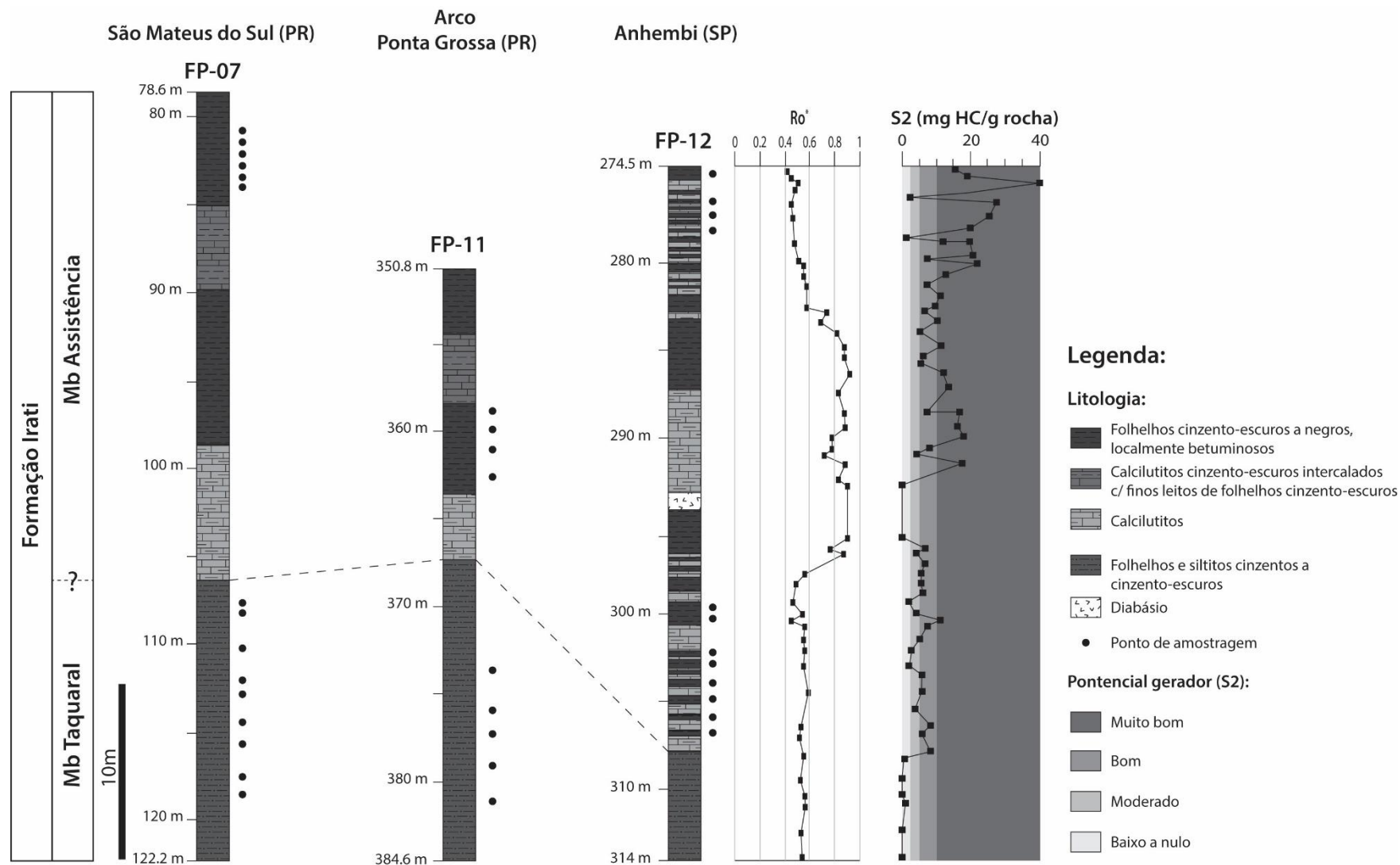
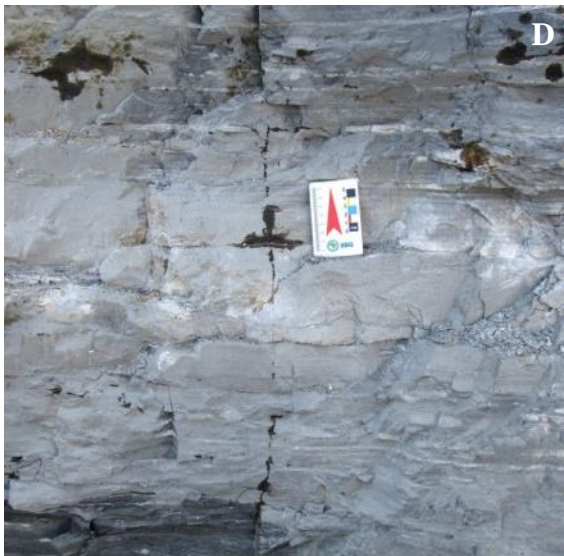
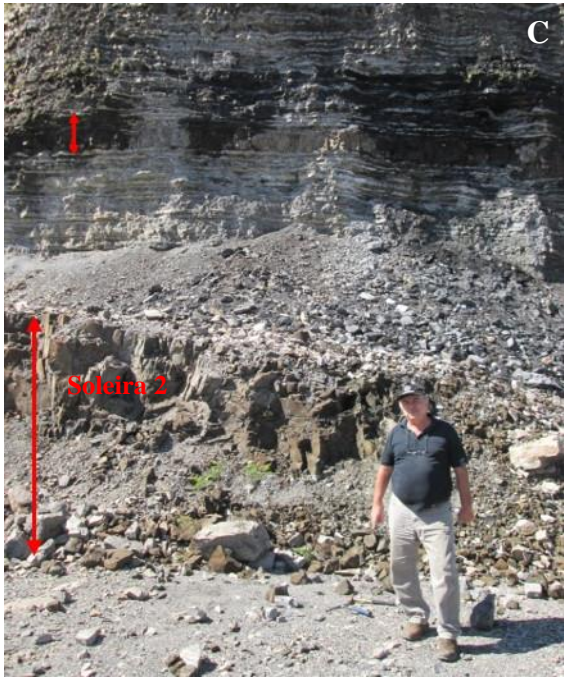
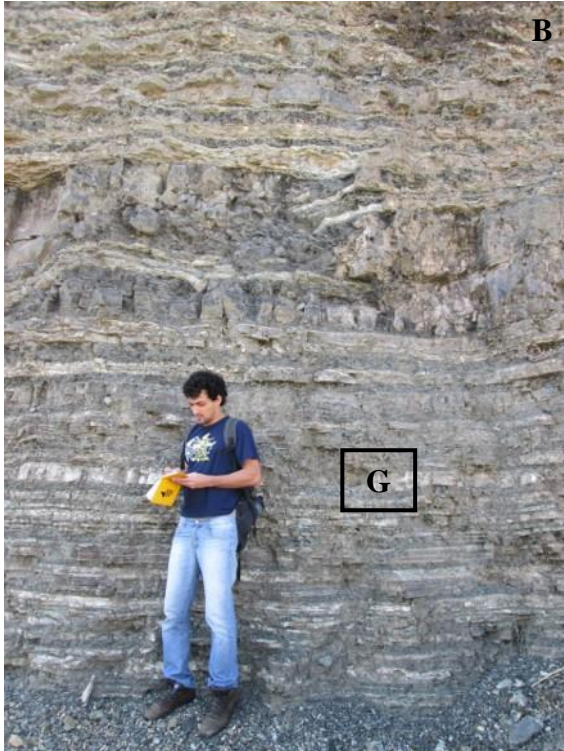
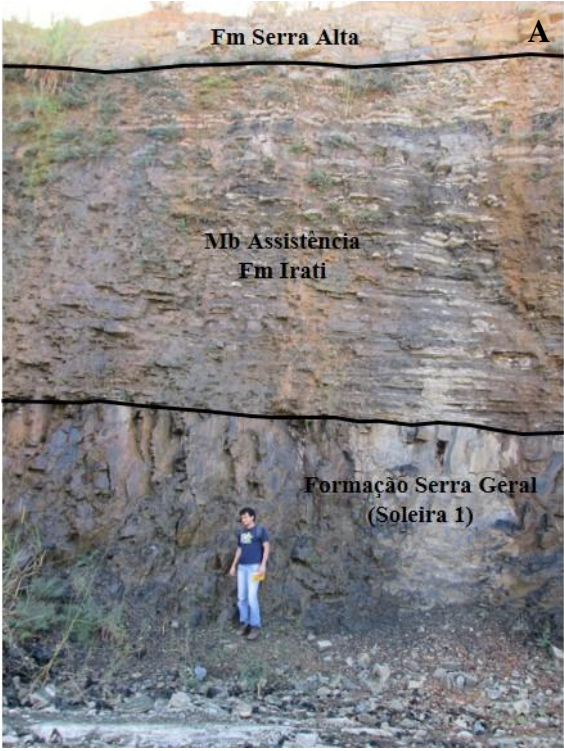


Figura 3.2: Coluna litoestratigráfica simplificada da Fm Irati intersetada nos poços FP-07-PR, FP-11-PR e indicação dos pontos amostrados (adaptado de Aboarrage and Lopes 1986). Dados de Ro^* e S2 do poço FP-12-SP retirados de Seifert 2013).

Na frente de lavra amostrada na Pedreira Partecal (Figs. 3.3A a C e 3.7) o Mb Assistência da Fm Irati apresenta espessura variável entre aproximadamente 7 e 12 metros, de N para S, ao longo de uma extensão aflorante de aproximadamente 500 metros. No topo da sequência observa-se cerca de 1 metro de espessura de siltitos cinzentos de aspecto maciço da Fm Serra Alta, os quais dão lugar, por contato bem marcado, concordante, às litologias do Mb Assistência da Fm Irati. Neste afloramento o Mb Assistência é constituído, do topo para a base, por um domínio com cerca de 10 metros de espessura máxima, caracterizado por alternâncias rítmicas de níveis centimétricos a decimétricos de folhelhos cinzento-escuro e calcários de cor creme a acastanhado. A este domínio de ritmitos sucede um de natureza carbonática com espessura mínima de aproximadamente 2 metros (a sua base não é visível), constituída por calcilitos negros, denotando laminação milimétrica, aos quais se associam níveis de calcário de tonalidade mais clara, creme a acastanhado, sendo frequentes níveis e lenticulas subparalelos à laminação, bem como nódulos e concreções, constituídos por silicatos e/ou carbonatos. Esta sequência é intersetada por duas soleiras de diabásio da Fm Serra Geral dispostas subparalelamente aos planos de estratificação. Uma (de ora avante denominada soleira 1), instalada a cerca de 5 m do topo do Mb Assistência, observável ao longo de toda a extensão do afloramento, apresenta possança fortemente variável, com aproximadamente 4m no setor norte, diminuindo gradualmente até atingir cerca de 0,5 m para sul (Figs. 3.3A a C). A outra soleira (de ora avante denominada soleira 2) aflora apenas no setor sul do afloramento onde apresenta uma possança mínima de 2 metros, não sendo visível a sua base (Fig. 3.3C). As condições de afloramento não permitem aferir da sua extensão e espessura para norte. Os efeitos associados à instalação destas soleiras de diabásio traduzem-se em forte recristalização e/ou silicificação dos níveis carbonáticos, bem como em perda de laminação dos níveis de folhelho mais próximos às mesmas. Nos níveis mais próximos à soleira 1 são observáveis transformações mineralógicas nos nódulos, os quais apresentam preenchimentos de carbonato grosseiro e/ou fases silicatadas, muitas vezes denotando crescimento concêntrico (Fig. 3.3G). A sequência é cortada em toda a sua extensão por uma importante rede de fraturas (sub)milimétricas a centimétricas seladas por carbonatos grosseiros \pm pirita \pm óleo, documentando eventos de circulação de fluidos hidrotermais e hidrocarbonetos neste setor da bacia (Figs. 3.3D a L).



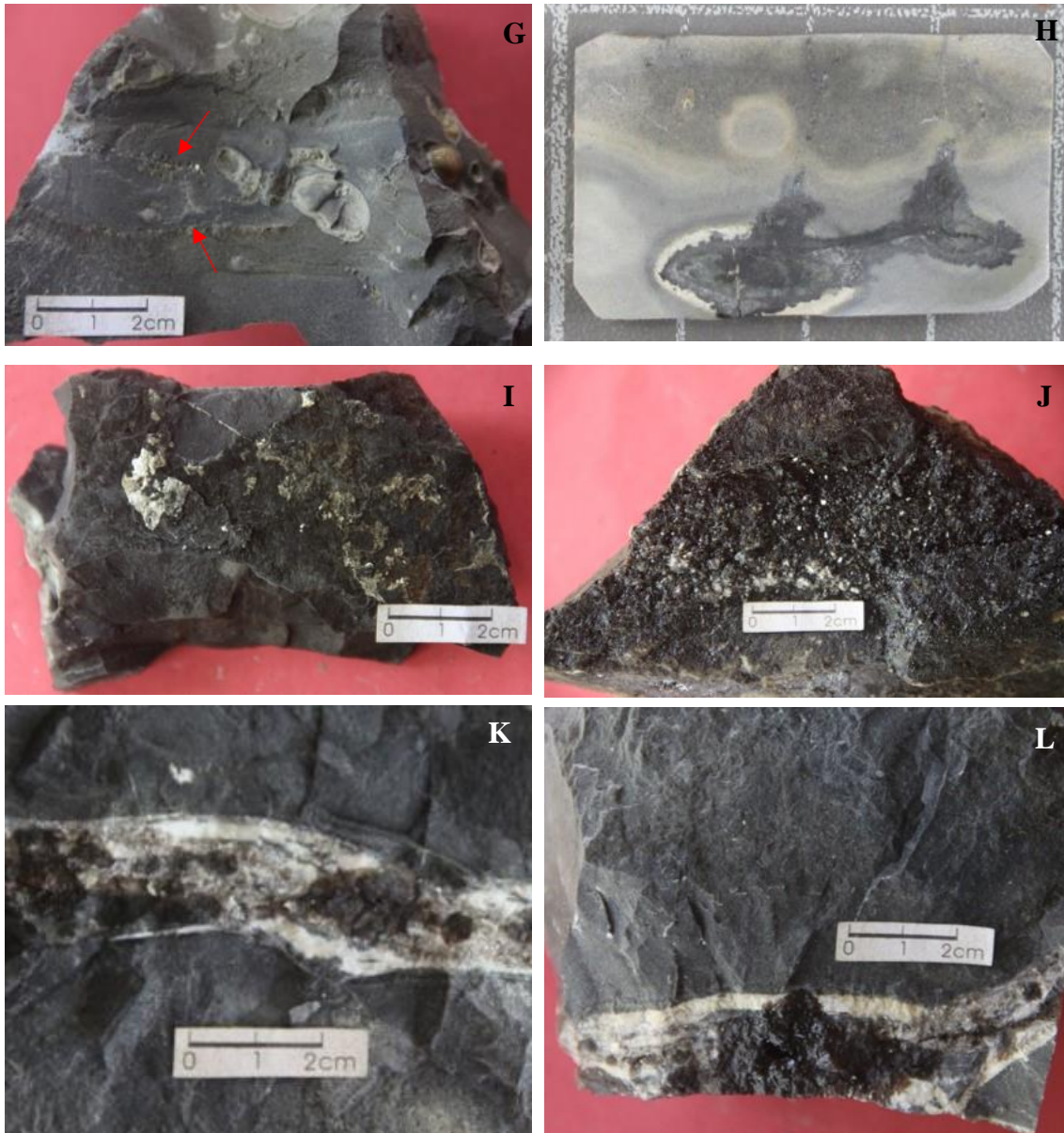


Figura 3.3: **A, B e C)** Vista geral do afloramento em três setores, de norte (A) para sul (C), evidenciando as alternâncias rítmicas de rochas carbonáticas e folhelhos e a presença das duas soleiras de diabásio. Note-se a forte diminuição de possança da soleira 1 de norte para sul. **D)** Exsudação de óleo no domínio carbonático ao longo de uma rede subortogonal de fraturas. **E)** Detalhe da soleira 2 exibindo rede de fraturas milimétricas colmatadas por carbonatos. **F)** Detalhe de calcilito negro do domínio carbonático (base da figura D) evidenciando forte impregnação de óleo ao longo dos planos de laminação e fraturas subverticais que o seccionam. Realce para a presença e lenticulas subcentimétricas compostas por fases silicatadas e carbonato grosseiro. **G)** Amostra de calcário fortemente recristalizado coletada a muro da soleira 1 (localização na figura B) com fraturas tardias preenchidas por pirita (setas) e apresentando nódulos e concreções constituídos por carbonato grosseiro e/ou fases silicáticas. **H)** Detalhe da foto anterior após corte da amostra exibindo exsudação de óleo ao longo de fraturas discretas. **I)** Amostra de diabásio da soleira 1 apresentando pirita e carbonato em fratura. **J)** Amostra de diabásio da soleira 2 exibindo óleo, carbonato e pirita em fratura. **K e L)** Fraturas subverticais em calcilitos negros recristalizados do domínio carbonático exibindo preenchimentos rítmicos de carbonatos em cujos interstícios existe abundante óleo.

A amostragem incidu nos preenchimentos das diversas fraturas e os exemplares coletados foram objeto de análises de isótopos radiogênicos (Sr, Nd e/ou Pb) visando a caracterização da fonte do óleo e dos fluidos hidrotermais dos quais precipitaram os carbonatos e a pirita.

A segunda etapa de amostragem teve como objetivo a coleta de amostras adicionais de óleo para análise de isótopos radiogênicos (Sr, Nd, Pb e Os) e decorreu entre Junho e Setembro de 2014 em diversos afloramentos localizados no centro-leste do Estado de São Paulo onde se verificam ocorrências superficiais de exsudações de óleo em níveis carbonáticos dos ritmitos da Fm Irati e de arenitos asfálticos da Fm Pirambóia (Fig. 3.7).

Ocorrências de óleo em níveis carbonáticos intercalados com folhelhos negros da Fm Irati podem ser observadas em diversos afloramentos de pedreiras localizadas entre Piracicaba e Itapetininga (Fig. 3.7). O óleo ocorre predominantemente preenchendo porosidade vugular e fraturas milimétricas dispostas ortogonalmente aos níveis de folhelho (Fig. 3.4), apresentando-se extremamente viscoso em fraturas frescas, mas tomando rapidamente consistência sólida após exposição ao ar (Fig. 3.5). O contexto destas ocorrências é sugestivo de migração secundária muito curta do óleo gerado nos níveis de folhelhos negros para os níveis carbonáticos que lhes estão sobrejacentes, tornando-as um local propício para o estudo das características isotópicas radiogênicas de óleo gerado pela Fm Irati e não sujeito a extensa migração secundária. Para este estudo foram coletados diversos exemplares de rochas carbonáticas impregnadas por óleo na pedreira Fertical, localizada entre as localidades de Cesário Lange e Pereiras, e nas pedreiras Bernardino & Cia e João Vieira, localizadas na região de Saltinho, entre os municípios de Piracicaba e Tietê (Fig. 3.7).



Figura 3.4: Vista geral das alternâncias entre níveis carbonáticos e folhelhos do Mb Assistência da Fm Irati nos afloramentos das pedreiras de João Vieira (A) e Bernardino (B).

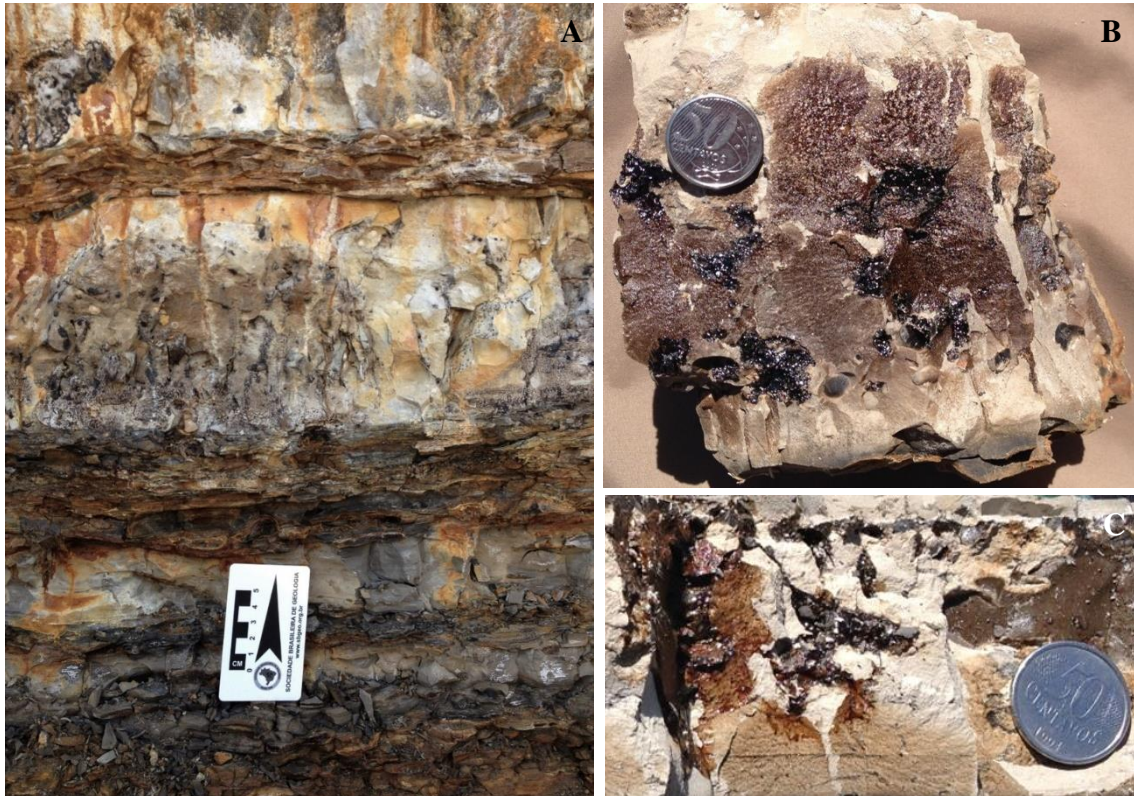


Figura 3.5: **A)** Detalhe do afloramento da pedra de João Vieira destacando a presença de óleo em fraturas irregulares nos níveis carbonáticos dispostas ortogonalmente aos de folhelhos. **B)** Óleo em porosidade vugular (pedreira de João Vieira). **C)** Óleo em fratura e porosidade vugular (pedreira de Bernardino).

Segundo Araújo (2003) as 26 ocorrências de arenitos asfálticos da Fm Pirambóia identificadas no Estado de São Paulo encontram-se distribuídas por duas regiões: i) no município de Anhembi, junto ao Rio Tietê, na zona do Alto Estrutural de Anhembi, e ii) na zona compreendida entre os municípios de Bofete, Guareí e Angatuba, na área de influência da estrutura do Jacu. A coleta de exemplares de arenitos asfálticos teve lugar nas ocorrências da Fazenda Betumita, localizada a nordeste do município de Anhembi, na área do Alto Estrutural homônimo, e na do Morro do Bofere, situada a sul da cidade de mesmo nome, na área da estrutura do Jacu, aqui tomadas como representativas das ocorrências de cada uma das regiões supramencionadas. Com efeito, a ocorrência de Betumita é a mais notável de entre as identificadas até à data, com um volume estimado em aproximadamente 6 milhões de barris de óleo pesado, imaturo, de elevada viscosidade (~5° API) e teor médio a elevado de enxofre (Thomaz Filho 1982); as ocorrências da área da estrutura do Jacu, em virtude das suas similaridades, proximidade e distribuição espacial, são tidas como correspondentes a um único grande volume inicial de óleo (Araújo 2003). Na ocorrência da Fazenda de Betumita o óleo ocorre tanto sob a forma de impregnações maciças em sequências métricas de arenito fino com estratificação entrecruzada a plano-paralela como em séries métricas a decamétricas de aspecto listrado

dado pela alternância entre níveis (sub)centimétricos de arenito fino impregnado com óleo e níveis estéreis de arenito siltoso (Fig. 3.6A e B). Os exemplares de arenitos asfáltico foram coletados nos domínios maciços, em função da sua maior impregnação em óleo, em vários pontos ao longo da corta. No afloramento visitado no Morro do Bofete foram coletadas várias amostras ao longo de uma sequência de arenitos finos com estratificação entrecruzada fortemente impregnados por óleo, os quais se encontram sobrepostos a uma sequência de arenitos siltosos que apenas apresentam impregnação ao longo de fraturas subverticais que terão constituído caminho de migração do óleo até aos arenitos finos (Fig. 3.6C e D).

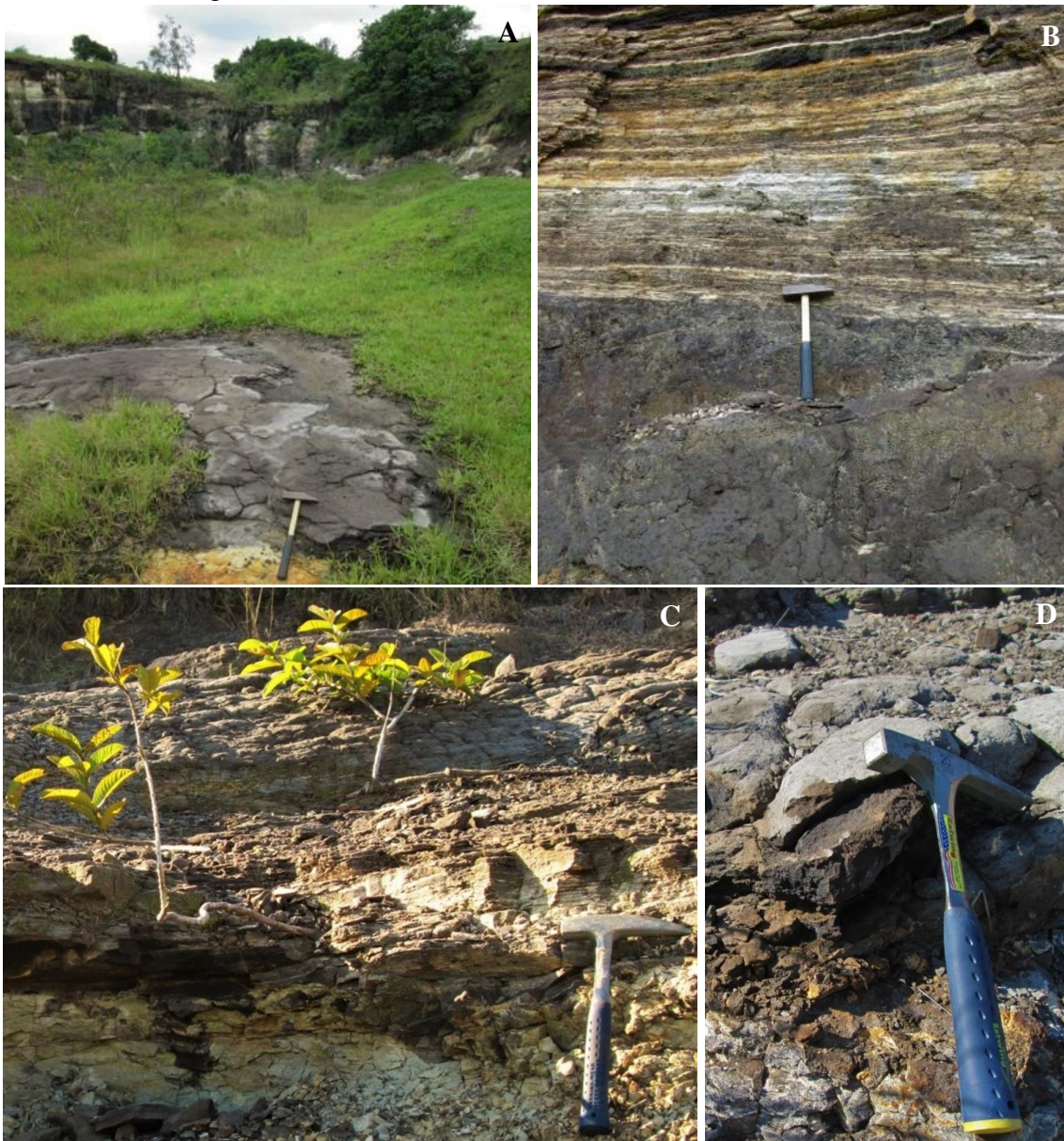


Figura 3.6: **A)** Arenito fino da Fm Pirambóia com impregnação maciça de óleo na base da corta da Fazenda Betumita; **B)** Transição entre domínio de impregnação maciça de óleo em arenito fino para um outro de carácter listrado, caracterizado por alternâncias entre níveis de arenito fino impregnado por óleo e níveis de arenito siltoso estéril (Fazenda Betumita). **C)** Arenito fino com impregnação maciça de óleo a topo de nível de arenito siltoso estéril (Morro do Bofete). **D)** Pormenor do nível de arenito fino com impregnação maciça de óleo (Morro do Bofete).

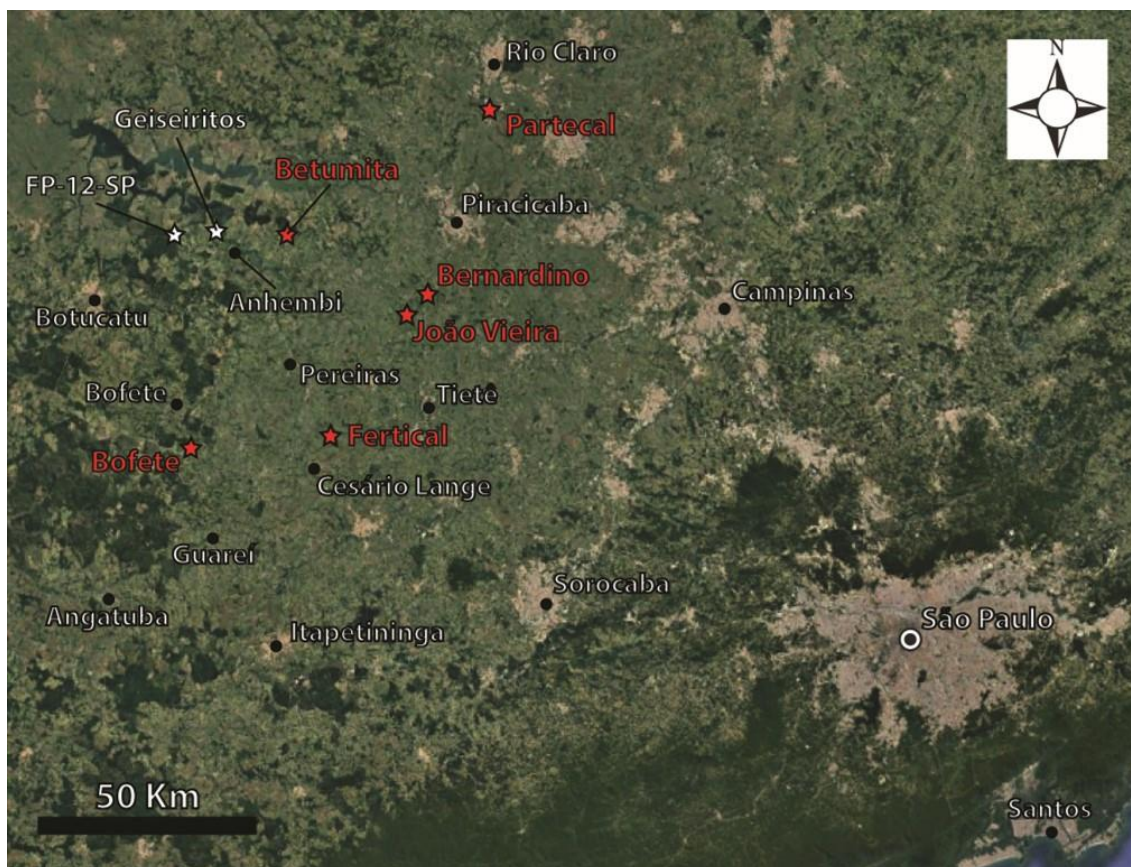


Figura 3.7: Mapa com localização dos afloramentos visitados no centro-leste de São Paulo para coleta de exemplares de carbonatos, pirita e óleo (indicados a vermelho). Adaptado de Google Earth (2016).

A totalidade das amostras de folhelho coletadas ($n=36$) foram selecionadas para análise de carbono orgânico total, geoquímica multielementar e isotópicas de Sr, Nd e Pb. Adicionalmente foram preparadas 6 amostras compósitas, representativas de cada um dos intervalos amostrados, para análise por difração de raios-X. A amostra compósita FP12-B foi posteriormente subdividida em duas alíquotas em função da identificação de porções dololíticas intercaladas com o folhelho, as quais constituem até cerca de 10% do seu volume total. Os dados de geoquímica multielementar e o respectivo controle de qualidade constam do Anexo B.

De entre as amostras de óleo coletadas nos diversos afloramentos visitados na região centro-leste do Estado de São Paulo 9 foram selecionadas para análises isotópicas de Pb, Sr, Nd e Os: 4 representativas do óleo extremamente viscoso presente em porosidade vugular e fraturas milimétricas subperpendiculares à estratificação de níveis carbonáticos intercalados com níveis de folhelho negro do Mb Assistência da Fm Irati, coletadas nas pedreiras Bernardino & Cia, João Vieira e Fertical (Figs. 3.4, 3.5); ii) 4 de óleo pesado extraído dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia amostrados na Fazenda

Betumita e no Morro do Bofete (Fig. 3.6); iii) uma de óleo leve preenchendo porosidade intersticial associada aos preenchimentos rítmicos de calcita de um veio subvertical de possança centimétrica que corta os calcilutitos negros recristalizados do domínio carbonático da Mb Assistência da Fm Irati na Pedreira Partecal (Figs. 3.3D, K e L).

Foram realizadas análises isotópicas de Pb e Sr em 6 exemplares de pirita coletados na pedreira Partecal. Três destas amostras correspondem a piritas que preenchem fraturas tardias afetando níveis de calcário recristalizado localizados imediatamente a muro da soleira de diabásio 1 da Fm Serra Geral; as relações de corte exibidas por estas fraturas, que intercetam nódulos e concreções de caráter zonado e mineralogicamente heterogêneo, denotando transformações mineralógicas que traduzem a progressão de reações metamórficas resultantes do incremento do gradiente térmico local associado à instalação das soleiras de diabásio na sequência sedimentar, sugerem claramente que a circulação do fluido a partir do qual precipitaram as piritas é posterior à instalação destas últimas. A presença de óleo em fraturas que afetam estes nódulos e concreções (Fig. 3.3G e H) revela a existência de um evento de migração de hidrocarbonetos em fase posterior à instalação das soleiras, não sendo, todavia, possível precisar se a circulação do fluido do qual precipitaram as piritas é contemporâneo da migração do óleo. As outras três amostras de pirita (PA-12) apresentam íntima associação com óleo (Fig. 3.3J), preenchendo fraturas que cortam o diabásio da soleira 2.

3.1.2. Bacia Lusitânica

A amostragem na Bacia Lusitânica foi concretizada em duas etapas. A primeira decorreu em Julho de 2013 e teve como enfoque o reconhecimento dos afloramentos representativos das unidades a serem posteriormente amostradas. A segunda missão de campo, em que foi realizada o essencial da amostragem, foi realizada entre Julho e Agosto de 2014.

A amostragem das unidades Jurássicas com potencial gerador de hidrocarbonetos da BL para estudos de carbono orgânico total, geoquímica multi-elementar e isotópica radiogénica multissistema (Os) em rocha total foi realizada em afloramentos para os quais existe um controle detalhado das suas características sedimentológicas, (bio)estratigráficas e de geoquímica orgânica, em função dos diversos estudos a eles dedicados visando estas temáticas (Sinemuriano Tardio – Pliensbaquiano Superior: (Duarte & Soares 2002; de Oliveira et al. 2006; Duarte et al. 2010; Duarte et al. 2012; Silva et al. 2011; 2015); Oxfordiano Inferior (?) a Médio: Azerêdo et al. 2002; Azerêdo and Cabral 2004; Spigolon et al. 2010; Silva et al. 2014).

No que respeita às unidades do Jurássico Inferior a coleta de exemplares decorreu nas seções-tipo de São Pedro de Moel e Peniche (Fig. 3.12), correspondentes à porção mais distal da bacia e onde se encontram mais bem desenvolvidos o Mb Polvoeira (Fm Água de Madeiros; Sinemuriano) e o Mb MCNB (Fm Vale das Fontes; Pliensbaquiano). Em ambos os casos a amostragem foi direcionada para os níveis de folhelhos negros em virtude do seu maior conteúdo em matéria orgânica e potencial gerador de hidrocarbonetos comparativamente aos níveis calcários e margosos das respetivas unidades (Oliveira et al. 2006; Duarte et al. 2012). Em São Pedro de Moel foram colhidos 11 exemplares de folhelho negro ao longo de toda a extensão do Mb Polvoeira e 2 do Mb MCNB (Figs. 3.8A, B e 3.9). Em São Pedro de Moel, em função da presença de falhas e corredores de cisalhamento que afetam o corte na exposição do Mb MLOF não é possível estipular com precisão o posicionamento das amostras coletadas, todavia, os dois exemplares amostrados terão correspondência sensivelmente com a base e zona intermédia do corte de Peniche (Luís Duarte, comunicação pessoal). No decorrer deste trabalho de amostragem foram identificados vários pontos em que a sequência sedimentar se encontra afetada por fraturas escalonadas subperpendiculares à estratificação, de direção NW/NNW – SE/SSE, seladas por pirita e/ou calcita, denunciando eventos de circulação de fluidos na BL (Fig. 3.8C e D). De entre as ocorrências identificadas foram

amostradas aquelas apresentando preenchimentos de pirita: uma na sequência do Mb Polvoeira, no corte da Praia da Pedra do Ouro, e outras duas no corte da Praia da Pedra Lisa, na parte superior do Mb homônino (Fm Água de Madeiros). Em cada destes pontos foram colhidas 6 sub-amostras de pirita ao longo da extensão de deformação observável. No corte da Praia do Portinho da Areia Norte, em Peniche, foram colhidas: i) duas amostras do Mb Polvoeira (Fm Água de Madeiros), uma de calcário bioclástico posicionada sensivelmente a meio da unidade e uma de uma marga cinzento-escuro, fortemente laminada, posicionada próximo a topo; e ii) 8 amostras de folhelhos negros da Fm Vale das Fontes, uma do topo do Mb MCG e as restantes ao longo da extensão do Mb MCNB (Figs. 3.8E, F e 3.9). Os 10 m que constituem o Mb Polvoeira em Peniche têm correspondência, com base em bioestratigrafia de amonites, com o topo do corte de São Pedro de Moel (Luís Duarte, comunicação pessoal).



Figura 3.8: **A)** Visão geral do nível de folhelho negro mais espesso do Mb Polvoeira na seção de São Pedro de Moel (Praia da Pedra do Ouro); **B)** Folhelhos negros e margas laminadas no topo do Mb Polvoeira (Praia de Água de Madeiros, São Pedro de Moel); **C)** Fraturas escalonadas colmatadas por carbonato grosseiro na base do Mb Polvoeira (Praia da Pedra do Ouro); **D)** Sistema conjugado de fraturas escalonadas colmatadas por pirita na base do Mb Polvoeira (Praia da Pedra do Ouro). **E)** Visão geral do corte da VF Vale das Fontes na Praia do Portinho da Areia Norte (Peniche); **F)** Detalhe de nível de folhelho negro na base do Mb MCNB. Seta vermelha em A) indica a posição da escala. Caixa em E) indica a localização da figura F.

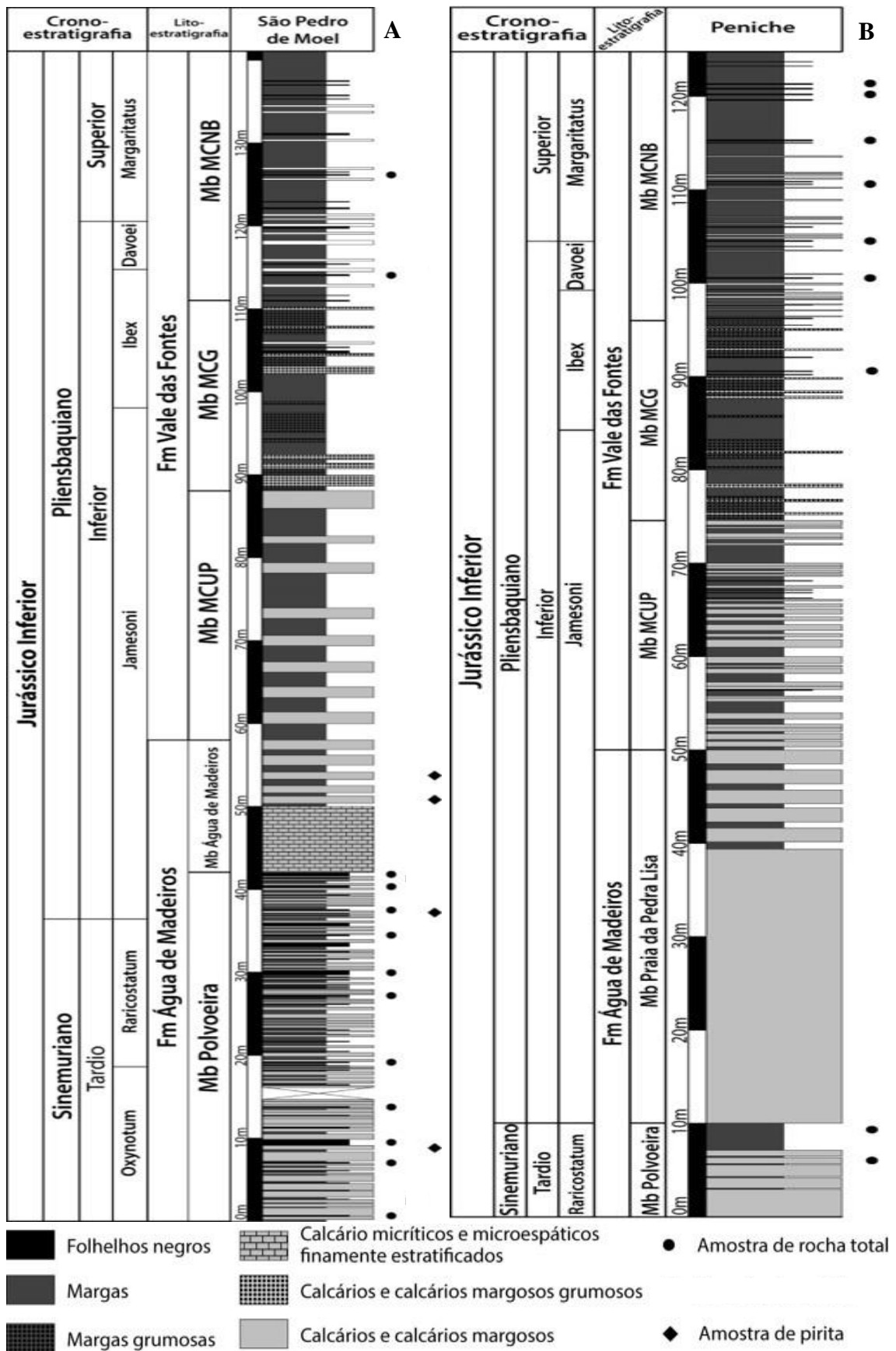


Figura 3.9: Coluna litoestratigráfica das formações Água de Madeiros e Vale das Fontes em São Pedro de Moel (A) e Peniche (B), com indicações dos níveis amostrados em cada unidade. Modificado de Duarte et al. (2010, 2012) e Silva et al. 2011).

A amostragem da Fm de Cabaços (Oxfordiano Inferior a Médio, Jurássico Superior) realizou-se no Cabo Mondego, Pedrógão, Vale de Ventos e Vale das Rosas que constituem os setores aflorantes da BL em que os níveis ricos em matéria orgânica apresentam maior expressão (Fig. 3.11) (Azerêdo et al. 2002; Spigolon et al. 2010; Silva et al. 2014). Nestas seções foram coletados 9 exemplares (Figs. 3.10 e 3.11): i) uma margas cinzento-escuro e uma margas negra linhítica no Cabo Mondego; ii) um argilito negro, um argilito cinzento-escuro e um calcário-margoso com fragmentos linhíticos em Pedrógão; iii) duas margas negras em Vale de Ventos; iv) um calcilutito castanho-escuro em Vale das Rosas.

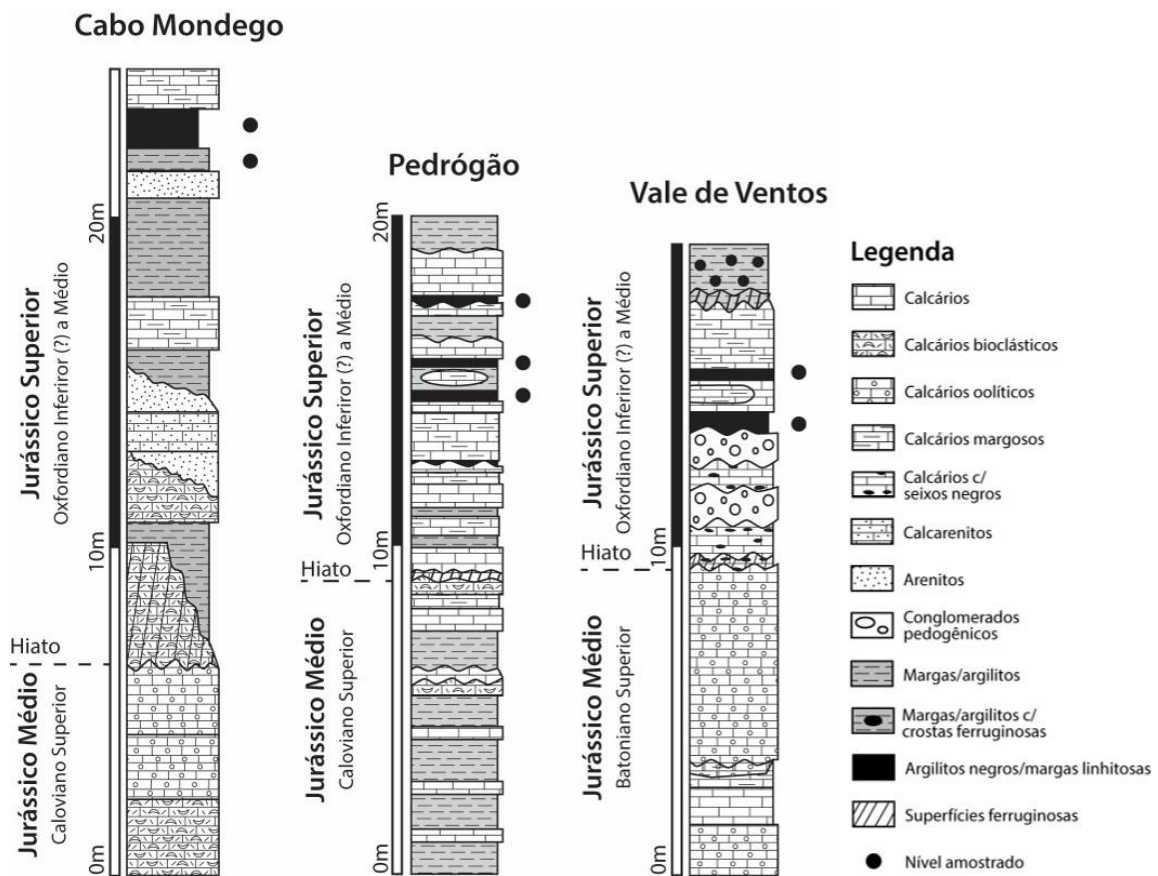


Figura 3.10: Coluna litoestratigráfica da transição Jurássico Médio – Oxfordiano nas seções de Cabo Mondego, Pedrógão e Vale de Ventos, com indicação dos níveis amostrados da Fm de Cabaços (Oxfordiano). Modificado de Azerêdo et al. (2002) e Silva et al. (2014).



Figura 3.11: **A, B e C)** Detalhe dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços amostrados na seção de Pedrógão (A – argilito negro, B – argilito cinzento-escuro, C – calcário-margoso com fragmentos linhitosos. **D)** Pormenor do nível de marga negra linhítica de Fm de Cabaços amostrado no Cabo Mondego. **E)** Afloramento constituído por calcilutitos da Fm de Cabaços no Vale das Rosas. **F)** Detalhe da amostra de calcilutito colhida no Vale das Rosas. Realce para a presença de óleo ao longo dos planos de laminação e em fratura subvertical em associação a calcita.

As amostras de óleo cru utilizadas nesta tese para análises de geoquímica de isótopos radiogénicos (Re-Os) foram cedidas pela Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC, Portugal). Os 7 exemplares fornecidos pela ENMC proveem de poços realizados no setor central da Bacia Lusitânica, na região de Torres Vedras (Fig. 3.12):

- Benfeito-1: poço realizado em 1982 pela Petrogal cerca de 13 km a ENE da cidade de Torre Vedras, tendo atingido a Fm de Dagorda (Triássico) a uma profundidade de 3343 m. Trata-se de um óleo leve (44° API), recuperado de reservatório carbonático fraturado da Fm Montejunto entre os 1303 e 1321 m de profundidade.

- Barro-1: poço superficial (122 m) executado pela Charles Dodge em 1992, cerca de 3 km a sul de Torres Vedras, tendo recuperado óleo com 24.5° API em arenitos da Fm Abadia (Kimmeridgiano, Jurássico Superior).

- Fracares-1: poço efetuado em 1999 pela Fracares Project a cerca de 6km a ENE de Torres Vedras, com profundidade máxima de 312,5 m, tendo atingido a Fm de Cabaços e recuperado óleo em calcários fraturados da Fm Montejunto.

- Aldeia 1, 6, 7 e 9: conjunto de poços superficiais (profundidades entre os 165 e os 210 m) e muito próximos entre si (perfil com apenas 350 m de comprimento) realizados pela Mohave em 2003 (ALD 1 e 6) e 2007 (ALD7 e 9) a cerca de 300 m do local onde foi perfurado o poço Fracares-1. Recuperaram óleo em calcários fraturados da Fm Montejunto, tendo os últimos dois apresentado também *shows* de óleo na Formação Abadia.

Com exceção do óleo recuperado nos poços Benfeito-1 e Barro-1, não é feita referência nos relatórios a que tive acesso ao grau API dos óleos recuperados, todavia, através sua observação macroscópica facilmente se verifica que apresentam viscosidade muito semelhante à do óleo do poço Barro-1.

No que concerne à amostragem de hidrocarbonetos foram ainda coletados uma amostra de arenito betuminoso na Praia de Paredes de Vitória e uma amostra de pirobetume em um afloramento de uma pedreira em Cesaredas (Fig. 3.12). A ocorrência da Praia de Paredes de Vitória (Fig. 3.13A a E) é reveladora da importante relação existente entre o desenvolvimento dos diapiros da Fm Dagorda (constituídos por argilas, dolomitos e gesso) e a geração de caminhos de migração vertical do óleo das rochas geradoras para as rochas reservatório. Neste local a sequência sedimentar é constituída por quatro unidades cretáceas depositadas entre o Albiano e o Maastrichtiano (da base para o topo): i) arenitos da Fm Figueira da Foz, ii) calcários da Fm Cacém, iii) arenitos e conglomerados da Fm Grés Superior, assentando sob a unidade anterior em discordância angular marcada por um nível de brecha peridiapírica e iv) argilitos vermelhos da Fm Taveiro (Pena dos Reis & Pimentel 2010). O óleo terá migrado aproveitando a superfície

de fraqueza constituída entre a parede do diapiro e a sequência sedimentar, encontrando-se impregnado nos arenitos da Fm Figueira da Foz, na brecha peridiapírica da Fm Cacém e nos arenitos grosseiros da Fm Grés Superior. Subordinadamente observa-se óleo colmatando fraturas subverticais milimétricas a (sub)centimétricas nos calcários Cenomanianos. Na pedraira de Cesaredas afloram calcários oobioclásticos do Grupo Candeeiros do Jurássico Médio, equivalentes laterais proximais das unidades hemipelágicas do Grupo Brenha (porção distal da bacia). A ocorrência de hidrocarbonetos neste local regista-se sob a forma de pirobetume (hidrocarboneto sólido insolúvel em solventes orgânicos) que se encontra a marcar extensas superfícies estilolíticas dos calcários oobioclásticos.



Figura 3.12: Localização dos pontos de amostragem de hidrocarbonetos (a vermelho): óleo cru (região de Torres Vedras: Benfeito-1, Barro-1, Aldeia 1 a 9 e Fracares-1), arenito betuminoso (Paredes de Vitória) e pirobetume (Cesaredas). Restantes pontos (a branco) assinalam os locais de coleta de amostras de rocha total (Cabo Mondego, Pedrógão, São Pedro de Moel, Peniche e Vale das Rosas) e pirita (São Pedro de Moel). Adaptado de Google Earth (2016).

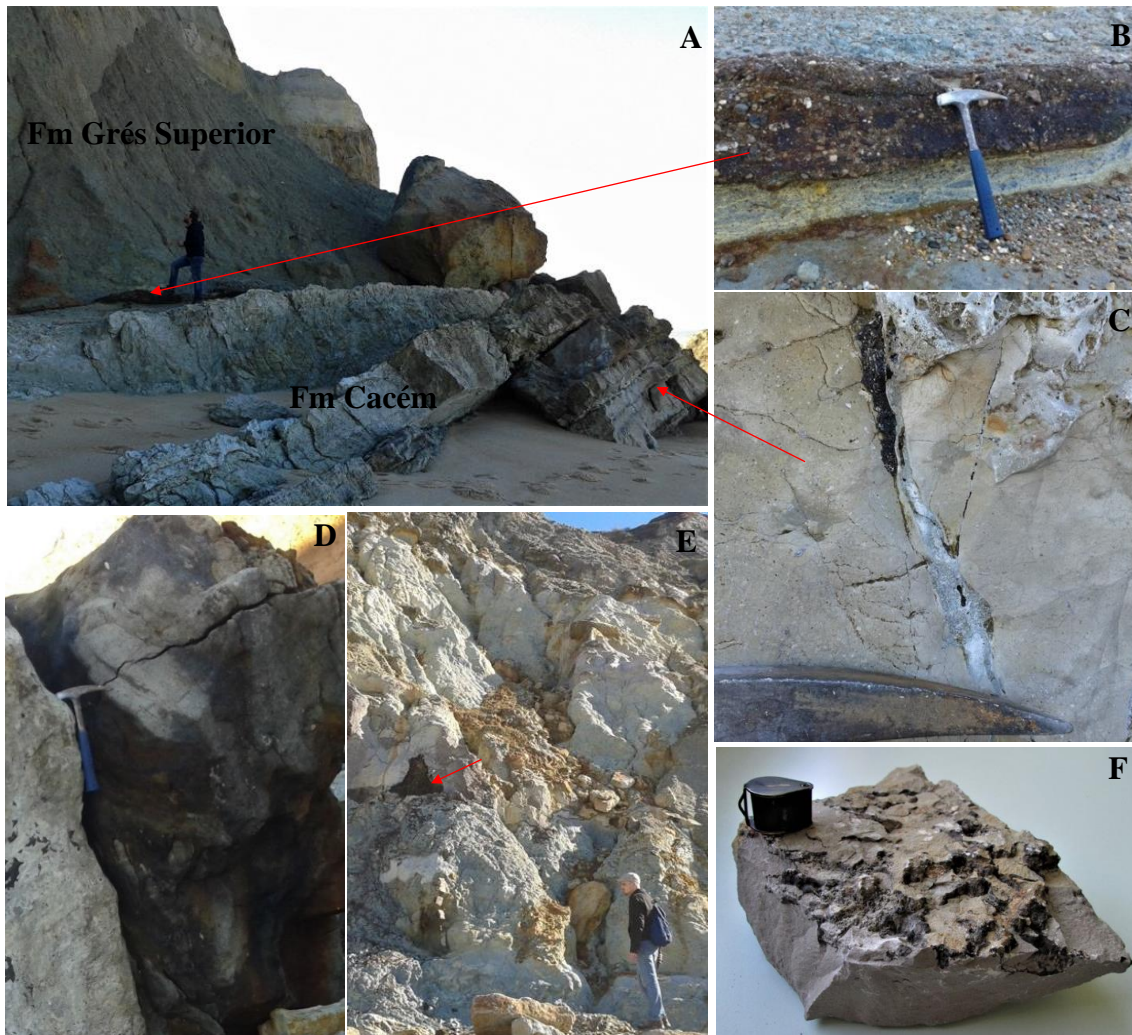


Figura 3.13: A) Vista do afloramento visitado na Praia de Paredes de Vitoria. Discordância angular entre os calcários Cenomanianos da Fm Cacém, no topo dos quais se observa nível de brecha, resultante da deformação associada à ascensão do diapiro salino durante o Cretáceo Superior, e os arenitos grosseiros da Fm Grés Superior (Turoniano – Campaniano). B) Detalhe da impregnação de óleo no nível de brecha peridiapírica. C) Fraturas tardias, subverticais, colmatadas por óleo e calcita nos calcários da Fm Cacém. D) Bloco caído de arenito da Fm Grés Superior denotando forte impregnação em óleo. E) Arenitos betuminosos amostrados da Fm Figueira da Foz, os quais afloram na zona mais proximal ao diapiro da Fm Dagorda (localizado à esquerda dos arenitos na foto). F) Pirobetume marcando superfícies estilolíticas em calcário biooolítico do Gp Candeeiros (Cesaredas).

3.2. Determinação de Carbono Orgânico Total

Com exceção do procedimento prévio de pulverização das amostras, esta etapa de trabalho foi realizada no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Pesou-se 0.26 g de amostra pulverizada em um cadinho de porcelana de fundo poroso de massa conhecida. A componente carbonática foi eliminada por adição de HCl 6N até preencher o volume do cadinho, ficando em reação por um período de 24h. O passo seguinte consistiu na lavagem das amostras com água destilada a ferver ($\approx 100^{\circ}\text{C}$), eliminando cloretos potencialmente formados aquando do ataque com HCl, seguindo-se várias lavagens com água destilada à temperatura ambiente até se atingir a neutralidade da solução, verificada com papel indicador universal a cada lavagem. O excesso de água foi descartado por secagem em estufa a 60%. No final registrou-se o peso de cada amostra de forma a obter o peso da amostra descarbonatada.

O COT foi determinado com um analisador LECO SC-144DR. As amostras foram introduzidas individualmente no forno do equipamento onde se deu a sua combustão total, em atmosfera inerte a 1350°C . Durante a combustão da amostra, o carbono liberado é convertido em CO_2 e medido na célula de infra-vermelhos. O equipamento foi devidamente calibrado para que a percentagem de COT fosse fornecida em função do peso inicial da amostra (i.e., pré-descarbonatação). Como medida de controle de qualidade dos resultados analíticos foram realizadas análises duplicadas e de padrões internacionais. Como rotina do laboratório foi ainda quantificado o resíduo insolúvel (RI) de cada amostra. O RI corresponde à fração da amostra não eliminada pelo ataque ácido, admitindo eliminação total dos carbonatos durante a acidificação; este parâmetro foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{RI} = (\text{MRI} / \text{Mi}) \times 100$$

onde MRI corresponde à massa do resíduo insolúvel (massa da amostra descarbonatada) e Mi à massa inicial da amostra.

3.3. Geoquímica Multi-elementar de Rocha Total

A preparação das amostras para análise de geoquímica multi-elementar foi realizada no Laboratório de Tratamento de Amostras do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e nos laboratórios de Receção, Lavagem e Serração de Amostras e de Pulverização de Amostras do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. As amostras foram cortadas em serra diamantada, seguido desbaste por intermédio de disco diamantado de forma a remover qualquer contaminação resultante do contato entre a serra e as amostras. Depois de secas as amostras foram cominuídas manualmente com auxílio de um pilão de aço inoxidável até à sua redução a fragmentos com cerca de 0,5 cm. Estes fragmentos foram misturados e quarteados, de modo a obter uma fração entre 50 e 120 g de forma a garantir a homogeneidade e, por conseguinte, a representatividade de cada amostra. No caso específico das amostras da Fm Irati colhidas em poços foi utilizada a totalidade da amostra dada a sua reduzida dimensão. Seguiu-se a pulverização das frações obtidas através de agitação em moinho de anéis de ágata.

As análises de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Bacia do Paraná e da Bacia Lusitânica foram solicitadas a laboratórios distintos. No primeiro caso as análises foram requeridas ao Acme Analytical Laboratories Ltd (AcmeLabs; Vancouver, Canadá), tendo sido selecionado o pacote analítico “LF202 Total Whole Rock Characterization with AQ200 add on”; no outro as amostras foram enviadas para análise no Activation Laboratories Ltd (ActLabs; Ontário, Canadá) e foram selecionados os pacotes analíticos “Code 4E Research”, com a opção adicional “4E ICP/MS”, e “Code 4F-C”. A determinação da concentração da maior parte dos elementos em ambos os laboratórios foi realizada por ICP-MS e o procedimento de digestão das amostras seguiu procedimentos idênticos. Estes últimos foram realizados por fusão de uma alíquota de amostra pulverizada com metaborato/tetraborato de lítio, seguido de digestão em HNO₃. Os elementos contemplados na opção adicional AQ200 do AcmeLabs foram determinados após digestão da amostra em água-régia modificada (HNO₃, HCl e H₂O destilada na proporção de 1:1:1). No pacote analítico “Code 4E Research”, do ActLabs, a determinação de Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, S e Zn foi realizada após ataque das amostras com sucessivos ácidos (HF, HNO₃, HClO₄ e HCl). As concentrações de Au, As, Br, Co, Cr, Hg, Ir, Mo (para valores de concentração superiores a 100 ppm), Sb, Sc, Se e W, assim como dos elementos de terras raras das amostras Po_P2, Po_SPM3, Po_SPM8, VF5 e

VF_SPM2 foram determinadas por ativação neutrônica instrumental (INAA). A análise de C-total (e S-total, no caso do Acme Labs) foi realizada por intermédio de infravermelhos após combustão de uma alíquota de amostra. A qualidade dos resultados foi monitorizada pela análise de padrões internacionais e amostras duplicadas. Os detalhes sobre as condições analíticas, bem como a totalidade dos resultados obtidos para cada uma das bacias estudadas podem ser encontrados nos anexos B1 e B2.

3.4. Difração de Raios-X

Este método foi aplicado na caracterização das fases minerais constituintes das amostras da Fm Irati (Bacia do Paraná), enquanto procedimento auxiliar às interpretações decorrentes do trabalho de geoquímica multi-elementar de rocha total.

A preparação das amostras teve lugar no Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos (LABPETRO) do IEE/USP, visando a sua análise enquanto rocha total e fração argila (< 2 μm). Para a análise como rocha total, os fragmentos cominuídos de cada amostra foram moídos manualmente com auxílio de almofariz e pilão de ágata, em leves movimentos circulares, até que apresentassem uma granulometria fina e homogênea, semelhante à de pó-de-talco (sem, contudo, se proceder à pulverização total da amostra), o qual foi analisado por difração de raios-x (DRX) segundo as condições a seguir especificadas. A preparação das amostras para análise da fração argila requereu um pré-tratamento para eliminação da matéria orgânica, realizada por intermédio de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%), a temperatura controlada de 60°C, por um período de 40 a 60 minutos, seguido de lavagem com água destilada e centrifugação. Após este passo as amostras foram colocadas em suspensão e a fração argila pipetada e centrifugada. A identificação dos argilominerais foi realizada através de tratamentos convencionais (amostra seca ao natural, solvatada com etilenoglicol e calcinada a 500°C por 4h; Moore and Reynolds Jr. 1997) e específicos para a identificação de espécies de esmectita trioctaédrica (Christidis & Koutsopoulou 2013). Em resumo, além do difratograma de rocha total, um conjunto de cinco difratogramas foi obtido para a fração argila (< 2 μm) de cada uma amostras. Para efeitos de identificação, os difratogramas foram identificados como:

1. Difratoograma N: argila seca ao natural.
2. Difratoograma E: argila solvatada com vapor de etilenoglicol por um mínimo de 16 horas, visando a confirmação da presença de esmectita.
3. Difratoograma A: argila calcinada a 500°C por 4h, visando a detecção da presença de caulinita e/ou clorita.
4. Difratoograma NAE: a mesma lâmina de argila usada para obtenção do difratoograma N foi calcinada a 500°C por 90 minutos, seguido de solvatação com vapor de etilenoglicol a 60°C por pelo menos 16 horas. Este procedimento procurou detetar a presença de estevensita.
5. Difratoograma CsCl: uma alíquota da fração argila (< 2 µm) foi saturada duas vezes com solução de cloreto de céσιο (CsCl) 1M, seguido de lavagens com água destilada e centrifugação, teste com nitrato de prata e solvatação com vapor de glicerol (60°C por 20h). Este procedimento visou a identificação da espécie de esmectita trioctaédrica presente nas amostras.

A totalidade das análises de DRX foi realizada utilizando o difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da USP. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu K alpha, 40 kV, 40 mA. Os difratogramas de amostra total foram obtidos por varrimento entre 2 e 75 graus 2θ e os da fração argila entre 2 e 30 graus 2θ. A identificação das fases minerais foi efetuada com o software DRXWin, versão 5.1 (Martín 1999), auxílio de fichas de identificação do International Centre for Diffraction Data (ICDD) e dados de literatura (Moore & Reynolds Jr. 1997, Christidis & Koutsopoulou 2013).

3.5. Geoquímica de Isótopos Radiogênicos

As análises isotópicas de Sr, Nd e Pb tiveram lugar nos laboratórios do CPGeo do IGc-USP, tendo as de Re-Os sido realizadas no Laboratório de Geoquímica e Geocronologia de Rochas Geradoras e Sulfetos do Centro de Geoquímica da Universidade de Durham, no Reino Unido, sob orientação do Prof. Dr. David Selby.

Todos os reagentes utilizados no decorrer dos trabalhos laboratoriais são de altíssima pureza. A água é filtrada, destilada e purificada num sistema Milli-Q para remoção de íons; os ácidos são purificados por sub-ebulição em garrafas de teflon e/ou destiladores de quartzo.

3.5.1. Preparação das amostras para análises isotópicas

3.5.1.1. Rocha total

Para as análises isotópicas de Sr, Nd e Pb em rocha total foram utilizadas alíquotas do material pulverizado para análise de geoquímica multi-elementar. A preparação das amostras para análise isotópica de Re-Os seguiu procedimento semelhante ao descrito para a preparação de amostras para análise de geoquímica multielementar, tendo sido preparadas no Laboratório de Geoquímica e Geocronologia de Rochas Geradoras e Sulfetos do Centro de Geoquímica da Universidade de Durham. As principais diferenças em relação ao procedimento anteriormente descrito consistem: i) no envolvimento das amostras de mão e do martelo de aço inoxidável utilizado para a sua cominuição em vários sacos de plástico, por forma a evitar contato das amostras com o metal do martelo; e ii) na pulverização em moinho de anéis de zircônio.

3.5.1.2. Óleos

A preparação das amostras de óleo compreendeu duas etapas distintas: i) sua extração da matriz carbonática ou siliciclástica da rocha reservatório, no caso das amostras da Bacia do Paraná e das amostras PV-1 e CES da Bacia Lusitânica; e ii) separação dos asfaltenos dos óleos da Bacia Lusitânica (com exceção do arenito betuminoso PV1) e da amostra PA11 da Bacia do Paraná para análise de Re-Os. Esta

etapa de trabalho teve lugar no Laboratório de Geoquímica e Geocronologia de Rochas Geradoras e Sulfetos do Centro de Geoquímica da Universidade de Durham, com exceção da extração de óleo da amostra BFT-2 que foi realizada no CPGeo, seguindo procedimento equivalente, e na qual foram apenas realizadas análises isotópicas de Sr, Nd e Pb.

3.5.1.2.1. Extração de óleo/betume e pirobetume da matriz inorgânica da rocha reservatório

Esta etapa de trabalho seguiu uma metodologia ligeiramente modificada de Selby & Creaser (2005), em virtude da elevada viscosidade dos óleos a extrair. O procedimento adotado iniciou-se com a desagregação dos arenitos betuminosos e a fragmentação dos calcários, sem contato com metal, e seleção manual dos fragmentos mais ricos em óleo. Colocou-se cerca de 1 g de arenito betuminoso desagregado ou vários fragmentos de calcário ricos em óleo em tubos de centrifugação, adicionando-se 0,5 mL de CHCl_3 e agitando-se vigorosamente; de seguida transferiu-se a solução para um outro tubo de centrifugação de 15 mL. Este procedimento foi repetido até não ser possível extrair mais óleo da matriz inorgânica com o CHCl_3 . A solução óleo- CHCl_3 foi centrifugada por 5 min. a 4000 rpm, transferida com auxílio de uma pipeta para um novo tubo de centrifugação de 15 mL e novamente centrifugada nas mesmas condições, de modo a garantir a sua completa separação de quaisquer sedimentos em suspensão. Terminada esta última etapa a solução foi transferida para um frasco de borossilicato e colocada a evaporar em chapa aquecedora a 80°C numa “clean-box” (a evaporação de soluções ou secagem de amostras no decorrer desta tese de doutoramento foram invariavelmente realizados em chapa aquecedora dentro de uma “clean-box”, pelo que a partir deste momento se omitem estes últimos termos referindo-se apenas os atos de evaporar soluções ou secar amostras). O procedimento foi repetido até extração da massa de óleo desejada.

O isolamento do pirobetume seguiu procedimento diferente, uma vez que se trata de um hidrocarboneto sólido não solúvel em solventes orgânicos. Depois de previamente isolados da matriz inorgânica por sucessivas etapas de britagem com auxílio a pilão de aço inoxidável (envolvidos em sacos de plástico para evitar contato entre o material a analisar e o metal do pilão), os fragmentos de pirobetume foram catados à lupa binocular,

selecionando-se apenas fragmentos sem evidências de alteração. Os fragmentos selecionados foram moídos em pilão de ágata até apresentarem uma dimensão entre 60 e 100 mesh.

3.5.1.2.2. Separação de asfaltenos de amostras de óleo cru

A separação de asfaltenos para análise de Re-Os foi apenas realizada nas amostras de óleo da Bacia Lusitânica e na amostra PA11 da Bacia do Paraná, dado que as restantes amostras em análise correspondem a óleos pesados, os quais são naturalmente enriquecidas em Re e Os em função do seu avançado estado de (bio)degradação (Selby & Creaser 2005; Cumming et al. 2014).

Num frasco de borossilicato de 60 mL, previamente pesado, foram adicionados 40 mL de n-heptano a 1 g de óleo. O conteúdo foi agitado vigorosamente para garantir a completa dissolução do óleo no n-heptano. O frasco foi colocado em posição horizontal, num oscilador, durante uma noite ou por um período mínimo de 8 h. Após este período, o conteúdo do frasco foi transferido para um tubo de centrifugação de 50 mL e centrifugado durante 5 min. a 4000 rpm de forma a assegurar uma total separação entre os maltenos e os asfaltenos (mais densos, precipitados no fundo do tubo). Os maltenos foram descartados e os asfaltenos lavados sucessivamente com n-heptano (alíquotas de 0,25 mL) até a solução se apresentar completamente transparente, garantindo que a totalidade dos maltenos foi removida. Os asfaltenos foram transferidos para um frasco de borossilicato de 3 mL (previamente pesado) utilizando uma pequena quantidade de CHCl_3 (≈ 1 mL: $4 \times 0,25$ mL), e colocados a secar para evaporar o CHCl_3 . A operação foi repetida até obter a massa de asfaltenos desejada para análise (entre 100-200 mg por análise).

Da amostra de óleo de Benfeito (≈ 2 g) não houve precipitação de asfaltenos. Da amostra PA11 apenas se obteve 0,046g de asfaltenos de 2,667 g de óleo cru ($\approx 1,7\%$ de asfaltenos). Tendo em consideração que apenas haviam sido extraídos 4 g de óleo cru da sua matriz rochosa, optou-se por não se continuar a extração de asfaltenos uma vez que era necessário garantir amostra suficiente para análise dos restantes sistemas isotópicos em estudo. As análises de Re-Os destas duas amostras foram realizadas em óleo total. As

restantes amostras de óleo da Bacia Lusitânica apresentaram percentagens de asfaltenos entre 3,7 e 7,3%.

3.5.1.3. Concentração de pirita

A separação de concentrados pirita foi iniciada com uma primeira etapa de redução da dimensão do tamanho das amostras por intermédio de pilão de aço inoxidável e posterior pré-concentração por seleção dos fragmentos mais ricos neste mineral. O material resultante da etapa anterior foi depois sujeito a sucessivas etapas de redução da dimensão dos fragmentos da amostra e peneiramento até atingir a fração em que a pirita se encontra preferencialmente concentrada, o que dependeu da estimativa visual da sua granulometria. Os concentrados obtidos através da passagem nas peneiras foram lavados para retirar o pó e secos em lâmpada aquecedora. Posteriormente foi eliminada a fração magnética (quando existente) com recurso a um imã de mão. Na fase seguinte o material foi sujeito a separação por líquidos pesados, primeiro com utilização de bromofórmio ($d = 2,82 \text{ g/cm}^3$), seguido de iodeto de metileno ($d = 3,32 \text{ g/cm}^3$), nos quais os minerais mais densos, entre os quais a pirita ($4,8 \text{ a } 5 \text{ g/cm}^3$), precipitam e os minerais menos densos permanecem em suspensão. Após esta etapa o material que passou pelo iodeto de metileno foi lavado e colocado a secar em lâmpada aquecedora, tendo-se posteriormente procedido à catação manual das piritas à lupa binocular.

3.5.2. Análises isotópicas de Rb-Sr, Sm-Nd e Pb-Pb

3.5.2.1. Ataque Químico

3.5.2.1.1. Rocha Total

As análises foram realizadas por ataque químico natural uma vez que as concentrações de Rb, Sr, Sm e Nd haviam sido previamente determinadas em alíquotas das mesmas amostras pelos estudos de geoquímica multi-elementar.

Considerando o elevado conteúdo em matéria orgânica das amostras em estudo (COT até 22%), que exige condições de ataque mais oxidantes e energéticas do que aquelas necessárias para a digestão ácida de amostras exclusivamente inorgânicas ou de

muito baixo conteúdo em matéria orgânica, o ataque químico foi realizado com uma mistura de ácidos diferente daquela utilizada no procedimento padrão do CPGeo (i.e. HF e HNO₃ concentrados na proporção de 3:1), seguindo a mistura de reagentes recomendada pelo método 3052 da *US Environmental Protection Agency* (EPA 1996) adotada, por exemplo, por Sanabria-Ortega (2012) para a digestão de rochas geradoras de hidrocarbonetos: HNO₃ (concentrado) e HF (concentrado) na proporção de 3:1, com adição de H₂O₂ (30%), até um volume máximo de 2 mL, de modo a garantir a completa oxidação da matéria orgânica (EPA 1996). Por razões equivalentes, o ataque teve lugar em bombas de digestão ácida do tipo PARR ou num sistema de micro-ondas CEM MARS-5, com um sistema de tubos EasyPrep. O trabalho realizado demonstrou que a qualidade da digestão é idêntica quer na digestão por intermédio de bombas PARR como no sistema microondas, produzindo soluções sem resíduo e transparentes.

O procedimento iniciou-se com a pesagem de 75 a 100 mg de amostra pulverizada em bombas/tubos de teflon. Adicionou-se uma mistura de HNO₃ (concentrado), HF (concentrado) e H₂O₂ (30%) na proporção de 3:1:1 (até um máximo de 2 mL de H₂O₂), totalizando 5 mL no caso da digestão em bombas PARR e 10 mL quando digeridas no micro-ondas. As amostras foram colocadas em pré-ataque numa “clean-box”, à temperatura ambiente, por um período mínimo de 12 h, agitando sempre que possível. No caso do ataque em bombas PARR as amostras foram colocadas em forno aquecedor à temperatura de 220°C por um período de 5 dias. No equipamento de micro-ondas o ataque foi realizado com um programa definido para atingir uma temperatura de 220°C em 20 min., seguido de um período de “hold” de 10 m. Após a etapa de digestão as amostras foram transferidas para béqueres do tipo Savillex (de ora avante, denominados savillex) e colocadas a secar a 60-70°C. Adicionou-se 0,5 mL de HNO₃ concentrado ao resíduo, subsequentemente colocado a evaporar. Uma vez seco, o resíduo foi recuperado com 10 mL de HCl 6M e, em savillex fechado, colocado em aquecimento por uma noite a ≈100°C. Não se verificando a existência de resíduo após este período a amostra foi colocada a evaporar, estando após este procedimento pronta para a separação química de elementos em coluna.

3.5.2.1.2 Óleos e betumes

A digestão ácida de óleos e betumes é um procedimento que não havia sido ainda realizado no CPGeo. Por esse motivo foi necessário proceder à realização de testes de digestão destes materiais. Para o efeito utilizaram-se bombas PARR de 23 mL. De acordo com as indicações do fabricante, tendo em conta o seu volume, a massa de material orgânico a ser digerido não deve ultrapassar 0,1 g e a quantidade de solução ácida não deve exceder 3 ml. Estes testes fizeram uso de uma amostra de óleo leve, fornecida pelo orientador do candidato, e uma amostra de pirobetume de Cesaredas.

Pesaram-se três alíquotas de óleo com cerca de 0,05g e foram testados três ataques químicos distintos:

1) 1,125mL de HNO₃ (concentrado) + 0,375 mL de H₂O₂ (30%), seguindo ataque idêntico ao proposto pelo método 3052 da EPA (1996) e ao utilizado por Sanabria-Ortega (2012);

2) 1 mL de HNO₃ (concentrado) + 0,5 mL de HCl (concentrado), de acordo com ataque proposto por Selby et al. (2007);

3) 1,5mL de HNO₃ concentrado.

Após um período de uma noite de pré-ataque em “clean box” à temperatura ambiente as amostras foram colocadas por 12h em estufa a 150°C. Após este período a amostra 1 apresentava-se transparente com coloração levemente amarelada e as restantes transparentes e de cor amarela, indicando que não havia ocorrido digestão completa do material orgânico. As amostras foram novamente colocadas na estufa, desta vez a 220°C, por mais 2 dias. Quando retiradas da estufa: i) a amostra 1 a solução apresentava-se sem resíduo, transparente e incolor, indicando digestão total do óleo; ii) a amostra 2, apesar de sem resíduo e transparente, apresentava-se cor-de-laranja devido à grande quantidade de gases dissolvidos, tornando-se incolor após libertação dos gases presentes em solução; iii) a amostra 3 apresentava-se sem resíduo e transparente, mas de coloração amarelo-claro, indicando não ter havido digestão total do material orgânico. Os resultados deste teste de digestão ácida mostraram que tanto o ataque com uma solução de HNO₃ (concentrado) + H₂O₂ (30%) na proporção de 3:1 como o ataque com água-régia invertida constituíam um método eficaz para a digestão de óleo cru. Todavia, o óleo utilizado neste teste era extremamente leve, pelo que se tornava premente testar a eficácia deste método

de digestão numa matriz orgânica mais complexa. Para esse efeito escolheu-se uma amostra de pirobetume coletado na Bacia Lusitânica.

Tendo ambos os ataques acima descritos sido bem-sucedidos na digestão da amostra, produzindo resultado final idêntico (i.e., solução sem resíduo, transparente e incolor), optou-se por realizar o teste de digestão do pirobetume com a solução de HNO₃ (concentrado) + H₂O₂ (30%), uma vez que havia o receio de que a libertação de voláteis durante o ataque de uma matriz orgânica mais complexa fosse ainda mais intensa do que a verificada aquando da digestão do óleo leve. Após 3 dias na estufa a 220°C a amostra apresentava-se sem resíduo, transparente e de coloração esverdeada, tonalidade esta que desapareceu após a libertação dos gases em solução, dando lugar a uma solução incolor. As amostras digeridas permitiram a análise isotópica de Pb e Sr nos pirobetumes mas apenas de Pb no óleo cru (Tabela 3.1). Em nenhuma das amostras foi possível a análise de Nd, certamente em função da muito baixa concentração deste elemento nos hidrocarbonetos analisados.

Tabela 3.1: Resultados isotópicos de Pb em amostras de teste de digestão de óleo cru e pirobetume

AMOSTRA	MATERIAL	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro 2σ %	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro 2σ %	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro 2σ %	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	erro 2σ
Ces2	Pirobetume	18.825	0.004	15.662	0.004	38.667	0.004	0.70838	0.00004
Ces2	Pirobetume	18.790	0.003	15.645	0.004	38.653	0.004	0.71168	0.00006
Ces2	Pirobetume	18.859	0.005	15.644	0.005	38.636	0.006	0.70752	0.00005
Óleo teste	óleo	19.535	0.021	15.720	0.020	38.982	0.020	n.d.	n.d.

Após realizados com sucesso os testes de digestão em Bombas PARR de 23 mL, foram realizados testes no micro-ondas CEM MARS5, em tubos EasyPrep. Para estes testes foram utilizadas alíquotas das amostras de óleo da região de Torres Vedras da Bacia Lusitânica (°API≈25). De acordo com o fabricante, no caso de amostras orgânicas a massa a digerir não deve ser superior a 0,5g. Pesaram-se duas alíquotas de ≈0,2 g de cada óleo, uma para análise por composição isotópica e outra por diluição isotópica, e foram adicionados 10 mL de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂². O programado de digestão foi definido em duas etapas: 1) rampa de 20 min. até à temperatura de 180°C, seguido de um período

² O volume mínimo de solução ácida recomendado pelo fabricante para qualquer tipo de ataque químico no sistema EasyPrep é de 10 mL. Georgiev et al. (2016) recomenda a digestão de amostras de óleo com uma razão de 2 mL de HNO₃ (concentrado) por cada 0,1 g de amostra. Assim, os 10 mL HNO₃ (concentrado) propostos para a digestão não precisam de ser alterados mesmo para a digestão de amostras de óleo com a massa máxima recomendada pelo fabricante (0,5 g).

de “hold” de 10 min. e 2) rampa de 20 min. até 240°C, seguido de um período de “hold” de 10 min. A pressão máxima atingida no tubo de controle durante este procedimento ocorreu durante o período de “hold”, tendo chegado a cerca de 620 psi. Após este procedimento as amostras apresentavam-se sem resíduo, transparente e de coloração esverdeada, a qual desapareceu após libertação dos gases em solução, dando lugar a uma solução incolor. Fez-se novo teste de digestão, mantendo todas as condições com exceção da temperatura máxima a atingir que foi reduzida para 220°C (semelhante à utilizada nas bombas PARR e no procedimento de Re-Os em Durham). O resultado final foi idêntico, tendo a pressão máxima atingida sido de cerca de 487 psi. Não é irrelevante o fato de se ter atingido um nível de digestão idêntico, mas com pressão máxima mais baixa. Ao montar o esquema de digestão das suas amostras, o utilizador deverá sempre colocar no tubo de controle aquela que julga ser a mais complicada de digerir, i.e., aquela que libertará mais voláteis (o que nem sempre se afigura tarefa fácil). Por motivos de segurança o sistema EasyPrep está programado para parar a digestão ao ser atingido um valor de 800 psi de pressão no tubo de controle, havendo alívio de pressão (e conseqüente possível perda de amostra) quando atingidos 1000 psi. Sendo difícil prever o comportamento das amostras durante a digestão, não é possível garantir que a pressão nos demais tubos não seja superior àquela que está a ser medida no tubo de controle. Por este motivo, e em função da semelhança entre os resultados finais obtidos, considera-se preferível a digestão das amostras a uma temperatura máxima de 220°C. Na possibilidade de a digestão das amostras não ser completa, algo que não se verificou no decorrer deste trabalho com os óleos estudados, recomenda-se sujeitar as mesmas a uma etapa de digestão adicional, com rampa de 20 min. até 240°C e um período de “hold” de 10 min..

Os resultados das análises de Rb-Sr, Sm-Nd e Pb em 5 óleos da região de Torres Vedras da Bacia Lusitânica são apresentados nas tabelas 3.2A, B e C. Como se pode verificar, de entre os 3 sistemas isotópicos analisados, apenas para o Pb foi possível obter resultados analíticos em todas as amostras digeridas. A concentração de Pb varia entre 0.25 e ~1 ppm nos óleos com densidade ~25° API, sendo (no mínimo) cerca de 10 vezes mais baixa no óleo leve de Benfeito, de 44°API (0,032 ppm). No caso do sistema Rb-Sr apenas para a amostra BAR foi possível fazer determinação das concentrações de Rb e Sr e determinar a composição isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Os dados deste óleo apresentam concordância dentro do erro analítico dos resultados da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos por composição isotópica (CI) e por diluição isotópica (DI), demonstrando que a digestão da

matriz orgânica foi bem conseguida e que não houve fracionamento durante a separação química em coluna.

Nas restantes amostras, ora se verificou existência de interferência de Rb na análise de Sr nas alíquotas DI ou ausência de sinal de Sr nas alíquotas CI (amostras BENF e FRAC). No que respeita às análises Sm-Nd apenas se conseguiu obter sinal suficiente para análise na amostra de BAR. Os valores da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtidos para a alíquota CI e para a alíquota DI mostram concordância dentro do erro analítico, demonstrando que a digestão da matriz orgânica foi bem conseguida e que não houve fracionamento durante a separação química em coluna; a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ apresenta um valor de 0.1170, dentro do intervalo típico para folhelhos sem fracionamento do sistema Sm/Nd, sugerindo que poderá ter havido transferência quantitativa desta razão da rocha-geradora para o óleo. Os resultados obtidos mostram que procedimento proposto é adequado para a digestão dos óleos, permitindo a obtenção de resultados analíticos com erros baixos e reprodutíveis.

Em relação às análises isotópicas de Pb a digestão de 200 mg de amostra é, de acordo com os resultados aqui obtidos, suficiente para a obtenção de resultados com erros baixos, mesmo em óleos de elevado grau API como o caso do óleo de Benfeito e do óleo fornecido pelo orientador do candidato. Relativamente às análises isotópicas de Sm-Nd o maior problema parece residir na baixa concentração destes elementos nos óleos; no caso do Sr verificou-se a existência de interferência de Rb na análise de Sr em número significativo de amostras. O primeiro caso poderá ser obviado pela digestão de uma maior quantidade de amostra. A interferência de Rb na análise de Sr mostra que o processo de separação química deste elemento em coluna não foi suficientemente eficaz na eliminação do Rb presente na amostra. Serão necessários testes adicionais para verificar se realizando etapas adicionais de separação de Sr em coluna permite melhorar purificação da amostra.

Atendendo à possibilidade de digerir uma maior quantidade de amostra (o que é importante no sentido em que permite aumentar a concentração dos elementos em estudo na solução a analisar, produzindo resultados mais precisos) e ao menor tempo requerido para o procedimento de digestão, era intenção do autor proceder à digestão de todas as amostras em estudo no sistema micro-ondas CEM MARS5 com tubos EasyPrep. Todavia, em função de uma avaria no decorrer dos trabalhos, apenas foi possível realizar a digestão das amostras de óleo da Bacia do Paraná em bombas PARR. Neste caso, de forma a obviar

limitação quanto à massa de amostra a ser digerida (máximo de 0,1g para amostras orgânicas), foram sempre digeridas duas alíquotas de 0,1g por amostra, as quais foram posteriormente colocadas em um mesmo saviilex uma vez realizada a digestão.

Tabela 3.2: Resultados isotópicos de Rb-Sr (A), Sm-Nd (B) e Pb (C) em amostras de óleo da região de Torres Vedras da Bacia Lusitânica

AMOSTRA	Análise de composição isotópica			Análise por diluição isotópica						
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (CI)	erro (2 σ)	Observações	Rb	Sr	Rb87/Sr86	erro (2 σ)	Sr87/Sr86	erro (2 σ)	Observações
BAR	0.708584	0.000021		1.228						Análise de Sr com muita interferência de Rb
ALD9	<u>0.707399</u>	<u>0.000023</u>		0.032	6.225	0.0148	0.0003	<u>0.707315</u>	<u>0.000092</u>	
FRAC			Somente 1 blocos de análise (20 ciclos de 200)	< 10 ppb						Somente 1 bloco de análise Sr (20 ciclos de 100)
ALD7	0.707724	0.000049								Interferência de Rb na análise de Sr(sp)
BENF			Somente 1 bloco de análise (20 ciclos de 200). Interferência de Rb							Sinal de Sr caiu a zero durante o aquecimento da amostra

AMOSTRA	Análise de composição isotópica				Análise de diluição isotópica							
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	erro (2 σ)	$\epsilon_{\text{Nd}(0)}$	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	erro (2 σ)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	erro (2s)	$f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$	T_{DM} (Ga)	$\epsilon_{\text{Nd}(0)}$
BAR	<u>0.512066</u>	<u>0.000047</u>	-11.17	0.076	0.393	0.1170	0.0007	<u>0.512070</u>	<u>0.000039</u>	-0.41	1.5	-11.08
ALD-9												
FRAC	Quantidade de Nd insuficiente para análise				Quantidade de Nd insuficiente para análise							
ALD-7												
BENF												

AMOSTRA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2 σ %	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2 σ %	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2 σ %	Pb (ppm)
BAR	18.613	0.017	15.669	0.019	38.682	0.022	0.993
ALD-9	18.934	0.018	15.684	0.019	38.617	0.019	0.249
FRAC	18.775	0.005	15.663	0.005	38.485	0.005	0.843
ALD-7	18.397	0.013	15.650	0.010	38.438	0.027	0.396
BENF	18.578	0.021	15.634	0.018	38.862	0.045	0.032

Procedimento analítico padrão para digestão ácida de óleo cru e betumes

Transferência das amostras de óleo para os tubos/bombas de teflon:

1. O método de transferência da amostra do seu recipiente para a bomba/tubo de teflon depende do grau de viscosidade da mesma:
 - 1.1. Óleos leves ($^{\circ}\text{API} > 30$): são facilmente pipetados com auxílio de pipeta de Pasteur ou pipeta automática;
 - 1.2. Óleos médios a pesados (fluidos à temperatura ambiente): são mais difíceis de transferir por pipetagem uma vez que parte importante dos mesmos ficará retido no interior da ponteira/pipeta de Pasteur, o que poderá constituir um problema quando a quantidade de amostra disponível for pequena. Como alternativa estes óleos podem ser transferidos:
 - 1.2.1. Por arraste, fazendo uso da viscosidade natural do óleo, utilizando uma pipeta de Pasteur ou uma ponteira;
 - 1.2.2. Por solubilização, adicionando pequenas quantidades (0.10-0.25 mL) de CHCl_3 ao recipiente contendo o óleo seguido de transferência para a bomba de Teflon. Este método tem o inconveniente de ser necessário aguardar a evaporação do solvente para aferir o peso de óleo efetivamente transferido, tornando o processo bastante mais moroso.
 - 1.3. Óleos muito pesados (com comportamento de sólido à temperatura ambiente): devem ser aquecidos em chapa ($\approx 60\text{-}80^{\circ}\text{C}$, dependendo do tipo de óleo) de forma a diminuir a sua viscosidade e arrastar com auxílio de pipeta de Pasteur ou ponteira; alternativamente, solubilizar por intermédio de CHCl_3 , tal com descrito em 1.2.2.

Ataque químico em Bombas PARR (23 mL):

1. Pesar cerca de $\approx 0,1$ g de amostra. Para óleos leves a médios recomenda-se a digestão de um mínimo de duas alíquotas de 0,1 g e sua posterior junção após digestão em função da expectável baixa concentração dos elementos em análise nas amostras,

particularmente no caso de análises de Sm-Nd. A realização de um teste para verificar se a quantidade total de 0.2g de amostra é suficiente para a análise dos elementos de interesse (Sr, Nd e/ou Pb) é altamente recomendada antes de proceder à digestão da totalidade das todas as amostras em estudo. Esta digestão de teste poderá também ser utilizada para estimar a concentração dos elementos em estudo nas amostras, permitindo uma spikagem mais precisa no ataque químico final.

2. Para análise por diluição isotópica:
 - 2.1. Pesar savillex que receberá a amostra digerida;
 - 2.2. Adicionar 2,25mL de HNO₃ (concentrado) e 0,75mL de H₂O₂ (30%) ao savillex e pesar;
 - 2.3. Adicionar spikes de Rb, Sr e Sm-Nd, pesando a cada adição (o volume de spike dependerá da estimativa de concentração que o interessado tiver para cada um dos elementos).
 - 2.4. Adicionar o conteúdo do savillex à bomba de teflon contendo a amostra.
 - 2.5. Para análise de Pb por diluição isotópica o spike é adicionado a uma alíquota de ≈10% do volume da solução resultante da digestão da amostra.
3. Para análise da composição isotópica:
 - 3.1. Adicionar 2,25mL de HNO₃ (concentrado) e 0,75mL de H₂O₂ (30%) à bomba de teflon contendo a amostra.
4. Deixar em reação, dentro de uma “clean-box”, durante uma noite (ou período mínimo de 8h, agitando sempre que possível).
5. Colocar as bombas de teflon dentro das estruturas metálicas de acordo com as instruções do fabricante e pôr no forno a aproximadamente 220°C durante 48h.
6. Retirar do forno e deixar esfriar por, pelo menos, 4h.

Ataque químico em Micro-ondas CEM MARS5 (tubos EasyPrep):

1. Pesar cerca de $\approx 0,2$ g por amostra. Para análise de Nd esta quantidade poderá ter que ser aumentada até $\sim 0,4$ g por amostra em função da expectável muito baixa concentração destes elementos nos óleos. No caso de a pressão durante a digestão da amostra de 0,4 g de óleo se revelar excessiva, recomenda-se a digestão de duas alíquotas de 0,2 g de óleo e sua posterior junção num mesmo savillex.
2. Para análise por diluição isotópica:
 - 2.1. Pesar savillex que receberá a amostra digerida;
 - 2.2. Adicionar 5 mL de HNO_3 (concentrado) e 1 mL de H_2O_2 (30%) ao savillex e pesar;
 - 2.3. Adicionar spikes de Rb, Sr e Sm-Nd, pesando a cada adição (o volume de spike dependerá da estimativa de concentração que o interessado tiver para cada um dos elementos).
 - 2.4. Adicionar o conteúdo do savillex ao tubo de teflon contendo a amostra.
 - 2.5. Adicionar mais 5 mL de HNO_3 (concentrado) e 1 mL de H_2O_2 (30%) ao tubo de teflon contendo a amostra, totalizando 10 mL de HNO_3 (concentrado) e 2 mL de H_2O_2 (30%).
 - 2.6. Para análise de Pb por diluição isotópica o spike é adicionado a uma alíquota de $\approx 10\%$ do volume da solução resultante da digestão da amostra.
3. Para análise por composição isotópica:
 - 3.1. Adicionar 10 mL de HNO_3 (concentrado) e 2 mL de H_2O_2 (30%) ao tubo de teflon contendo a amostra.
4. Deixar os tubos com tampa em reação, dentro de uma “clean-box”, durante uma noite (ou período mínimo de 8h, agitando sempre que possível).
5. Inserir os tubos dentro das respetivas estruturas de suporte de acordo com as instruções do fabricante e colocar os sensores de pressão e temperatura no tubo de controle.
6. Definir programa de digestão em duas etapas:

- 6.1. Rampa de 20 min. até 180°C e “hold” de 10 min.;
- 6.2. Rampa de 20 min. até 220°C e “hold” de 10 min..
7. Aguardar o período de arrefecimento dos tubos dentro do micro-ondas (1h).
8. Caso se verifique digestão incompleta submeter a amostras a uma etapa de digestão adicional com rampa de 20 min. até 240°C e “hold” de 10 min..

Abertura das bombas PARR/tubos EasyPrep e preparação das amostras para separação por colunas:

1. Abrir as estruturas metálicas/retirar os tubos EasyPrep das estruturas com muito cuidado, de forma lenta e através de movimentos muito curtos. Esta fase requer muito cuidado em função da grande quantidade de vapores libertada durante a digestão. Durante este passo há, invariavelmente, libertação de vapores, podendo mesmo haver perda de solução através do orifício lateral presente na tampa dos tubos EasyPrep (orifício de alívio de pressão) se a abertura dos tubos for realizada de forma muito rápida.
2. Dentro de uma capela de exaustão abrir bombas/tubos de teflon (atenção aos vapores) e transferir a amostra digerida para o respetivo savillex.
3. Colocar as amostras a evaporar até secura em chapa aquecedora (60°C).
4. Adicionar 0.5 mL de HNO₃ (concentrado) e 0.5 mL H₂O₂ (30%) ao resíduo, tapar o savillex sem apertar a tampa, e deixar reagir em capela de fluxo laminar por um mínimo de 2h.
5. Abrir os savillex e colocar a evaporar até secura.
6. Adicionar 10 ml de HCl 6N ao resíduo, fechar savillex e deixar em aquecimento a 110°C por uma noite (ou mínimo de 12h).
7. Abrir o savillex (depois de deixar arrefecer) e colocar a evaporar até secura (80°C).
8. Amostra pronta para separação química dos elementos em colunas.

3.5.2.1.3. Pirita

Pb-Pb e Sr-Sr:

Para análise isotópica Pb-Pb e Sr-Sr em pirita foram pesados cerca de 150 mg de amostra num savillex e adicionados 2 mL de HNO₃ e 2 mL de HCL 6N. Deixam-se os savillex com tampa, não apertada, numa capela de exaustão até supressão da reação a frio. Fecham-se os savillex e colocam-se em aquecimento a 100°C por um período de 3 a 5 dias. Após este período a solução é colocada a evaporar (80°C). Uma vez evaporada, adicionam-se 2 mL de HNO₃ ao resíduo e coloca-se em aquecimento a 100°C, em savillex fechado, por 24h. Nos casos em que não se verifica dissolução total da amostra é necessário proceder a uma etapa de centrifugação. A solução resultante da digestão é transferida para um tubo de centrifugação de 15 mL, assim como àquela resultante de 3 lavagens do savillex com H₂O Milli-Q. Após centrifugação por 10 min. a 3500 rpm a solução é pipetada para o respetivo savillex (previamente lavado) e colocada a evaporar. A amostra está pronta para ser encaminhada para separação química de elementos por troca iónica.

3.5.2.2. Separação química de elementos em coluna por troca iónica

O procedimento de separação química dos elementos de interesse, no caso Pb, Rb, Sr, Sm e Nd, inicia-se com a separação de Pb, a qual é realizada em colunas adaptadas para diminuição de fluxo com resina AG1-X8 (Biorad) de 200-400 mesh. A matriz resultante das etapas de lavagem anteriores à eluição de Pb é coletada e utilizada para a separação de Sr em colunas com resina Sr Spec (Eichrom). A separação de Nd é realizada em duas etapas: i) com a matriz resultante das etapas de lavagem anteriores à eluição de Sr é realizada a separação dos elementos de terras raras (ETR) em colunas com resina RE Spec (Eichrom); ii) com a matriz resultante da etapa anterior é feita a separação do Nd e do Sm em colunas com resina LN Spec (Eichrom). O Rb é coletado como i) matriz da coluna de separação de Sr no caso dos lixiviados de Rb-Sr em pirita ou como ii) matriz da coluna de separação de ETR no caso dos óleos.

A descrição detalhada dos procedimentos de separação química de cada um dos elementos, rotineiros nos laboratórios do CPGeo, pode ser encontrada no Anexo C1.

3.5.2.3. Determinação das razões isotópicas

3.5.2.3.1. *Rocha total*

Pb-Pb:

As amostras foram dissolvidas em HNO₃ 3% (v/v) e as razões isotópicas de Pb obtidas no espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Thermo Scientific Neptune Plus. Foram realizadas 60 medições por amostra e a incerteza calculada em 2σ (%). As razões isotópicas foram corrigidas por adição de tálio. O valor médio (±1σ) das razões isotópicas do padrão NBS-981 (n=19) durante o período de análise foi de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,894 \pm 0,005$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,4300 \pm 0,006$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,519 \pm 0,019$. O branco total de procedimento foi de 206 ± 170 pg (n=5).

Rb-Sr:

As amostras de Sr foram depositadas em filamento simples de tântalo com adição de solução de H₃PO₄. As razões foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) num equipamento Thermo Scientific Triton. Para cada amostra efetuaram-se 200 medições e a incerteza foi calculada para 2σ. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram normalizadas para o valor de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. O valor médio para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do padrão NBS-987 durante o período de análise foi de $0,71023 \pm 0,000022$ e o branco total de procedimento foi de 199 ± 99 pg (n=5). As razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ foram calculadas com base na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (N) e nas concentrações de Rb e Sr obtidas por ICP-MS no trabalho de geoquímica multi-elementar. O erro para a razão isotópica $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ foi calculado a partir da propagação de erros analíticos das variáveis usadas na equação.

Sm-Nd:

As amostras foram dissolvidas em HNO₃ 3% (v/v) e as razões isotópicas de Nd obtidas num espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Thermo Scientific Neptune Plus. Realizaram-se 80 medições para cada amostra, sendo a incerteza calculada em 2σ (%). As razões isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (medidas como Nd+)

foram normalizadas para o valor de $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7129$ (De Paolo, 1981). O valor médio para a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ do padrão JNdi-1 durante o período de análise foi de 0.512094 ± 0.000008 e o branco total de procedimento foi de 220 ± 111 pg (n=5). As razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ foram calculadas com base na razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (N) e nas concentrações de Sm e Nd obtidas por ICP-MS no trabalho de geoquímica multi-elementar. O erro para a razão isotópica $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ foi calculado a partir da propagação de erros analíticos das variáveis usadas na equação.

3.5.2.3.2. Óleos e betumes

Pb-Pb:

As amostras foram depositadas em filamento de rênio de arranjo simples, com adição de sílica-gel ultrapura e H_3PO_4 . As razões isotópicas de Pb foram obtidas num espectrômetro de massa por termoionização (TIMS) Finnigan MAT 262. As razões isotópicas obtidas foram corrigidas para fracionamento de massa de 0,095% u.m.a., em função dos valores obtidos para o padrão NBS 981 analisado em condições similares. O valor médio ($\pm 1\sigma$) das razões isotópicas do padrão NBS-981 durante o período de análise foi de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,894 \pm 0,006$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,434 \pm 0,008$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,520 \pm 0,026$. O branco total de procedimento foi inferior a 91 pg (n=1) e 101 pg (n=2) para ataque químico em Bombas Parr e por intermédio de micro-ondas, respectivamente.

Rb-Sr:

As amostras de Rb e Sr foram depositadas, respectivamente, em filamento de rênio com adição de H_2O MilliQ e em filamento simples de tântalo com adição de solução de H_3PO_4 . As razões foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) num equipamento Thermo Scientific Triton. Para cada amostra efetuaram-se 30 medições de Rb e 200 medições para análise de Sr (N) e a incerteza foi calculada para 2σ . As concentrações de Rb e Sr foram obtidas por diluição isotópica e o erro para a razão isotópica $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ calculado a partir da propagação de erros analíticos das variáveis usadas na equação. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram normalizadas para o valor de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. O valor médio para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do padrão NBS-987 durante o período de análise foi de $0,710238 \pm 0,000016$. O branco total de procedimento foi de

363 pg (n=1) e inferior a 136 pg (n=2) para ataque químico em Bombas Parr e por intermédio de micro-ondas, respectivamente.

Sm-Nd:

As amostras de Sm e Nd foram depositadas, respectivamente, em filamentos de tântalo e em filamentos de rênio com adição de H₂O MilliQ. As razões foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) num equipamento Thermo Scientific Triton. Para cada amostra efetuaram-se 200 medições de Nd e 45 medições de Sm e a incerteza foi calculada para 2σ. As concentrações de Sm e Nd foram obtidas por diluição isotópica e o erro para a razão isotópica ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd calculado a partir da propagação de erros analíticos das variáveis usadas na equação. As razões isotópicas ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (medidas como Nd+) foram normalizadas para o valor de ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0,7129 (De Paolo, 1981). O valor médio para a razão ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd do padrão JNdi-1 durante o período de análise foi de 0,512102±0,000002 e o branco total de procedimento foi de 16 pg para ataque químico em Bombas Parr e inferior a 104 pg (n=2) por intermédio de micro-ondas.

3.5.2.3.3. *Piritas*

Pb-Pb:

As amostras foram depositadas em filamento de rênio de arranjo simples, com adição de sílica-gel ultrapura e H₃PO₄. As razões isotópicas de Pb são obtidas num espectrômetro de massa por termoionização (TIMS) Finnigan MAT 262. As razões isotópicas obtidas foram corrigidas para fracionamento de massa de 0.095% u.m.a., em função dos valores obtidos para o padrão NBS 981 analisado em condições similares. O valor médio (±1σ) das razões isotópicas do padrão NBS-981 durante o período de análise foi de ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 16,897 ± 0,008; ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15,437 ± 0,011 e ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 36,531 ± 0,033. O branco total de procedimento foi de 41±2pg (n=2).

Sr-Sr:

As amostras de Sr foram depositadas em filamento simples de tântalo com adição de solução de H₃PO₄. As razões foram obtidas por espectrometria de massa por ionização térmica (TIMS) num equipamento Thermo Scientific Triton. Para cada amostra efetuaram-se 200 medições e a incerteza foi calculada para 2σ. As razões isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foram normalizadas para o valor de ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0,1194. O valor médio para a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr do padrão NBS-987 durante o período de análise foi de 0,710238 ± 0,000016 e o branco total de procedimento foi inferior a 74 pg (n=2).

3.5.4. Análises isotópicas de Re-Os em óleo e folhelho negro

3.5.4.1. Ataque Químico

Este procedimento iniciou-se com a pesagem de 0,1 a 0,2g de óleo/asfaltenos ou 0,2 a 1g de folhelho negro, seguindo-se a sua transferência para um tubo de Carius e adição de uma quantidade conhecida de spike ¹⁸⁵Re-¹⁹⁰Os. O tubo de Carius foi colocado numa mistura de gelo-seco e etanol e adicionaram-se 6 mL de HNO₃ 16N e 3 mL de HCl 12N (água-régia invertida) no caso do óleo/asfaltenos, ou 8ml de solução de CrO₃-H₂SO₄ (0,2g de CrO₃ por cada 1 mL de H₂SO₄ 4N) no caso de folhelhos negros. Com a solução ainda congelada selaram-se os tubos de Carius com auxílio de um maçarico. Após terem atingido a temperatura ambiente foram colocados num forno a 220°C por um período de 24h, no primeiro caso, e 48h, no segundo.

3.5.4.2. Extração de Os e Re por solventes orgânicos

Retiraram-se os tubos de Carius do forno e, após terem atingido a temperatura ambiente, foram colocados numa mistura de gelo-seco e etanol para que a solução resultante da digestão congelasse. Os tubos foram então abertos e imediatamente adicionados 3 mL de CHCl₃ de forma a capturar o Os, evitando a sua perda por evaporação. Uma vez descongelada verifica-se que estamos na presença de uma solução constituída por duas fases imiscíveis: CHCl₃, mais clara, e a remanescente, mais escura, contendo o Re. O CHCl₃ é transferido para um tubo de centrifugação, agitado, centrifugado e posteriormente transferido para um frasco de borossilicato contendo 3 mL

de HBr 9N. Após uma noite no oscilador o CHCl_3 é descartado e o HBr transferido para um savillex, sendo colocado a evaporar até securo. Ao resíduo adicionam-se 50 μL de HBr 9N e transfere-se meticulosamente para a tampa de um savillex de 3 ml.

Para extração do Re, a solução remanescente da digestão das amostras (água régia invertida ou $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$) é transferida para um béquer de polimetilpenteno (da solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ transfere-se apenas 1 mL) e colocada a evaporar. No caso da digestão de óleo a amostra encontra-se pronta para separação de Re em coluna de troca aniônica. O resíduo da solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ é dissolvido em 5 mL de NaOH 5N e transferido para um tubo de centrifugação, ao qual se adicionam 5 mL de acetona. A mistura é agitada e centrifugada, sendo a acetona (contendo o Re) transferida para um béquer de polimetilpenteno e colocada a evaporar. A amostra encontra-se pronta para separação de Re em coluna de troca aniônica.

3.5.4.3. Microdestilação de Os

Adicionam-se 30 μL de solução $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 12N ao resíduo do HBr (contendo o Os) presente na tampa do savillex de 3 mL e 20 μL de HBr 9N no fundo do mesmo. Fecha-se o savillex virando o corpo do savillex ao contrário (a tensão superficial entre o savillex e o HBr permite que este não caia) e coloca-se em aquecimento a 80°C por 3 a 4h (o Os será volatilizado pelo CrO_3 e reduzido pelo HBr). Após este período solução é evaporada até securo, estando a amostra pronta para espectrometria de massa.

3.5.4.4. Separação de Re em coluna por troca iônica

A separação de Re foi realizada em colunas descartáveis de 1 mL adaptadas para diminuição de fluxo com resina 1X8 (Eichrom) de 100-200 mesh. A coluna foi lavada com HNO_3 8N e equilibrada com HNO_3 0.2N. Após deposição a amostra foi lavada com HNO_3 0.2N, HCl 0.2N e HNO_3 6N, sendo a eluição de Re realizada com 4 mL de HNO_3 6N. A amostra foi evaporada até securo estando pronta para espectrometria de massa.

3.5.4.5. Determinação das razões isotópicas

As frações purificadas de Re e Os foram depositadas em filamentos de Ni e Pt, respectivamente, com adição de Ba(OH)₂. As razões isotópicas foram obtidas por espectrometria de massa por termoionização negativa (N-TIMS) num espectrômetro de massa ThermoElectron Triton através de coletores Faraday para o Re e multiplicadores de elétrons para o Os.

As incertezas das razões isotópicas de ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os e ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os foram calculadas por propagação de erro e incluíram contribuições das incertezas associadas às medições de Re e Os pelo espectrômetro de massa, composição isotópica e concentração dos brancos, calibração do spike e à reprodutibilidade das composições isotópicas obtidas em padrões. O branco total de procedimento das análises com água-régia invertida foi de 2,4±0,4 pg para o Re e 0,1±0,05 pg para o Os, com composição isotópica de ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os de 0,24±0,15 (1σ; n = 4). Para as análises com a solução de CrO₃-H₂SO₄, os brancos de Re e Os apresentaram valores de 12±2 pg e 0,1±0,05 pg, respectivamente, com composição isotópica de ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os de 0,25±0,15 (1σ; n=2). Durante o período de trabalho a análise das soluções padrão de Re (Re-std) e Os (DROSS) produziram valores de ¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re=0,59904 ± 0,0019 (n=122) e ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os=0,16115 ± 0,0004 (n=148), respectivamente. A regressão dos dados de ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os e ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os, incertezas 2σ e erro de correlação associado (rho) foi realizada utilizando o programa Isoplot v.4.15 (Ludwig 2011) e a constante de decaimento do ¹⁸⁷Re de 1,666x10⁻¹¹ a⁻¹ (Smoliar et al. 1996).

A descrição passo-a-passo dos procedimentos para análises de Re-Os em óleo e rocha total pode ser encontrado no Anexo C2.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Isótopos de Pb, Sr, Nd e Os na caracterização dos processos de geração e migração de óleo e fluidos hidrotermais na Bacia do Paraná

4.1.1. Resultados

4.1.1.1. Carbono Orgânico Total e Enxofre Total

Os valores de concentração em carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) obtidas nos folhelhos da Formação Irati são apresentados na tabela 4.1.

As amostras de folhelho da Fm Irati do subdomínio de São Mateus do Sul (SMS), a sudoeste do APG (FP-07-PR), apresentam valores de COT entre 0.38 e 0.64% (mediana = 0.50%) no Mb Taquaral (folhelhos cinzentos) e entre 9.73 e 14.7% (mediana = 10.77%) no Mb Assistência (folhelhos negros), enquanto os valores de S mostram variação entre 0.58 e 1.19% (mediana = 0.97) e entre 1.99 e 5.24% (mediana = 3.44), respectivamente. Os folhelhos da Fm Irati coletados nas proximidades do eixo do APG (FP-11-PR) apresentam valores de COT tipicamente baixos (mediana = 0.36%), independentemente do seu posicionamento estratigráfico, exceção feita a uma amostra do Mb Taquaral (FP-11-B4) que atinge 2.29%; o S exibe valores entre 0.51 e 4.54%, com valor mediano de 1.08%. As amostras representativas da Fm Irati do sub-domínio de Anhembi (ANH), a nordeste do APG (FP-12-SP), mostram variação de COT entre 1.40 e 2.63% (mediana = 1.76%) nos folhelhos do intervalo basal da sequência e entre 3.43 e 6.44% (mediana = 4.38%) a topo. Tendência semelhante é observada ao nível das concentrações de S, as quais apresentam valores menos expressivos na base da sequência, entre 0.60 e 0.91% (mediana = 0.67%), do que a topo, caracterizada por valores significativamente mais elevados, variando entre 2.84 e 5.36% (mediana = 4.51).

Tabela 4.1: Valores de carbono orgânico total e enxofre total para as amostras estudadas. São Mateus do Sul - FP-07-T: Mb Assistência, FP-07-B: Mb Taquaral; Arco de Ponta Grossa – FP-11-T: Mb Assistência, FP-11-B: Mb Taquaral. Anhembi – FP-12-T: topo Mb Assistência, FP-12-B: base do Mb Assistência.

	COT	S		
	%	%		
Limite de detecção	0.01	0.02		
São Mateus do Sul (SW do APG)	FP-07-T1	14.70	2.75	
	FP-07-T2	14.34	2.74	
	FP-07-T3	9.80	1.99	
	FP-07-T4	9.73	4.12	
	FP-07-T5	11.24	4.20	
	FP-07-T6	10.30	5.24	
	FP-07-B1	0.55	1.19	
	FP-07-B2	0.50	0.97	
	FP-07-B3	0.52	1.03	
	FP-07-B4	0.38	0.90	
	FP-07-B5	0.64	0.97	
	FP-07-B6	0.62	1.11	
	FP-07-B7	0.43	0.78	
	FP-07-B8	0.39	0.89	
	FP-07-B9	0.41	0.58	
	Arco de Ponta Grossa	FP-11-T1	0.46	2.30
		FP-11-T2	0.30	1.12
		FP-11-T3	0.35	1.22
		FP-11-T4	0.36	0.54
FP-11-B1		0.64	0.58	
FP-11-B2		0.32	0.82	
FP-11-B3		0.34	1.08	
FP-11-B4		2.29	4.54	
FP-11-B5		0.36	0.51	
Anhembi (NE do APG)		FP12-T1	6.44	5.21
	FP12-T2	3.74	3.80	
	FP12-T3	5.01	5.36	
	FP12-T4	3.43	2.84	
	FP12-B1	2.63	0.60	
	FP12-B2	1.75	0.62	
	FP12-B3	1.77	0.66	
	FP12-B4	1.88	0.61	
	FP12-B5	1.86	0.89	
	FP12-B6	1.64	0.71	
	FP12-B7	1.43	0.68	
	FP12-B8	1.40	0.91	

4.1.1.2. Difração de raios-X

A composição mineralógica de cada uma das amostras compósitas representativas dos intervalos amostrados em cada um dos subdomínios da bacia (Anhemi, Arco de Ponta Grossa e São Mateus do Sul) é apresentada na tabela 4.2. Com exceção do intervalo basal da Fm Irati no subdomínio de Anhemi (FP12-B), a composição mineralógica dos folhelhos analisados é semelhante, sendo constituída essencialmente por quartzo (ou qualquer outra forma de sílica), illita, albita, clorita e pirita (Tabela 4.2; Fig. 4.1 e 4.2; Anexo D). As diferenças mais assinaláveis consistem na presença de calcita e de maior proporção de pirita nos folhelhos do intervalo superior do subdomínio de Anhemi (FP12-T; Fig. 4.1), bem como de interestratificado illita-esmectita nos folhelhos do intervalo basal do subdomínio de São Mateus do Sul (FP07-B; Fig. 4.2). Tal como nos demais folhelhos analisados, os do intervalo basal do subdomínio de Anhemi (FP12-B) também apresentam quartzo, illita e albita, para além de calcita. Todavia, estes diferenciam-se dos demais pela presença de esmectita magnésiana do tipo saponita e ausência de clorita na sua composição mineralógica (Tabela 4.2; Fig. 4.1, 4.3). A alta intensidade do pico correspondente à reflexão basal (d001) da saponita, verificada mesmo em difratograma de rocha total (Fig. 4.1), é indicadora da elevada abundância desta fase mineral. A identificação da saponita foi efetuada segundo o procedimento proposto por Christidis & Koutsopoulou (2013). Uma vez confirmada a presença de esmectita, por expansão do pico correspondente à reflexão basal (d001) para $\sim 17\text{\AA}$ após saturação da fração argila com etilenoglicol (difratograma E; Fig. 4.3), a discriminação do tipo de esmectita trioctaédrica magnésiana é realizada de acordo com as diferenças verificadas ao nível deste pico nos difratogramas de raios-X da fração argila após: i) aquecimento a 500°C por 90 minutos, seguido de solvatação com vapor de etilenoglicol (difratograma NAE); e ii) saturação com solução de CsCl e solvatação com glicerol durante 20h (difratograma CsCl). A saponita é identificada: i) pela ausência de alteração da posição do pico d001 entre os difratogramas E (solvatação com vapor de etilenoglicol) e NAE, isto é, o aquecimento a 500°C não provoca retração do pico d001 para valores de $\sim 9.6\text{-}9.8\text{\AA}$, característicos da estevensita; e ii) pela retração do pico d001 para cerca de $\sim 13\text{\AA}$ no difratograma CsCl, contrariamente à expansão para $\sim 17.6\text{\AA}$ que se verifica quando na presença de hectorita. Na amostra FP12-B1 este último procedimento produziu retração do pico correspondente à reflexão basal (d001) de 16.37\AA para 12.64\AA (Fig. 4.3). A composição mineralógica das porções dololíticas (FP12-B2) intercaladas com o

folhelho na seção basal do subdomínio de São Paulo é dominada por dolomita, evidenciada pelo pico 2.87Å de alta intensidade no difratograma de rocha total (Fig. 4.1). Para além de dolomita estas porções contêm saponita, quartzo, ilita e albita, tal como verificado para as porções folhelho, bem como pirita (Fig. 4.1; Tabela 4.2).

Em suma, a composição mineralógica dos folhelhos analisados é idêntica nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP-07-PR), APG (FP-11-PR) e no intervalo superior do subdomínio de São Paulo, sendo constituída por quartzo, ilita, albita, clorita e pirita. Os folhelhos do intervalo basal do subdomínio São Paulo (representado pela amostra FP12-B) diferenciam-se dos demais pela abundante presença de saponita e pela ausência de clorita. Estes folhelhos estão ainda associados a porções dololúticas que também apresentam saponita.

Tabela 4.2: Composição mineralógica dos folhelhos. As colunas destacadas em cinza assinalam folhelhos com composição mineralógica similar. Legenda: Qz* – quartzo ou qualquer outra forma de sílica, Ab – albita, Sap – saponita, Chl – clorita, I/S – interestratificado ilita-esmectita, Ilt – ilita, Cal – calcita, Dol – dolomita, Py – pirita.

Amostra	Litologia	Silicatos						Carbonatos		Sulfetos
		Qz*	Ab	Sap	Chl	I/S	Ilt	Cal	Dol	Py
FP07-T	Folhelho negro	x	x		x		x		?	x
FP07-B	Folhelo cinzento-escuro	x	x		x	x	x		?	x
FP11-T	Folhelo cinzento-escuro	x	x		x	?	x			x
FP11-B	Folhelo cinzento-escuro	x	x		x		x		?	x
FP12-T	Folhelho negro	x	x		x		x	x		x
FP12-B	Folhelho negro	x	x	x			x	x		?
	Dololutito cinzento	x	x	x			x		x	x

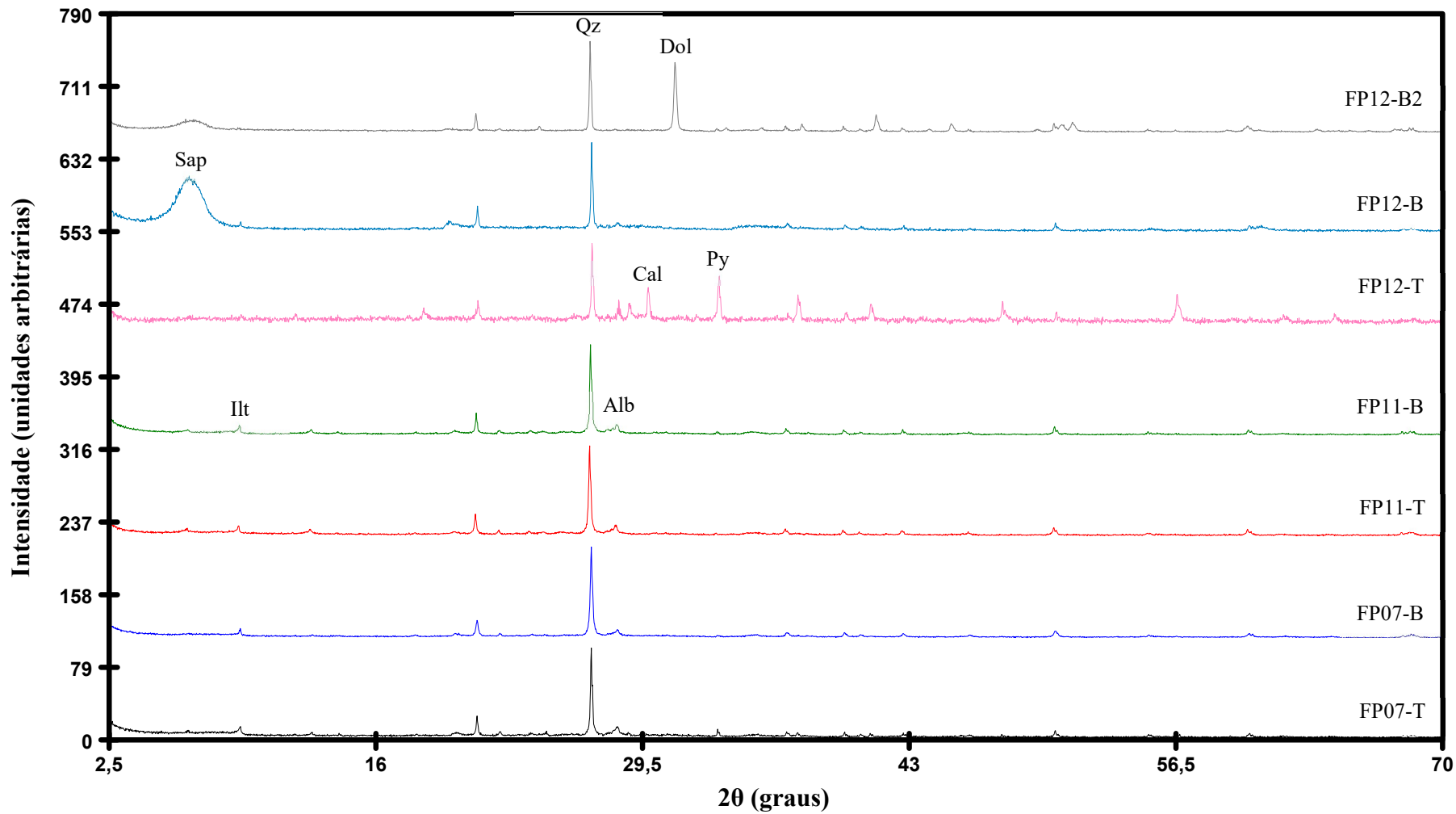


Figura 4.1: Difratoigramas de raios-X de rocha total de folhelms (FP07-T a FP12-B1) e dololite (FP12-B2). Legenda: Alb – albita, Cal – calcita, Dol – dolomita, Ilt – ilita, Py – pirita, Qz – quartzo, Sap – saponita.

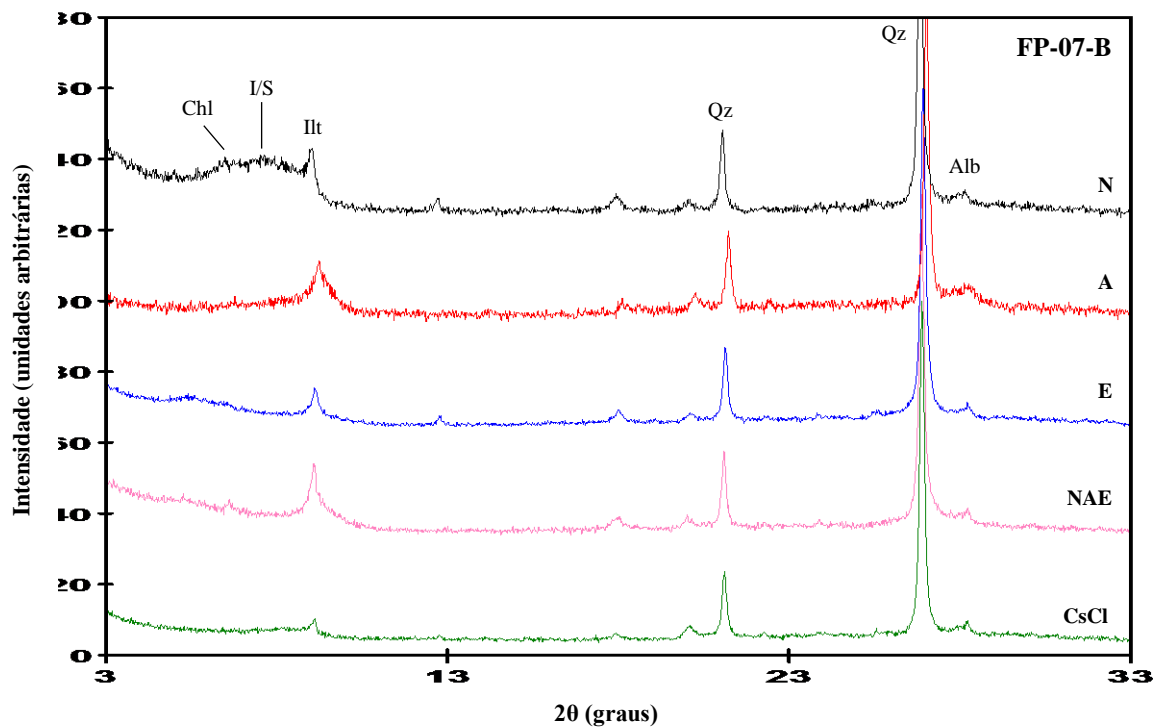


Figura 4.2: Difratoograma de raios-X da fração argila ($<2\mu\text{m}</math>) dos folhelhos da amostra composta FP-07-B (intervalo inferior da Fm Irati no subdomínio de São Mateus do Sul), considerados representativos dos folhelhos da Fm Irati nos subdomínios da bacia estudados (com exceção do intervalo basal do subdomínio de São Paulo, representados na figura 5.5). N: argila seca ao natural; A: argila calcinada a 500°C; E: argila solvatada com etilenoglicol (EG); NAE: argila calcinada a 500°C e posteriormente saturada com EG; CsCl: argila saturada com cloreto de céσιο e solvatada com glicerol. Legenda das fases minerais: ver figura 4.1$

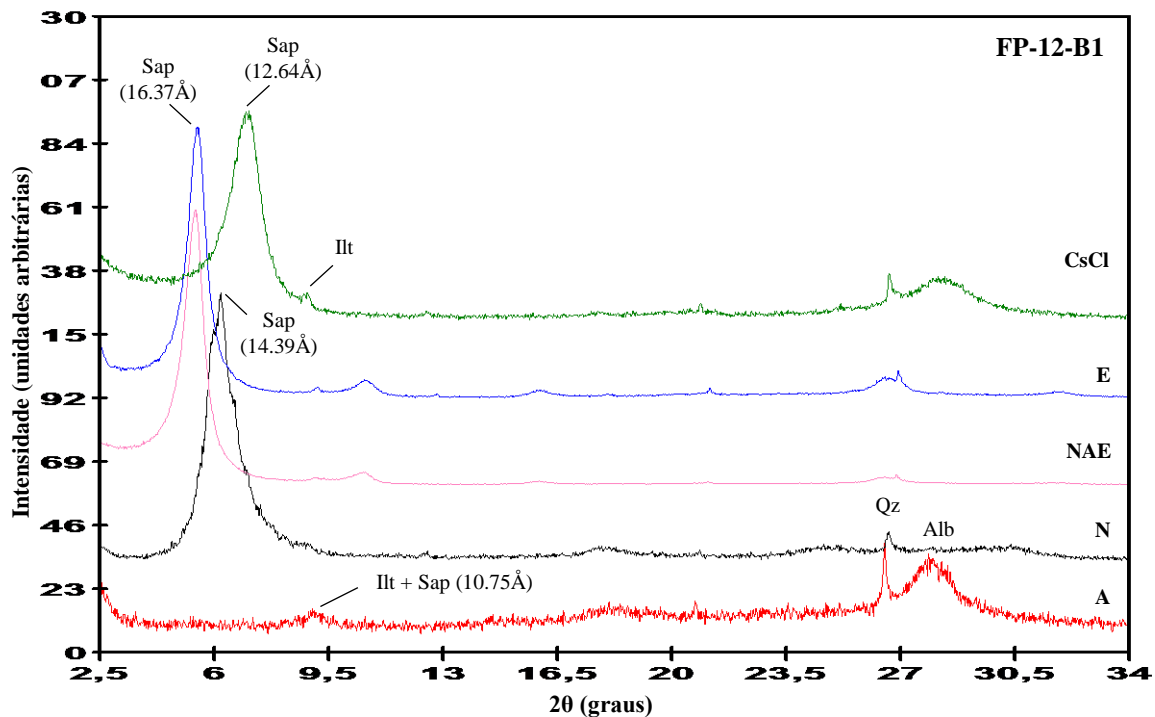


Figura 4.3: Difratoogramas de raios-X da fração argila ($<2\mu\text{m}</math>) de folhelho da amostra FP-12-B1 (intervalo inferior da Fm Irati no subdomínio de São Paulo). Legenda: ver figuras 4.1 e 4.2.$

4.1.1.3. Isótopos de Pb

Os dados isotópicos de Pb obtidos para os folhelhos da Fm Irati constam da tabela 4.3.

No subdomínio de SMS os folhelhos do Mb Assistência apresentam conteúdos em U, Th e Pb de 10.63 ± 2.30 , 11.58 ± 2.71 e 34.22 ± 9.00 ppm, respectivamente, enquanto do Mb Taquaral variam entre 1.67 ± 0.23 , 9.01 ± 0.89 e 16.40 ± 3.81 ppm. Estes valores traduzem-se em razões U/Th e U/Pb que são, respectivamente, 3.7 ± 1.1 e 2.1 ± 0.9 vezes superiores às da Crosta Continental Superior (CCS; Rudnick and Gao 2014) nos folhelhos do Mb Assistência; nos folhelhos do Mb Taquaral estas razões são sempre inferiores às da CCS. As razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam de 18.983 a 19.776, 15.668 a 15.717 e 38.518 a 38.980, respectivamente, nos folhelhos do Mb Assistência; os folhelhos da Mb Taquaral apresentam valores menos radiogênicos para as mesmas razões, variando de 18.684 a 19.001, 15.653 a 15.677 e 38.712 a 38.921, respectivamente.

Os folhelhos do subdomínio do APG exibem concentrações em U, Th e Pb relativamente baixas, independentemente da sua posição estratigráfica, exibindo concentrações de 2.44 ± 1.08 , 11.50 ± 1.10 e 15.93 ± 2.96 ppm, respectivamente. As razões U/Th e U/Pb apresentam sempre valores próximos ou inferiores aos da CCS. A amostra FP11-B4, a única de entre as amostras analisadas com valor de COT elevado (2.29%) exhibe concentrações de 7.80 ppm de U, 8.70 ppm de Th e 29.10 ppm de Pb, que se traduzem em razões U/Th e U/Pb 3.5 e 1.7 vezes superiores às da CCS, valores semelhantes aos obtidos para os folhelhos ricos em COT do Mb Assistência do subdomínio de SMS. As razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam de 18.766 a 19.381, 15.565 a 15.699 e 38.499 a 38.978, respectivamente.

Os folhelhos do topo do Mb Assistência do subdomínio de ANH apresentam concentrações de U entre 2.3 e 5.90 ppm, de Th entre 2.00 e 7.20 ppm e de Pb entre 8.10 e 22.3 ppm; estes valores correspondem a razões U/Th e U/Pb, respectivamente, 2.5 a 5 e 1.7 a 2.3 vezes superiores aos valores da CCS. As razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam, respectivamente, de 19.117 a 19.506, 15.653 a 15.702 e 38.512 a 38.650. Os folhelhos da base da unidade exibem concentrações de 8.65 ± 2.06 ppm em U, 3.30 ± 0.90 ppm em Th e 7.79 ± 1.25 em Pb; estes valores representam razões

U/Th e U/Pb que são, respectivamente, 10.6 ± 3.5 e 7.1 ± 1.8 vezes superiores às da CCS. As razões isotópicas de Pb destes folhelhos são as mais radiogênicas de entre as amostras estudadas, com valores $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando de 20.141 a 21.873, 15.742 a 15.879 e 38.712 a 38.823, respectivamente.

As composições isotópicas de Pb das amostras de óleo e pirita estudadas são apresentadas na tabela 4.4. Os óleos extraídos dos calcários da Fm Irati (referências JV, BER e FER) exibem razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que variam de 18.532 a 19.180, 15.628 a 15.670 e 38.083 a 38.447, respectivamente; os valores de μ destes óleos mostram variação entre 9.77 e 9.86. Os óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia (referências BTN e BFT) apresentam composições isotópicas distintas das dos óleos dos calcários da Fm Irati, com valores de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18.002 e 18.334, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15.683 e 15.738 e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 38.275 e 38.581 e valores de μ entre 10.10 e 10.32. O óleo leve extraído do veio subvertical do domínio carbonático da FM Irati da pedreira Partecal (referência PA-11) mostra razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 18.361, 15.600 e 38.216, respectivamente, e valor de μ de 9.69.

As amostras de pirita apresentam composições isotópicas distintas, mas bastante homogêneas para cada subconjunto. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das piritas PA-2 variam de 19.363 a 19.432, 15.666 a 15.676 e 38.445 a 38.479, respectivamente, e os valores de μ entre 9.79 e 9.82. As piritas PA-12 apresentam valores menos radiogênicos com razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18.576 e 18.618, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15.595 e 15.611 e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 38.361 e 38.410; os valores de μ encontram-se entre 9.62 e 9.68.

Tabela 4.3: Resultados isotópicos de Pb para amostras de folhelho da Fm Irati. μ : calculado de acordo com Stacey & Kramers (1975) através do software Isoplot v.4.15 (Ludwig 2011). $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ calculados a partir das concentrações de U, Th e Pb e das razões isotópicas de Pb medidas.

	U	Th	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm (2\sigma \%)$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm$	μ	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$					
São Mateus do Sul (SW do APG)	FP07-T1	10.6	12.3	39.5	19.187	0.004	15.680	0.004	38.574	0.005	9.87	17.3	1.20	
	FP07-T2	9.0	8.9	35.9	19.164	0.003	15.678	0.004	38.610	0.005	9.87	16.1	1.02	
	FP07-T3	9.2	16.5	26.8	19.483	0.005	15.692	0.005	38.980	0.005	9.88	22.3	1.85	
	FP07-T4	12.2	11.7	29.5	19.436	0.005	15.695	0.005	38.699	0.005	9.90	26.7	0.99	
	FP07-T5	14.4	10.4	24.9	19.776	0.005	15.717	0.005	38.711	0.005	9.94	37.6	0.75	
	FP07-T6	8.4	9.7	48.7	18.983	0.005	15.668	0.004	38.518	0.005	9.86	11.1	1.19	
	FP07-B1	1.9	8.4	16.1	19.001	0.004	15.677	0.004	38.921	0.004	9.89	7.6	4.57	
	FP07-B2	1.5	8.4	15.6	18.814	0.004	15.659	0.004	38.854	0.005	9.85	6.2	5.79	
	FP07-B3	1.7	9.4	15.2	18.819	0.008	15.660	0.008	38.857	0.008	9.85	7.2	5.71	
	FP07-B4	1.5	8.3	19.3	18.718	0.004	15.659	0.006	38.767	0.008	9.87	5.0	5.72	
	FP07-B5	2.1	10.8	15.1	18.814	0.006	15.660	0.006	38.869	0.007	9.85	8.9	5.31	
	FP07-B6	1.7	9.8	15.5	18.825	0.005	15.663	0.005	38.902	0.006	9.86	7.1	5.96	
	FP07-B7	1.6	9.3	23.3	18.684	0.004	15.653	0.005	38.712	0.005	9.85	4.4	6.01	
	FP07-B8	1.7	8.1	18.3	18.712	0.004	15.656	0.005	38.771	0.005	9.85	6.0	4.92	
	FP07-B9	1.3	8.6	9.2										
	Arco de Ponta Grossa	FP11-T1	4.6	11.9	16.9	19.113	0.006	15.686	0.006	38.978	0.007	9.91	17.6	2.67
		FP11-T2	2.8	11.4	15.9	18.874	0.006	15.668	0.007	38.945	0.008	9.87	11.3	4.21
		FP11-T3	2.4	11.8	15.6	18.901	0.005	15.671	0.005	38.939	0.005	9.88	9.9	5.08
		FP11-T4	2.1	13.1	15.3	18.817	0.008	15.661	0.009	38.906	0.010	9.85	8.8	6.45
FP11-B1		1.5	10.5	15	18.807	0.006	15.662	0.006	38.924	0.007	9.86	6.4	7.23	
FP11-B2		1.1	9.5	12.2	18.813	0.007	15.662	0.007	38.937	0.008	9.86	5.8	8.92	
FP11-B3		3.0	12.3	22.4	18.766	0.006	15.656	0.006	38.759	0.006	9.84	8.6	4.24	
FP11-B4		7.8	8.7	29.1	19.188	0.007	15.686	0.007	38.602	0.007	9.90	17.3	1.15	
FP11-B5		2.0	11.5	14.1	19.381	0.007	15.699	0.007	38.499	0.007	9.92	9.1	5.94	
FP12-T1		4.6	7.2	15.2	19.132	0.004	15.653	0.005	38.610	0.007	9.77	19.5	1.62	
FP12-T2		5.9	6.9	22.3	19.117	0.004	15.663	0.004	38.548	0.004	9.81	17.0	1.21	
FP12-T3		5.8	4.5	15.6	19.294	0.004	15.675	0.004	38.512	0.004	9.84	23.9	0.80	
FP12-T4		2.3	2.0	8.1	19.506	0.006	15.702	0.007	38.650	0.007	9.92	18.4	0.90	
FP12-B1		8.8	2.5	6.6	21.305	0.006	15.829	0.007	38.712	0.008	10.27	88.5	0.29	
FP12-B2		6.3	4.1	10.5	20.141	0.006	15.742	0.006	38.777	0.007	10.01	39.2	0.67	
FP12-B3		10.5	4.0	7.9	21.873	0.005	15.879	0.006	38.733	0.006	10.43	89.0	0.39	
FP12-B4		11.3	2.7	8.0	21.552	0.006	15.847	0.007	38.749	0.007	10.32	94.2	0.25	
FP12-B5		11.1	3.3	8.1	21.682	0.005	15.857	0.006	38.791	0.007	10.36	91.6	0.31	
FP12-B6		7.4	3.4	7.4	20.958	0.005	15.785	0.006	38.823	0.007	10.12	66.2	0.47	
FP12-B7		7.0	2.8	6.5	21.396	0.007	15.809	0.007	38.765	0.008	10.19	71.6	0.41	
FP12-B8	6.8	3.6	7.3	21.157	0.006	15.811	0.006	38.818	0.007	10.20	61.8	0.55		

Tabela 4.4: Resultados isotópicos de Pb para as amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e piritas. μ : calculado de acordo com Stacey & Kramers (1975) através do software IsoPlot v.4.15 (Ludwig 2011).

Amostra	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2σ %	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2σ %	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro 2σ %	μ
JV-1		19.002	0.028	15.657	0.028	38.324	0.028	9.80
JV-2		18.532	0.012	15.628	0.012	38.083	0.012	9.77
FER-1	Óleo (Fm Irati)	19.180	0.012	15.670	0.012	38.447	0.013	9.83
FER-2		18.865	0.008	15.663	0.008	38.332	0.009	9.86
PA-11		18.361	0.018	15.600	0.022	38.216	0.026	9.69
BTN-1		18.002	0.008	15.692	0.009	38.275	0.010	10.21
BTN-3	Óleo (Fm	18.334	0.010	15.738	0.014	38.581	0.019	10.32
BFT-1	Pirambóia)	18.286	0.006	15.701	0.006	38.436	0.006	10.16
BFT-2		18.207	0.007	15.683	0.007	38.319	0.008	10.10
PA-2a		19.363	0.005	15.666	0.007	38.445	0.009	9.79
PA-2b	Pirita (Fm Irati)	19.432	0.006	15.668	0.006	38.456	0.007	9.79
PA-2c		19.432	0.005	15.676	0.005	38.479	0.005	9.82
PA-12a	Pirita (Fm	18.576	0.005	15.595	0.006	38.361	0.006	9.62
PA-12b	Serra Geral)	18.618	0.006	15.611	0.006	38.410	0.006	9.68
PA-12c		18.583	0.006	15.600	0.006	38.373	0.006	9.64

4.1.1.4. Isótopos de Sr

As composições isotópicas de Sr para os folhelhos da Fm Irati, óleos e piritas analisados são apresentadas nas tabelas 4.5 e 4.6.

No subdomínio de SMS os folhelhos do Mb Assistência apresentam conteúdos em Rb e Sr de 119.5 ± 5.0 e 181.5 ± 28.0 ppm, respectivamente, enquanto do Mb Taquaral variam entre 138.4 ± 7.8 e 114.9 ± 13.2 ppm. As amostras do Mb Assistência apresentam razões atuais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando entre 0.7170 e 0.72000; o subconjunto do Mb Taquaral mostra razões mais radiogênicas com valores entre 0.7254 e 0.7283.

Os folhelhos do subdomínio do APG exibem concentrações em Rb e Sr que variam entre 167.3 ± 6.3 e 137.2 ± 3.5 ppm no Mb Assistência e entre 159.5 ± 15.1 e 132.9 ± 11.3 ppm no Mb Taquaral, excluindo a amostra FP11-B4 que apresenta conteúdo em Sr comparável, mas muito inferior em Rb (64.8 ppm). As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ refletem a relativa homogeneidade verificada ao nível das concentrações de Rb e Sr nas amostras deste subdomínio, variando entre 0.7235 e 0.7295, valores estes mais semelhantes aos

obtidos para os folhelhos cinzentos do Mb Taquaral do que nos do Mb Assistência do subdomínio de SMS.

As amostras do subdomínio de ANH apresentam concentrações de Rb e Sr muito distintas das dos restantes subdomínios da bacia, exibindo razões Rb/Sr marcadamente mais baixas. Os folhelhos negros da base do Mb Assistência mostram relativa homogeneidade nos conteúdos destes elementos, caracterizando-se por valores relativamente baixos de Rb (15.7 ± 2.45 ppm) e elevados em Sr (258.2 ± 31.7 ppm); os folhelhos do topo da unidade mostram elevada amplitude de variação nos conteúdos de Rb, variando entre 21.0 e 82.2 ppm, e valores de Sr entre 139.5 e 227.9 ppm. As amostras da base da unidade exibem razões atuais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito homogêneas variando entre 0.7148 e 0.7154, enquanto os exemplares a topo mostram valores ligeiramente mais variáveis, entre 0.7144 e 0.7166.

As amostras de óleo dos calcários da Fm Irati apresentam valores atuais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.7104 e 0.71150 enquanto os óleos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia exibem valores muito mais radiogênicos variando de 0.71780 a 0.71937. Para o óleo do veio da Fm Irati obteve-se um valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.71121, idêntico aos valores do primeiro subconjunto de óleos. As amostras de pirita exibem composições isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ homogêneas dentro do erro analítico em cada um dos subconjuntos, com valor médio de 0.710826 ± 0.000017 nos exemplares PA-2 e de 0.70897 ± 0.000018 nos exemplares PA-12.

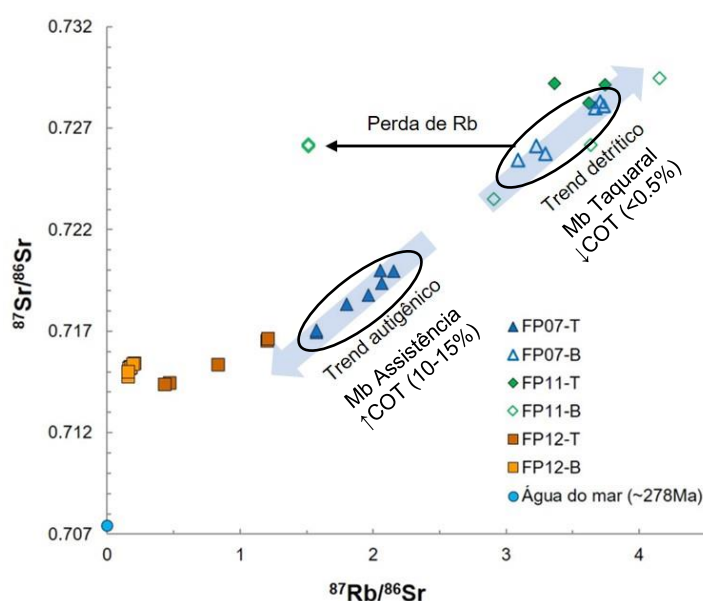


Figura 4.4: Diagrama $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostrando as composições atuais dos folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12), bem como a composição da água do mar no Permiano.

Tabela 4.5: Resultados isotópicos de Sr para amostras de folhelho da Fm Irati. Valor inicial da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculada para a idade de 278Ma.

	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erro (2σ)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$		
São Mateus do Sul (SW do APG)	FP07-T1	122.9	197.8	1.800	0.71831	0.000025	0.71119	
	FP07-T2	118.0	166.4	2.055	0.72000	0.000054	0.71187	
	FP07-T3	123.6	227.6	1.573	0.71694	0.000016	0.71072	
	FP07-T3r	123.6	227.6	1.573	0.71704	0.000032	0.71082	
	FP07-T4	122.5	180.8	1.963	0.71878	0.000055	0.71102	
	FP07-T5	119.7	168.0	2.064	0.71937	0.000053	0.71120	
	FP07-T6	110.2	148.2	2.155	0.71995	0.000062	0.71142	
	FP07-B1	131.7	115.8	3.297	0.72573	0.000054	0.71268	
	FP07-B2	144.2	112.8	3.707	0.72829	0.000061	0.71362	
São Mateus do Sul (SW do APG)	FP07-B3	144.3	129.7	3.226	0.72611	0.000060	0.71335	
	FP07-B4	131.1	103.6	3.670	0.72799	0.000074	0.71348	
	FP07-B5	141.4	126.1	-	-	-	-	
	FP07-B6	145.5	136.5	3.090	0.72543	0.000075	0.71320	
	FP07-B7	148.0	107.4	-	-	-	-	
	FP07-B8	131.8	103.2	-	-	-	-	
	FP07-B9	127.4	98.9	3.736	0.72810	0.000060	0.71333	
	Arco Ponta Grossa	FP11-T1	174.4	135.1	3.744	0.72913	0.000042	0.71436
		FP11-T2	167.9	134.5	3.620	0.72824	0.000047	0.71393
FP11-T3		159.0	137.2	3.361	0.72920	0.000074	0.71590	
FP11-T4		168.0	142.1	-	-	-	-	
FP11-B1		161.5	128.7	3.638	0.72617	0.000053	0.71177	
FP11-B2		171.5	119.7	4.156	0.72946	0.000075	0.71302	
FP11-B3		137.6	137.1	2.909	0.72347	0.000060	0.71197	
FP11-B4		64.8	123.8	1.518	0.72607	0.000064	0.72007	
FP11-B4r		64.8	123.8	1.518	0.72618	0.000018	0.72017	
Anhembí (NE do APG)	FP12-B5	167.2	146.1	-	-	-	-	
	FP12-T1	82.2	198.1	1.202	0.71653	0.000047	0.71177	
	FP12-T1r	82.2	198.1	1.217	0.71661	0.000015	0.71180	
	FP12-T2	64.5	224.5	0.832	0.71535	0.000044	0.71206	
	FP12-T3	37.2	227.9	0.473	0.71444	0.000052	0.71257	
	FP12-T4	21.0	139.5	0.436	0.71436	0.000047	0.71264	
	FP12-B1	12.3	210.0	0.170	0.71518	0.000056	0.71451	
	FP12-B2	18.3	257.4	0.206	0.71542	0.000051	0.71461	
	FP12-B3	16.9	277.0	0.177	0.71524	0.000055	0.71454	
	FP12-B4	12.1	211.0	0.166	0.71517	0.000048	0.71452	
	FP12-B5	16.4	265.4	0.179	0.71520	0.000056	0.71449	
	FP12-B6	18.5	277.0	0.193	0.71537	0.000053	0.71461	
	FP12-B7	14.8	269.1	0.159	0.71479	0.000053	0.71416	
FP12-B7r	14.8	270.1	0.159	0.71477	0.000016	0.71414		
FP12-B8	16.2	298.4	0.157	0.71499	0.000051	0.71437		

Tabela 4.6: Resultados isotópicos de Sr para amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e piritas

Amostra	Material	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erro (2σ)
JV-1		0.71140	0.000020
JV-2		0.71150	0.000023
FER-1	Óleo (Fm Irati)	0.71114	0.000046
FER-2		0.71040	0.000018
PA-11		0.71121	0.000027
BTN-1		0.71836	0.000058
BTN-3	Óleo (Fm Pirambóia)	0.71937	0.000019
BFT-1		0.71787	0.000023
BFT-2		0.71780	0.000146
PA-2a		0.71081	0.000016
PA-2b	Pirita (Fm Irati)	0.71081	0.000016
PA-2c		0.71086	0.000020
PA12a		0.70894	0.000018
PA12b	Pirita (Fm Serra Geral)	0.70913	0.000016
PA12c		0.70884	0.000019

4.1.1.5. Isótopos de Nd

As composições isotópicas de Nd para os folhelhos da Fm Irati e óleos analisados são apresentados nas tabelas 4.7 e 4.8.

Os folhelhos do Mb Assistência no subdomínio de SMS apresentam conteúdos em Sm entre 5.76 e 10.02 ppm e em Nd entre 26.5 e 47.9 ppm, enquanto os folhelhos do Mb Taquaral variam de 2.51 a 7.35 ppm e de 14.4 a 35.1 ppm para os mesmos elementos. As razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ estão dentro do intervalo 0.1214 – 0.1331 para o Mb Assistência e 0.1127 – 0.1266 para o Mb Taquaral, se excluída a amostra FP07-B2 que apresenta um valor de 0.1047. As razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mostram variação de 0.512188 a 0.512328 no Mb Assistência e de 0.512144 a 0.512237 no Mb Taquaral. Os valores de ϵNd calculados para a idade de deposição (278Ma) oscilam de -5.5 a -6.5 para os folhelhos do Mb Assistência, excluindo a amostra FP07-T3 que apresenta valor mais elevado, de -3.79 (a repetição desta análise mostra razões isotópicas idênticas dentro do erro analítico); os folhelhos do Mb Taquaral registram valores de ϵNd semelhantes, entre -5.1 e -6.8. As idades modelo para o manto empobrecido (T_{DM} ; DePaolo 1981) apresentam valor médio de 1.43 ± 0.08 Ga no Mb Assistência e 1.41 ± 0.04 Ga no Mb Taquaral (excluindo a amostra FP07-B2 que apresenta valor de 1.17 Ga).

As concentrações em Sm e Nd dos folhelhos do subdomínio do APG são relativamente homogêneos independentemente da unidade analisada, situando-se entre

2.59 a 5.43 ppm e de 13.4 a 27.4 ppm, respectivamente. Contrariamente às concentrações elementares, ao nível das razões isotópicas são observadas diferenças entre os folhelhos do Mb Assistência e os folhelhos do Mb Taquaral. As razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ situam-se no intervalo 0.1090 – 0.1234 e 0.512098 – 0.512137, respectivamente, no Mb Assistência; no Mb Taquaral as mesmas razões apresentam variação de 0.1165 a 0.1259 e 0.512154 e 0.512198. Os folhelhos do Mb Assistência exibem valores de ϵNd (278Ma) entre - 6.8 e -7.9 enquanto os folhelhos do Mb Taquaral mostram valores entre -5.7 e -6.6. Relativamente aos valores de T_{DM} observa-se uma variação de 1.33 a 1.59 no topo da unidade e de 1.32 a 1.47 na base da mesma.

As amostras do subdomínio de ANH exibem concentrações de Sm e Nd tendencialmente mais baixas do que as amostras dos restantes subdomínios da bacia. Os folhelhos negros do topo do Mb Assistência mostram conteúdos em Sm entre 1.11 e 4.18 ppm e de Nd entre 6.5 e 20.0 ppm; os exemplares da base da unidade exibem concentrações de 1.54 a 2.88 ppm e de 7.6 a 14.9 ppm para os mesmos elementos. As razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ encontram-se no intervalo 0.0976 – 0.1264 e 0.512113 – 0.512137 para os folhelhos do topo da unidade e 0.1079 – 0.1330 e 0.512102 – 0.512222 para os exemplares da base da mesma. Os valores de ϵNd (278Ma) são de -6.5 a -7.3 nos folhelhos do topo da unidade e de -5.6 a -7.7 nos folhelhos de base. Relativamente aos valores de T_{DM} observa-se uma variação de 1.21 a 1.58 no topo da unidade e de 1.35 a 1.59 na base da mesma.

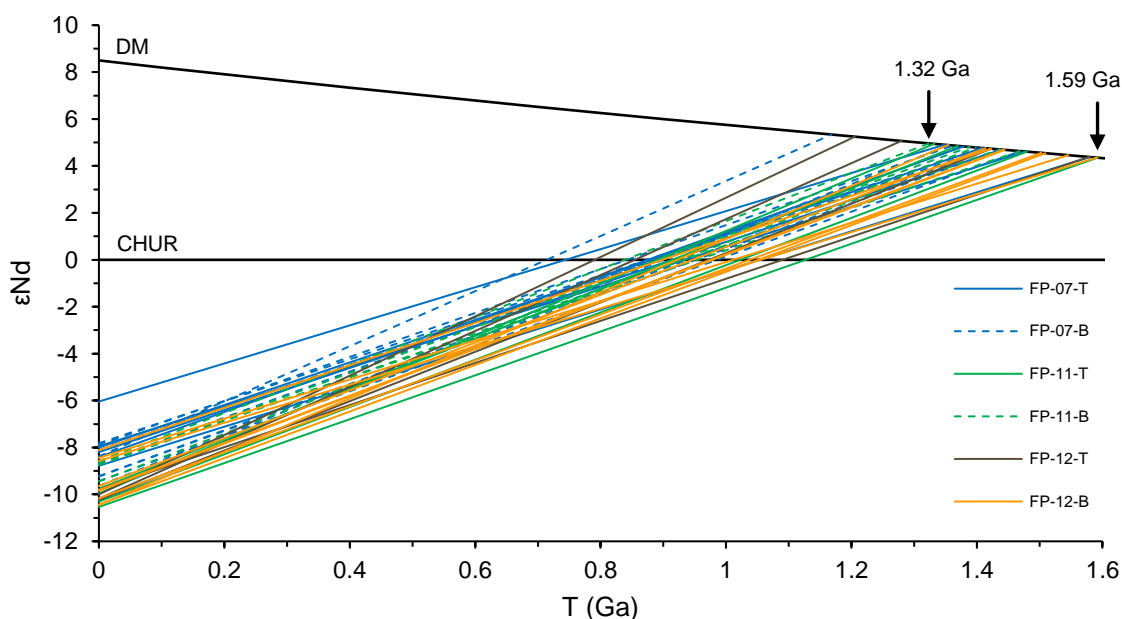


Figura 4.5: Diagrama ϵNd vs tempo (segundo DePaolo, 1981) para os folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12), bem como a composição da água do mar no Permiano. DM: *Depleted Mantle*. CHUR: *Chondrite Uniform Reservoir*

De entre as 9 amostras de óleo analisadas os exemplares FER-1, PA11, BTN-3 não apresentaram quantidade suficiente de Nd para análise no espectrômetro, refletindo a baixa concentração deste elemento mesmo em óleos pesados. As amostras de óleo dos calcários da Fm Irati exibem valores de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0.512008 a 0.512166 e valores de $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ entre -9.2 e -12.3; os valores obtidos para os óleos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia são menos radiogênicos variando entre 0.511769 e 0.511863 que se traduzem em valores de $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ significativamente mais baixos, entre -15.1 e -17.0.

Tabela 4.7: Resultados isotópicos de Nd para amostras de folhelhos da Fm Irati. Valores iniciais da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e do parâmetro ϵ calculados para a idade de 278Ma. T_{DM} (Ga) calculado segundo De Paolo (1981).

	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(i)}$	erro (2σ)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(i)$	T_{DM}	$f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$	
São Mateus do Sul (SW do APG)	FP07-T1	7.29	36.3	0.1214	0.512207	0.511986	0.000009	-8.40	-5.74	1.38	-0.38
	FP07-T2	6.69	32.2	0.1256	0.512228	0.511999	0.000009	-8.00	-5.48	1.41	-0.36
	FP07-T3	8.67	39.4	0.1331	0.512328	0.512086	0.000010	-6.04	-3.79	1.35	-0.32
	FP07-T3r	8.67	39.4	0.1331	0.512314	0.512071	0.000006	-6.33	-4.07	1.38	-0.32
	FP07-T4	8.15	37.9	0.1300	0.512231	0.511994	0.000010	-7.95	-5.58	1.48	-0.34
	FP07-T5	10.02	47.9	0.1265	0.512218	0.511988	0.000009	-8.19	-5.71	1.44	-0.36
	FP07-T6	5.76	26.5	0.1314	0.512188	0.511949	0.000010	-8.78	-6.47	1.58	-0.33
	FP07-B1	2.99	14.4	0.1256	0.512222	0.511994	0.000007	-8.11	-5.58	1.42	-0.36
	FP07-B2	2.51	14.5	0.1047	0.512208	0.512018	0.000009	-8.38	-5.12	1.17	-0.47
FP07-B3	7.35	35.1	0.1266	0.512237	0.512007	0.000008	-7.82	-5.33	1.41	-0.36	
FP07-B4	3.70	18.7	0.1196	0.512165	0.511947	0.000009	-9.23	-6.50	1.42	-0.39	
FP07-B5	3.74	18.9	0.1197	0.512192	0.511974	0.000009	-8.70	-5.97	1.38	-0.39	
FP07-B6	4.47	22.4	0.1207	0.512165	0.511945	0.000009	-9.23	-6.54	1.44	-0.39	
FP07-B7	3.16	15.5	0.1233	0.512234	0.512009	0.000009	-7.89	-5.28	1.36	-0.37	
FP07-B8	3.16	15.7	0.1217	0.512155	0.511933	0.000011	-9.43	-6.77	1.47	-0.38	
FP07-B9	3.28	17.6	0.1127	0.512144	0.511939	0.000010	-9.64	-6.66	1.36	-0.43	
Arco de Ponta Grossa	FP11-T1	5.08	26.1	0.1177	0.512110	0.511895	0.000006	-10.31	-7.51	1.48	-0.40
	FP11-T2	4.94	27.4	0.1090	0.512127	0.511929	0.000006	-9.96	-6.85	1.33	-0.45
	FP11-T3	3.96	19.4	0.1234	0.512098	0.511873	0.000004	-10.53	-7.94	1.59	-0.37
	FP11-T4	4.86	26.0	0.1130	0.512137	0.511932	0.000008	-9.76	-6.80	1.37	-0.43
	FP11-B1	5.04	24.2	0.1259	0.512196	0.511967	0.000009	-8.62	-6.11	1.47	-0.36
	FP11-B2	2.59	13.4	0.1169	0.512154	0.511941	0.000009	-9.45	-6.62	1.40	-0.41
	FP11-B3	4.69	23.0	0.1233	0.512190	0.511966	0.000008	-8.74	-6.14	1.44	-0.37
	FP11-B4	5.43	27.3	0.1203	0.512191	0.511972	0.000009	-8.72	-6.02	1.39	-0.39
	FP11-B5	5.03	26.1	0.1165	0.512198	0.511986	0.000007	-8.58	-5.73	1.32	-0.41
Anhembí (NE do APG)	FP12-T1	4.18	20.0	0.1264	0.512137	0.511907	0.000007	-9.78	-7.29	1.58	-0.36
	FP12-T2	3.74	19.8	0.1142	0.512113	0.511905	0.000006	-10.24	-7.31	1.42	-0.42
	FP12-T3	2.84	17.6	0.0976	0.512125	0.511948	0.000007	-10.00	-6.49	1.21	-0.50
	FP12-T4	1.11	6.5	0.1033	0.512116	0.511928	0.000008	-10.19	-6.88	1.28	-0.48
	FP12-B1	2.02	9.7	0.1259	0.512222	0.511993	0.000007	-8.11	-5.60	1.42	-0.36
	FP12-B2	2.88	14.9	0.1169	0.512144	0.511931	0.000007	-9.64	-6.81	1.41	-0.41
	FP12-B3	1.77	9.0	0.1189	0.512103	0.511887	0.000007	-10.44	-7.68	1.51	-0.40
	FP12-B4	2.34	11.8	0.1199	0.512117	0.511899	0.000008	-10.17	-7.44	1.50	-0.39
	FP12-B5	1.87	8.5	0.1330	0.512199	0.511957	0.000007	-8.57	-6.31	1.59	-0.32
FP12-B6	1.57	8.8	0.1079	0.512102	0.511906	0.000007	-10.45	-7.30	1.35	-0.45	
FP12-B7	1.65	7.6	0.1313	0.512205	0.511966	0.000007	-8.44	-6.12	1.55	-0.33	
FP12-B8	1.54	7.9	0.1179	0.512134	0.511920	0.000005	-9.83	-7.03	1.44	-0.40	

Tabela 4.8: Resultados isotópicos de Nd para amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia.

Amostra	Material	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	erro (2σ)	$\epsilon\text{Nd}(0)$
JV-1		0.512166	0.000017	-9.2
JV-2		0.512147	0.000012	-9.6
FER-1	Óleo (Fm Irati)			
FER-2		0.512008	0.000009	-12.3
PA-11				
BTN-1		0.511768	0.000007	-17.0
BTN-3	Óleo (Fm Pirambóia)			
BFT-1		0.511863	0.000006	-15.1
BFT-2		0.511850	0.000009	-15.4

4.1.1.6: Isótopos de Re-Os

Além das análises de Re-Os em óleo foram analisadas três amostras de folhelho negro coletado em três níveis intercalados com os níveis calcários da Fm Irati na pedreira João Vieira, visando estabelecer comparação dos valores da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do óleo com os da matéria orgânica presente nos folhelhos. No decorrer do procedimento de digestão a amostra PA-11 foi perdida por explosão do tubo de Carius. Atendendo à quantidade limitada de óleo que havia sido extraída da matriz rochosa optei por preservar o óleo restante para as análises de Pb, Sr e Nd, motivo pelo qual não há resultado de Re-Os para esta amostra. A amostra BFT-2 não foi analisada por este método isotópico uma vez que a sua extração foi realizada nos laboratórios do CPGeo em fase posterior ao trabalho analítico de Re-Os conduzido nos laboratórios da Universidade de Durham. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.9.

Os óleos extraídos dos calcários da Fm Irati contêm 0.45 a 2.64 ppb de Re e 70.88 a 231.89 ppt de Os. Nos óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia as concentrações de Re variam entre 2.29 e 2.79 ppb enquanto as de Os se situam entre 126.36 e 307.23 ppt. As composições isotópicas de ambos os subconjuntos apresentam semelhante amplitude de variação das razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ com valores variando de 37.19 a 153.55 e 1.143 a 2.339, respectivamente. A regressão da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ para a idade do magmatismo da Fm Serra Geral, assumida para efeitos de cálculo como 135 Ma, tido como mecanismo propiciador da maturação da matéria orgânica presente nos folhelhos da Fm Irati e consequente geração de óleo, resulta em valores de Os_i fortemente variáveis, oscilando entre 0.47 e 2.05.

Os folhelhos negros da Fm Irati apresentam concentrações de Re entre 8.32 e 10.07 ppb e de Os entre 163.32 e 196.51 ppt e razões isotópicas $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 339.1 ± 3.56 e 3.00 ± 0.08 , respectivamente. A razão Os_i (278 Ma) calculada para a idade de deposição da Fm Irati é de 1.43 ± 0.06 .

Tabela 4.8: Resultados isotópicos de Re-Os para as amostras de óleo da Fm Irati e da Fm Pirambóia e de folhelho negro da Fm Irati. a - razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculada para 135 Ma. B - razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculada para 278 Ma.

Amostra	Material	Re (ppb)	±	Os (ppt)	±	^{192}Os (ppb)	±	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	±	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	±	rho	Os_i^a	Os_i^b
JV-1	Óleo - (Fm Irati)	1.79	0.04	79.7	1.9	26.1	1.1	136.5	6.7	2.139	0.131	0.638	1.83	-
JV-2		2.06	0.04	78.2	1.8	28.5	1.3	144.0	7.3	1.143	0.082	0.607	0.82	-
FER-1		2.64	0.04	103.1	2.5	34.2	1.6	153.5	7.4	1.992	0.128	0.671	1.65	-
FER-2		2.33	0.04	231.9	5.7	84.5	4.2	54.8	2.9	1.150	0.083	0.650	1.03	-
PA-11		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BTN-1	Óleo - (Fm Pirambóia)	2.29	0.04	307.2	6.4	111.5	4.6	40.9	1.8	1.180	0.069	0.646	1.09	-
BTN-3		2.59	0.04	126.4	3.1	40.5	1.9	127.5	6.1	2.339	0.144	0.701	2.05	-
BFT-1		2.79	0.04	251.6	5.5	97.8	4.6	56.7	2.8	0.599	0.041	0.668	0.47	-
JV-1	Folhelho negro (Fm Irati)	10.07	0.04	196.5	1.7	58.6	0.5	342.1	3.2	3.081	0.036	0.649	2.31	1.49
JV-2		9.68	0.04	188.5	2.2	56.6	0.8	340.0	4.8	2.992	0.057	0.686	2.23	1.41
JV-3		8.32	0.04	163.3	2.0	49.4	0.8	335.2	5.5	2.927	0.060	0.732	2.17	1.37

4.1.2. Discussão

4.1.2.1. Isótopos de Pb, Sr e Nd

A composição isotópica de Pb tem sido amplamente utilizada na caracterização da fonte de fluidos hidrotermais principalmente através da utilização de fases minerais com baixa razão U/Pb e Th/Pb (geralmente em galena), nas quais predomina Pb comum em função da ausência ou baixa incorporação de U e Th na sua estrutura cristalina, inibindo ou limitando fortemente a produção de Pb radiogênico, o que permite assumir que a sua composição isotópica de Pb é igual à dos fluidos que estiveram na sua origem (e.g. Tosdal et al. 1999). A aplicação da composição isotópica de Pb em estudos de correlação óleo – rocha geradora e óleo – óleo toma como base as conclusões decorrentes da pesquisa de Hurst (2000) que sugere que existe transferência conservativa da composição isotópica de Pb do querogênio para o óleo durante o processo de geração, bem como deste para a gasolina durante o processo de refinação. Admitindo a existência de equilíbrio isotópico entre a matriz inorgânica da rocha geradora e o querogênio nela presente, a composição isotópica de Pb de um determinado óleo deverá ser equivalente à da rocha-mãe no momento de geração em virtude das muito baixas razões de U/Pb e

Th/Pb do óleo (e.g. Sanabria-Ortega, 2012), não sendo posteriormente modificada pela produção *in-situ* de Pb radiogênico. Desta forma, quando projetados em diagramas de variação de composição isotópica de Pb: i) óleos gerados por uma mesma rocha geradora num mesmo período de tempo deverão possuir composição isotópica idêntica, ii) óleos gerados por uma mesma rocha geradora em períodos distintos deverão apresentar composição isotópica distinta mas que se situará ao longo da linha de evolução da composição isotópica da rocha-mãe (i.e. a composição isotópica da rocha-mãe apresenta evolução contínua no tempo, o percurso da qual é determinado pelas suas razões U/Pb e Th/Pb, enquanto a composição do óleo permanece a mesma desde o momento da geração devia à ausência de incorporação de U e Th), iii) óleos gerados por rochas-mãe diferentes apresentarão composições também elas diferentes e iv) acumulações resultantes da mistura de óleos com diferentes proveniências deverão projetar-se numa posição de mistura entre as rochas geradoras que estiveram na sua origem. Estes padrões poderão ser alterados se a composição isotópica do Pb sofrer modificações no decorrer dos processos de migração por interação com as diferentes rochas com as quais o óleo interage durante o seu percurso até à rocha reservatório ou se assimilar a composição desta última no decorrer e/ou após o processo de acumulação. Nestes casos, a composição isotópica de Pb presente no óleo refletirá a mistura entre a composição isotópica da rocha mãe à idade de geração e aquelas das diferentes rochas com as quais interagiu, sendo que o grau de modificação relativamente à composição inicial estará dependente de fatores como sejam as diferenças entre a concentração de Pb do óleo e das rochas percoladas, a amplitude de variação entre as composições isotópicas e o tempo de interação do óleo com os diferentes reservatórios.

As composições isotópicas das amostras de óleo e pirita analisadas foram lançadas nos diagramas uranogênico ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) e toriogênico ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) do modelo da Plumbotectônica de Zartman & Doe (1981) (Fig. 4.6). Neste modelo a Terra é dividida em três reservatórios geoquímicos (crosta continental superior, manto e crosta continental inferior) que apresentam evolução distinta da composição isotópica de Pb em função das suas diferentes razões U/Pb e Th/Pb, assumindo a sua evolução a partir de um importante evento de diferenciação do planeta ocorrido há 4 Ga. Um quarto reservatório é representado pela curva de evolução do orógeno que resulta da

mistura de Pb dos outros três reservatórios durante os eventos orogênicos, os quais ocorreriam a cada 400 Ma.

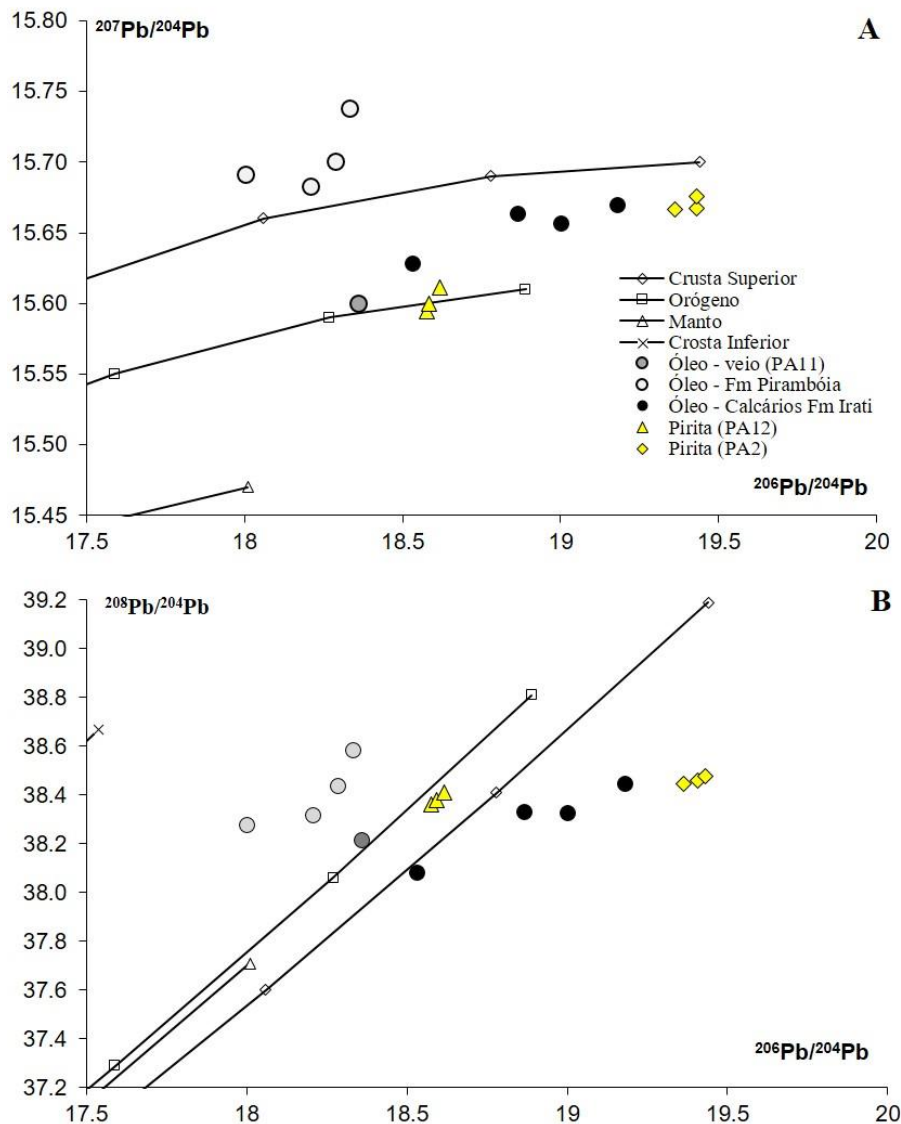


Figura 4.6: Diagrama uranogênico (A) e toriogênico (B) do modelo da plumbotectônica de Zartman & Doe (1981) para amostras de óleo e pirita estudadas.

Os óleos extraídos dos calcários da Fm Irati projetam-se entre as curvas de evolução de Pb da crosta superior e do orógeno no diagrama uranogênico, esboçando um *trend* de diminuição das razões isotópicas que culmina na amostra de óleo do veio tardio da pedreira Partecal (PA-11), a qual se posiciona muito próxima desta última curva. No diagrama toriogênico mantém-se a mesma tendência de diminuição das razões isotópicas no sentido de valores menos radiogênicos observado no diagrama uranogênico, com as amostras dos óleos dos calcários da Fm Irati posicionando-se à direita da curva da crosta superior e a amostra de óleo do veio da Fm Irati mantendo o seu posicionamento próximo à curva do orógeno. No diagrama uranogênico os óleos extraídos dos arenitos asfálticos

da Fm Pirambóia projetam-se acima da curva de evolução da crosta superior, traduzindo composições mais baixas em $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e mais elevadas em $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativamente aos restantes óleos analisados. No diagrama toriogênico estas amostras situam-se entre as curvas do orógeno e da crosta inferior. Estes dados sugerem que o Pb presente nos óleos de ambos os subconjuntos deriva predominantemente de rochas da crosta continental superior mas com razões U/Pb distintas, sendo mais elevadas no caso dos óleos da Fm Pirambóia do que nos restantes. Os valores mais elevados da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nestas últimas aponta para o envolvimento de Pb derivado de crosta continental antiga (Paleoproterozóica ou Arqueana), uma vez que em função do menor tempo de meia-vida do ^{235}U (0.70 Ga) relativamente ao ^{238}U (4.47 Ga) o essencial do ^{207}Pb foi produzido nos primeiros 2 Ga de história do planeta, elevando a razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativamente à razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em rochas da crosta continental formadas nesse período (e.g. Tosdal et al., 1999). A diferença observada entre ambos os subconjuntos de óleos no diagrama toriogênico é predominantemente induzida pela variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ uma vez que os valores da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são relativamente constantes sugerindo que as fontes de Pb apresentam variações importantes da razão U/Pb, mas possuem razões Th/Pb relativamente homogêneas.

As amostras de pirita PA-2 posicionam-se sensivelmente na mesma curva de evolução que os óleos da Fm Irati em ambos os diagramas mas em posição compatível com idades mais jovens, sugerindo que as fontes envolvidas na geração do fluido do qual precipitaram estas fases minerais poderão ser as mesmas que estiveram na origem dos óleos, mas que a geração das piritas seria mais recente. As piritas PA-12 exibem composição isotópica menos radiogénica em todas as razões do que as piritas PA-2 e projetam-se sobre ou próximo à curva de evolução do orógeno em ambos os diagramas. Estes dados podem ser interpretados de pelo menos duas formas: i) os dois sub-conjuntos de piritas foram gerados por fluidos resultantes de dois eventos de circulação distintos, sugerindo que as fontes de Pb que contribuíram para a composição isotópica das amostras PA-12 são distintas das presentes nas piritas PA-2 e apresentam razão U/Pb mais baixa; ii) ambos os subconjuntos provêm de uma mesma fonte e foram gerados pelo mesmo evento mas os fluidos apresentaram diferentes rotas de migração, percolando e incorporando Pb de rochas com composição isotópica muito distinta e/ou em proporções diferentes. Dada a colinearidade observada pelas piritas PA12 estas foram lançadas no diagrama de variação $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com a curva do modelo de evolução de

Stacey and Kramers (1975; S-K) (Fig. 4.7). Este modelo considera a evolução da composição isotópica de Pb em dois estágios. O primeiro iniciado há 4.57 Ga partindo de razões isotópicas primordiais obtidas para o meteorito Canyon Diablo por Tatsumoto et al. (1973) e valor de $\mu = 7.19$ e o segundo estágio teve início há 3.7 Ga, com valor de μ mais elevado (9.74) como resultado de um importante evento de diferenciação geoquímica do planeta. A curva de evolução S-K é comumente utilizada para o cálculo de idades-modelo em minerais com baixa razão U/Pb, as quais refletem a idade em que o mineral possuía composição igual ao reservatório de onde o Pb foi extraído. O ponto de interseção da linha de correlação de um conjunto de amostras colineares com a curva S-K pode também apresentar significado geológico, ilustrando a idade em que o Pb foi extraído do reservatório de duplo-estágio e misturada com uma fonte de composição isotópica distinta, dando origem ao alinhamento observado (Faure & Mensing 2005). O cálculo de idades modelo para estas piritas resulta em valores entre 22 e 29 Ma e interseção na curva S-K de 31 Ma.

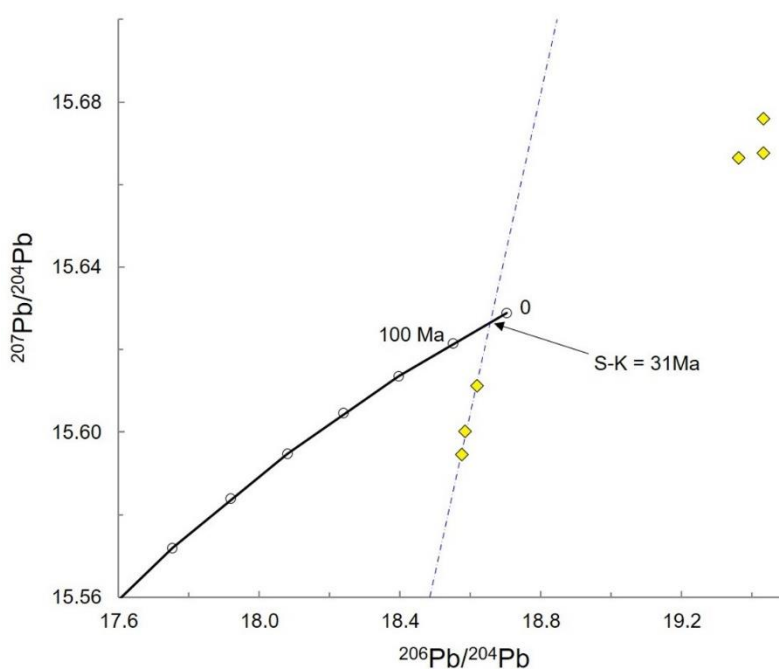


Figura 4.7: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando o posicionamento das amostras de pirita PA2 e PA12 em relação à curva do modelo de evolução do Pb de Stacey-Kramers (1975). Realce para a colinearidade das piritas PA12 com interseção na curva S-K na idade de 31Ma.

Estas piritas colmatam fraturas na soleira de diabásio 2 da Pedreira Partecal. A análise petrográfica mostra que estas foram inicialmente colmatadas por quartzo, o qual precede a precipitação de calcita (notem-se os bordos de reação e a corrosão dos cristais de quartzo quando em contato com a calcita nas figuras 4.8A, V e C). A precipitação da pirita ocorreu preferencialmente no espaço entre o encaixante e os cristais de quartzo e/ou

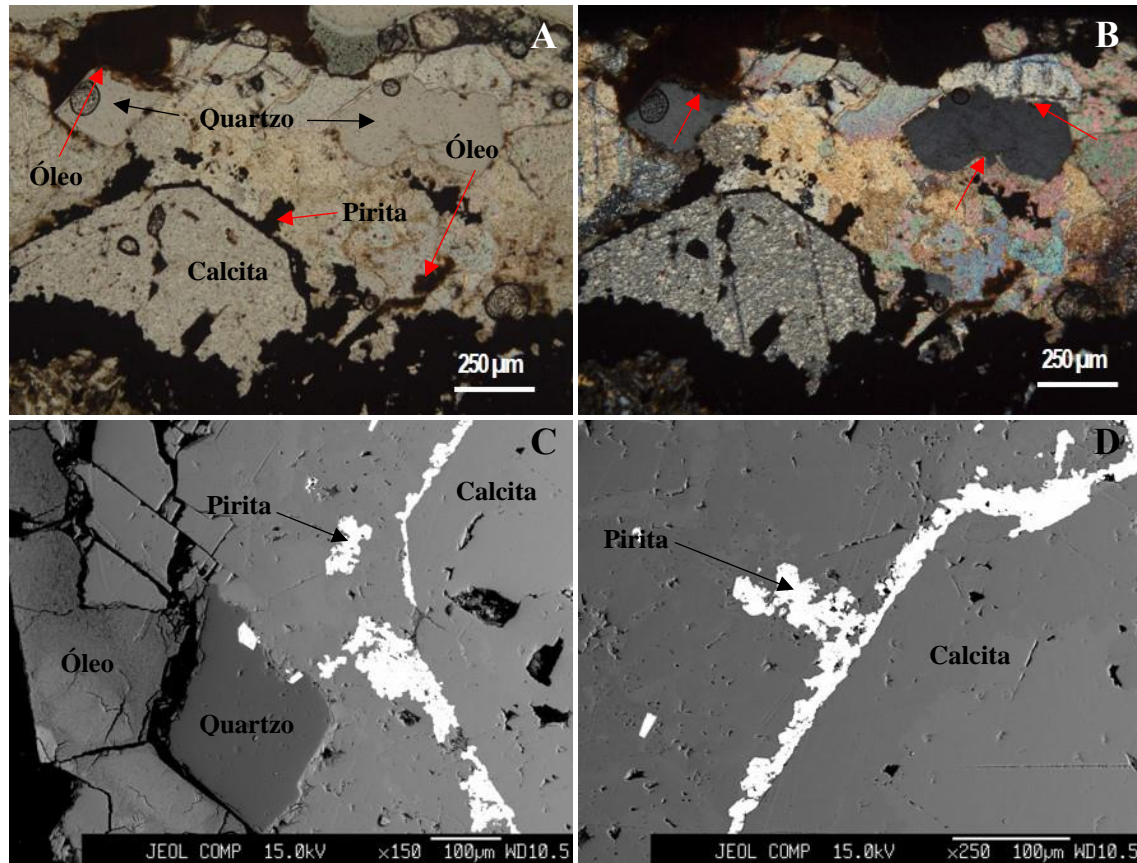


Figura 4.8: Fratura em amostra de diabásio da Fm Serra Geral de onde foram separadas as piritas PA12 denotando preenchimento polifásico. Note-se o aspecto corroído dos grãos de quartzo no contato com o carbonato (setas, foto B) e a presença de pirita e óleo em fraturas intergranulares dos cristais de calcite provocando localmente a sua dissolução/substituição. **A)** Luz transmitida, nicóis paralelos; **B)** Luz transmitida, nicóis cruzados; **C e D)** Imagens de elétrons retroespalhados obtidas com microsonda eletrônica.

calcita e em fraturas intergranulares dos cristais de calcita, promovendo a dissolução dos mesmos (Fig. 4.8C e D), indicando de forma clara que a sua precipitação é posterior à do quartzo e calcita; o contexto de ocorrência do óleo é idêntico ao da pirita (Fig. 4.8A e B), não sendo, todavia, possível precisar a relação temporal entre os mesmos. O caráter polifásico do preenchimento destas fraturas constitui clara evidência para a existência de múltiplos eventos de ruptura e preenchimento (mecanismos de *crack-seal*) que afetaram os diabásios, denunciando o desenvolvimento recorrente de gradientes de pressão favoráveis ao escoamento focalizado de fluidos neste setor da bacia em épocas posteriores à instalação da Fm Serra Geral. Embora seja necessária cautela na interpretação destes resultados, uma vez que as idades modelo e de interceção na curva S-K são sempre fortemente discutíveis, o contexto de ocorrência das piritas mostra que a sua precipitação é precedida por pelo menos dois eventos de circulação de fluidos, pelo que se pode colocar a hipótese de as idades obtidas terem significado geológico. Nesse caso as piritas

marcariam um evento de circulação de fluidos datado do Oligoceno no qual houve condições para a redistribuição de hidrocarbonetos na bacia.

A Fm Irati tem sido apontada por diversos autores como a fonte dos hidrocarbonetos líquidos presentes nas várias ocorrências registradas na região centro-leste do estado de São Paulo (e.g. Thomaz Filho 1982; Quadros 1982; Zalán et al. 1990; Araújo et al. 2000; Araújo 2003; Lisboa 2006).

A interpretação conjunta dos resultados obtidos para os óleos e piritas com os dados dos folhelhos da Fm Irati requereu o cálculo das razões $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ destes últimos através das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ medidas por espectrometria de massa e das concentrações de U, Th e Pb determinadas em alíquotas das mesmas amostras por análise de litogeoquímica, por forma a proceder à regressão das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos folhelhos para diferentes idades, no sentido de estabelecer a sua linha de evolução da composição isotópica de Pb ao longo do tempo. Este procedimento é particularmente crítico para amostras com forte enriquecimento autigênico em urânio, característico de rochas ricas em matéria orgânica depositadas em ambiente redutor, uma vez que este processo induz um aumento significativo da razão U/Pb, levando à geração de maior quantidade de Pb radiogênico nestas amostras do que naquelas desprovidas de enriquecimento em U. A análise da figura 4.9 evidencia o enriquecimento autigênico em U dos folhelhos do Mb Assistência dos subdomínios de SMS (FP07-T) e de ANH (FP12-T e FP12-B), particularmente pronunciado nos folhelhos da base do Mb Assistência, e a geral ausência de enriquecimento ou mesmo empobrecimento relativamente aos padrões de referência para a crosta continental superior [Average Shale (AS), Wedepohl 1971, 1991; Post Archean Average Shale (PAAS), Taylor & McLennan 1985; Crosta Continental Superior (CCS), Rudnick & Gao 2014] nos folhelhos de ambas as unidades do subdomínio do APG (FP11-T e FP11-B) e do Mb Taquaral de SMS (FP07-B).

As figuras 4.10A e 4.11A apresentam a projeção nos diagramas de variação $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, com a curva de evolução do modelo de Stacey-Kramers, das composições isotópicas atuais de Pb dos folhelhos e figuras 4.10B e 4.11B a projeção das composições isotópicas de Pb regredidas para a idade de deposição (278 Ma; Santos et al., 2006). Este procedimento resulta, globalmente, num assinalável agrupamento dos folhelhos dos diferentes sub-domínios da bacia analisados, indicando que os sedimentos apresentam um protólito sedimentar comum com razões

U/Pb superiores e Th/Pb semelhantes à média da crosta continental superior representada pela curva do modelo de S-K. As diferenças observadas nas razões isotópicas atuais são função da variação das razões U/Pb e Th/U resultantes do enriquecimento autigênico em U nos folhelhos negros do Mb Assistência.

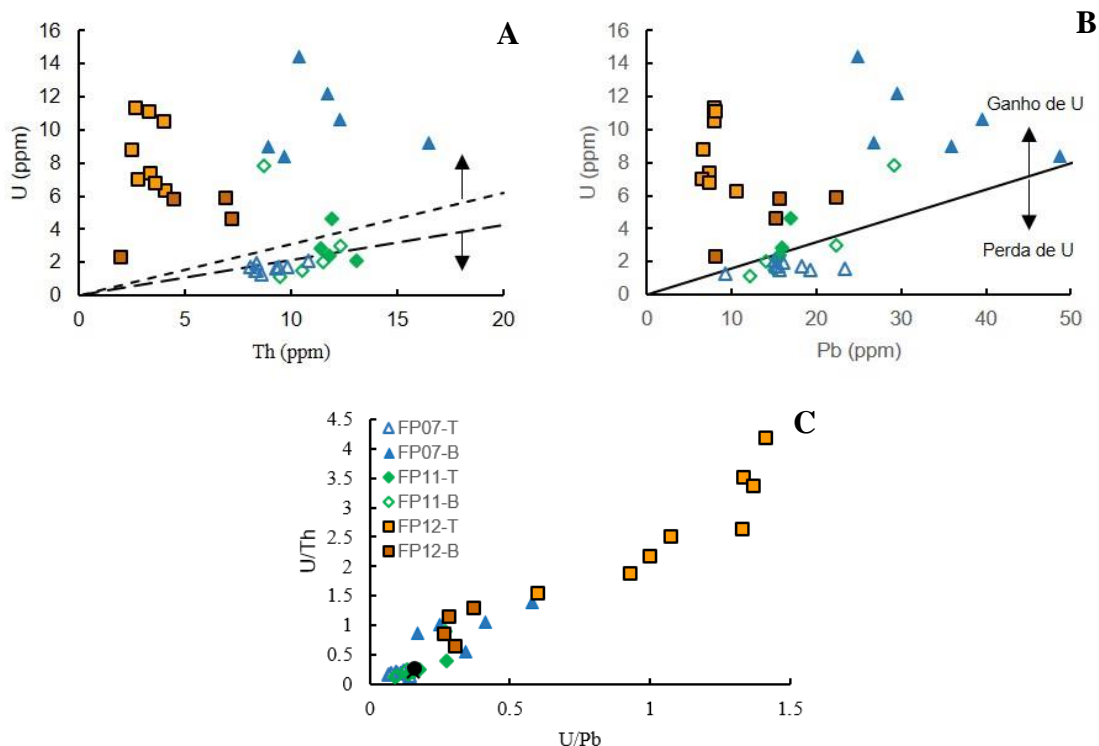


Figura 4.9: Diagramas binários de variação das concentrações U vs Th (A), U vs Pb (B) e das razões U/Th vs U/Pb (C) em folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12). Linhas a tracejado em A indicam a amplitude de variação da razão U/Th no Average Shale (Wedepohl, 1971, 1991), PAAS (Taylor and McLennan, 1985). Linha referente à Crosta Continental Superior situa-se em posição intermédia entre estas. Linha a negro em (B) indica a razão U/Pb na Crosta Continental Superior (Rudnick and Gao, 2014), sendo os valores do AS e PAAS idênticos a esta.

Os folhelhos cinzentos do Membro Taquaral (FP07-B e FP11-B) e do Mb Assistência do domínio de Ponta Grossa (FP11-T), que apresentam baixos valores de COT (tipicamente < 0.5%), não evidenciam enriquecimento autigênico em U (Fig. 4.9), exibindo razões U/Th e U/Pb próximas ou inferiores aos padrões de referência da crosta continental superior [Average Shale (Wedepohl, 1991), PAAS (Taylor & McLennan 1985 (Rudnick & Gao 2014)], são aqueles que apresentam menor variação das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para o período compreendido entre a idade de deposição e o presente. A diferença mais marcante entre os folhelhos negros com enriquecimento autigênico em urânio e os folhelhos cinzentos não enriquecidos neste elemento é observada no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Neste diagrama os exemplares dos folhelhos cinzentos evoluem sensivelmente ao longo de uma linha de

referência próxima à curva de S-K, uma vez que a sua razão Th/U apresenta valores típicos da crosta continental superior, indicando que o conteúdo em U destas amostras é dominado pela componente detrítica do sedimento. Por sua vez, os folhelhos negros ricos em matéria orgânica do Mb Assistência dos domínios de São Mateus do Sul e de Anhembi apresentam um afastamento da curva S-K que traduz o incremento da geração de ^{206}Pb relativamente ao ^{208}Pb em função da sua baixa razão Th/U (Fig. 4.11A). A ausência de correção das composições isotópicas com base nos valores medidos de concentração em U, Th e Pb resultará em regressões que não traduzem a real linha de evolução do sedimento desde a sua deposição, sendo esta diferença tanto maior quanto maior for o enriquecimento autigênico e o tempo decorrido desde a deposição, impossibilitando assim qualquer tentativa rigorosa de correlação óleo – rocha geradora. Enriquecimentos em urânio em sedimentos ricos em matéria orgânica são promovidos pelo desenvolvimento de condições redutoras na coluna de água ou abaixo do interface água-sedimento, criando condições favoráveis à redução dissimilatória do U^{6+} presente na água do mar, tipicamente sob a forma de complexos carbonatados de uranila, para U^{4+} , o qual é altamente insolúvel podendo ser fixado nos sedimentos abaixo do interface água-sedimento sob a forma de complexos organo-metálicos e/ou precipitar sob a forma de óxidos insolúveis como UO_2 (uraninita), U_3O_7 e/ou U_3O_8 (e.g. Algeo and Maynard 2004; Tribouvillard et al. 2006). O bom agrupamento da generalidade das amostras após a regressão é compatível com enriquecimento em U durante a sedimentação e ausência de perturbação dos sistemas U/Pb e U/Th até ao presente (Figs. 4.10B e 4.11B). A análise da figuras 4.10B e 4.11B mostra, todavia, que quando regredidos para a idade de deposição algumas amostras do domínio basal do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio de Anhembi (FP12-B) apresentam valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ muito mais baixos do que as restantes amostras, verificando-se ainda um desvio no sentido de razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais altas (diagrama uranogênico), particularmente evidente para um conjunto de amostras, afastando-se do campo definido pelos demais exemplares analisados. Dado o comportamento geoquimicamente imóvel do Th (e.g. McLennan et al. 1993; Fralick and Kronberg 1997; Cullers 2002), esta situação sugere uma perturbação do sistema com aumento da razão U/Pb e diminuição da razão Th/U nestas amostras em algum momento posterior à sua deposição. Contrariamente a estas, um exemplar de folhelho do Mb Assistência do subdomínio de Ponta Grossa parece ter sofrido um processo recente de perda de U resultando numa razão de Th/U atual mais elevada do que

a inicial, originando valores recalculados da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ muito mais baixos do que o esperado (Fig. 4.11B).

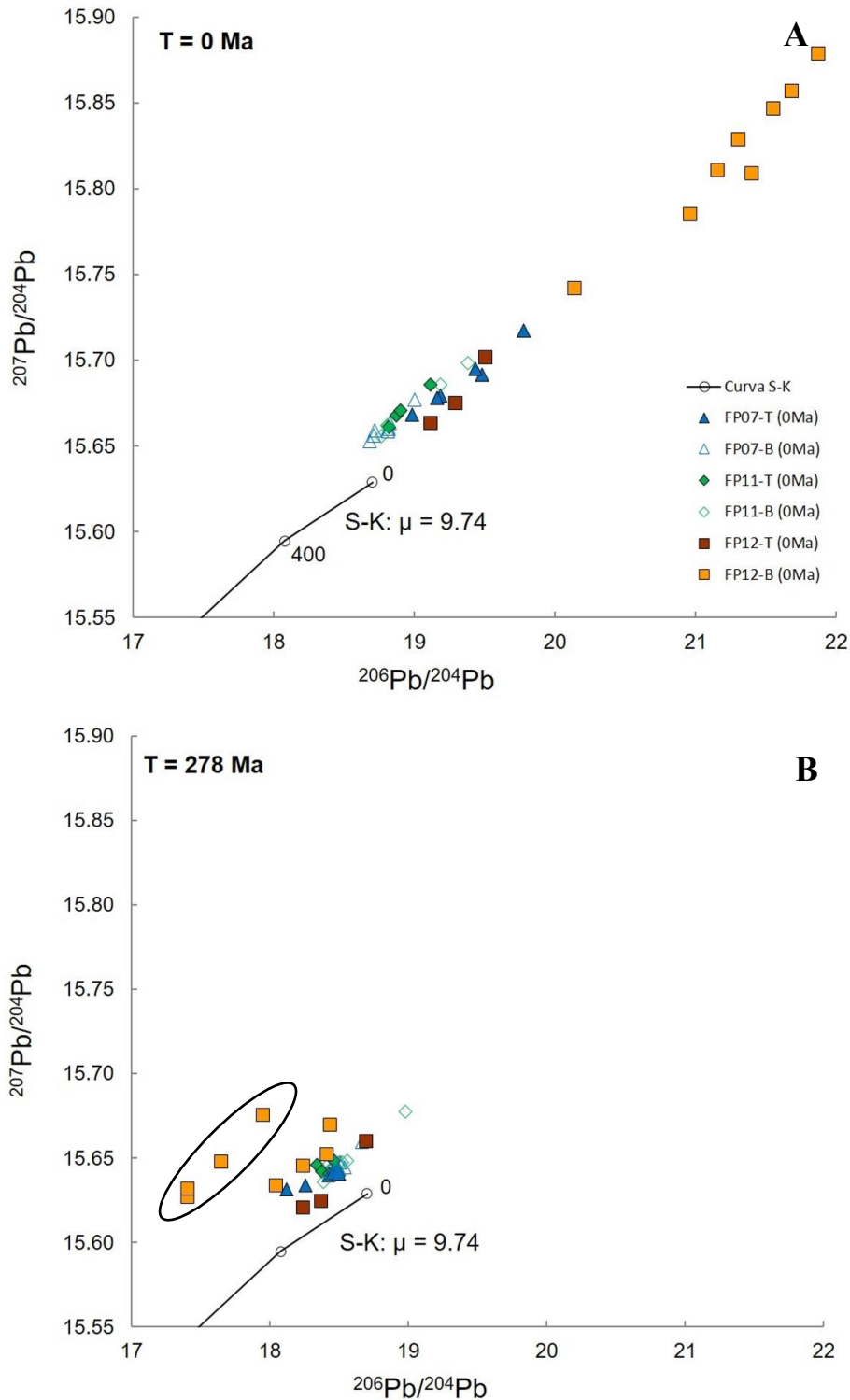


Figura 4.10: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com curva de evolução do modelo de Stacey-Kramers (1975) mostrando a composição isotópica de Pb para amostras de folhelho da Fm Irati no presente (A) e quando regredidas para a idade de deposição de 278Ma (B). Realce para o claro desvio no sentido de razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais baixas e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais altas das composições isotópicas recalculadas para as amostras FP12-B, particularmente evidente para o conjunto assinalado com a elipse, indicando perturbação da razão U/Pb durante processos pós-deposicionais.

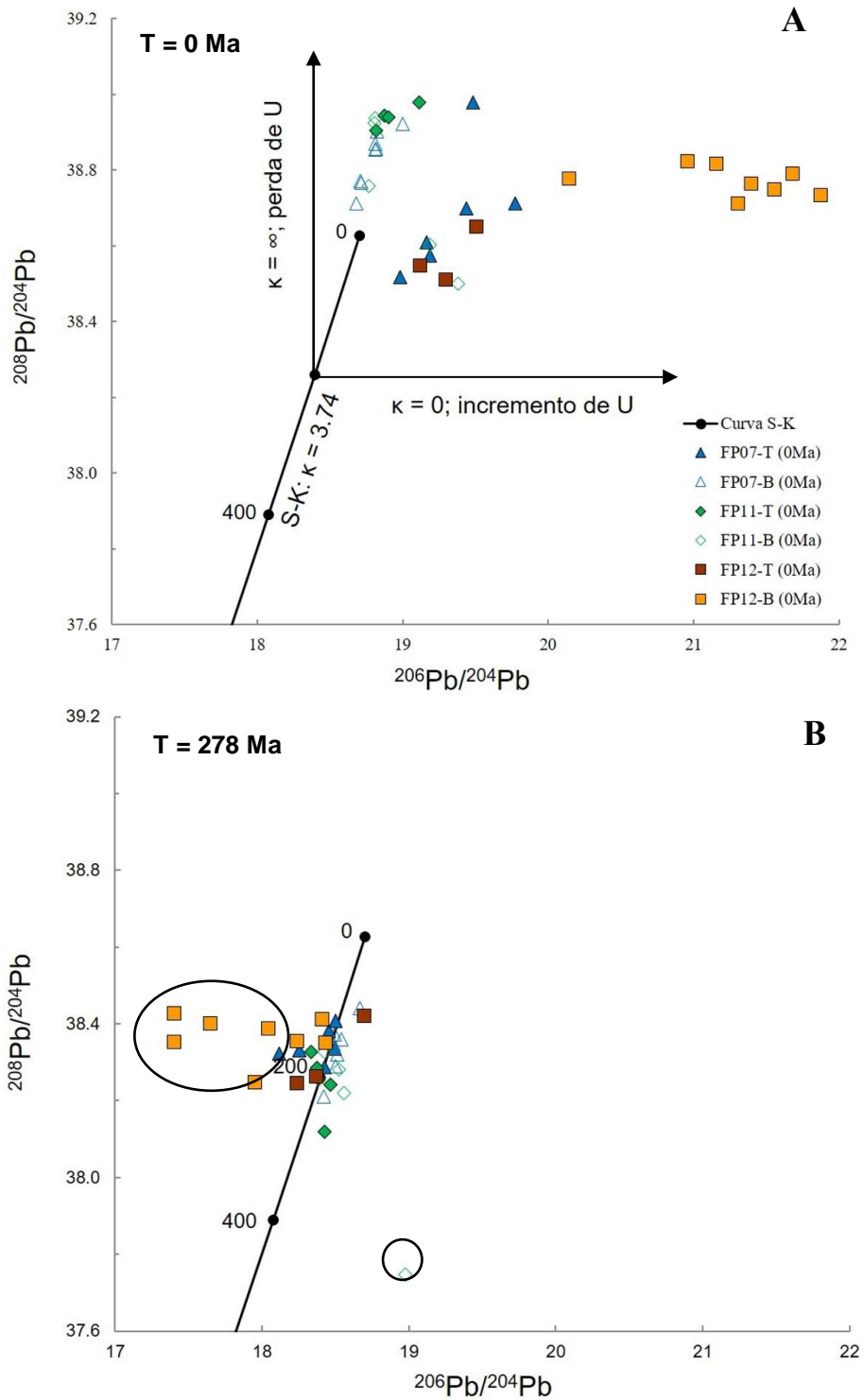


Figura 4.11: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com a curva de evolução do modelo Stacey-Kramers (1975) mostrando a composição isotópica de Pb para amostras de folhelho da Fm Irati no presente (**A**) e quando regredidas para a idade de deposição de 278 Ma (**B**). Note-se o claro desfasamento das composições isotópicas recalculadas para nas amostras assinaladas com a elipse, as quais denunciam fracionamento das razões U/Pb, Th/U e/ou Th/Pb durante processos pós-deposicionais.

As composições isotópicas de Pb dos folhelhos da Fm Irati no presente ($T = 0$ Ma), na idade do magmatismo Serra Geral (aqui assumida como $T = 135$ Ma) e na transição Permo-Triássico ($T = 252$ Ma) foram projetadas no diagrama uranogênico do modelo da Plumbotectônica em conjunto com os dados dos óleos e piritas analisados (Fig. 4.12A, B e C).

Na explanação que se segue far-se-á preferencialmente referência aos folhelhos do subdomínio de Anhembi para efeitos de determinação das fontes dos óleos e das piritas uma vez que estas foram coletadas nesse setor da bacia (região centro-leste de São Paulo).

No diagrama correspondente às composições isotópicas de Pb atuais (Fig. 4.12A) as amostras de folhelho negro do topo do Mb Assistência (FP12-T) projetam-se entre a curva da crosta superior e a curva do orógeno, ocupando um campo cuja porção inferior engloba uma das amostras de óleo dos calcários da Fm Irati, enquanto as amostras de folhelho negro da base do Mb Assistência do subdomínio de Anhembi apresentam composição claramente mais radiogênica do que os demais folhelhos devido à sua mais alta razão U/Pb em função do forte enriquecimento autigênico em U. A análise dos diagramas refletindo a evolução da composição isotópica dos folhelhos desde a sua idade deposição até tempo presente mostra que a composição isotópica dos 4 óleos extraídos dos calcários da Fm Irati se posiciona globalmente na linha de evolução da composição isotópica de Pb dos folhelhos FP12-T, embora a sobreposição entre o campo composicional destes folhelhos e dos óleos não ocorra simultaneamente em todos os diagramas. A composição isotópica da amostra menos radiogênica apenas apresenta compatibilidade com estes folhelhos no diagrama para a transição do Permo-Triássico; da mesma forma, as amostras mais radiogênicas destes óleos não são compatíveis com os folhelhos para esta idade, apenas mostrando composições semelhantes a estes nos diagramas referentes à idade do magmatismo da Fm Serra Geral e no diagrama para o presente. Uma forma possível para gerar este trend de variação das composições isotópicas de óleo ao longo da linha de evolução da composição isotópica dos folhelhos seria através da existência de mais do que um evento de geração: um necessariamente mais tardio, de idade Permo-Triássica, marcado pela amostra menos radiogênica, e outro mais recente, Cretáceo, associado ao magmatismo Serra Geral.

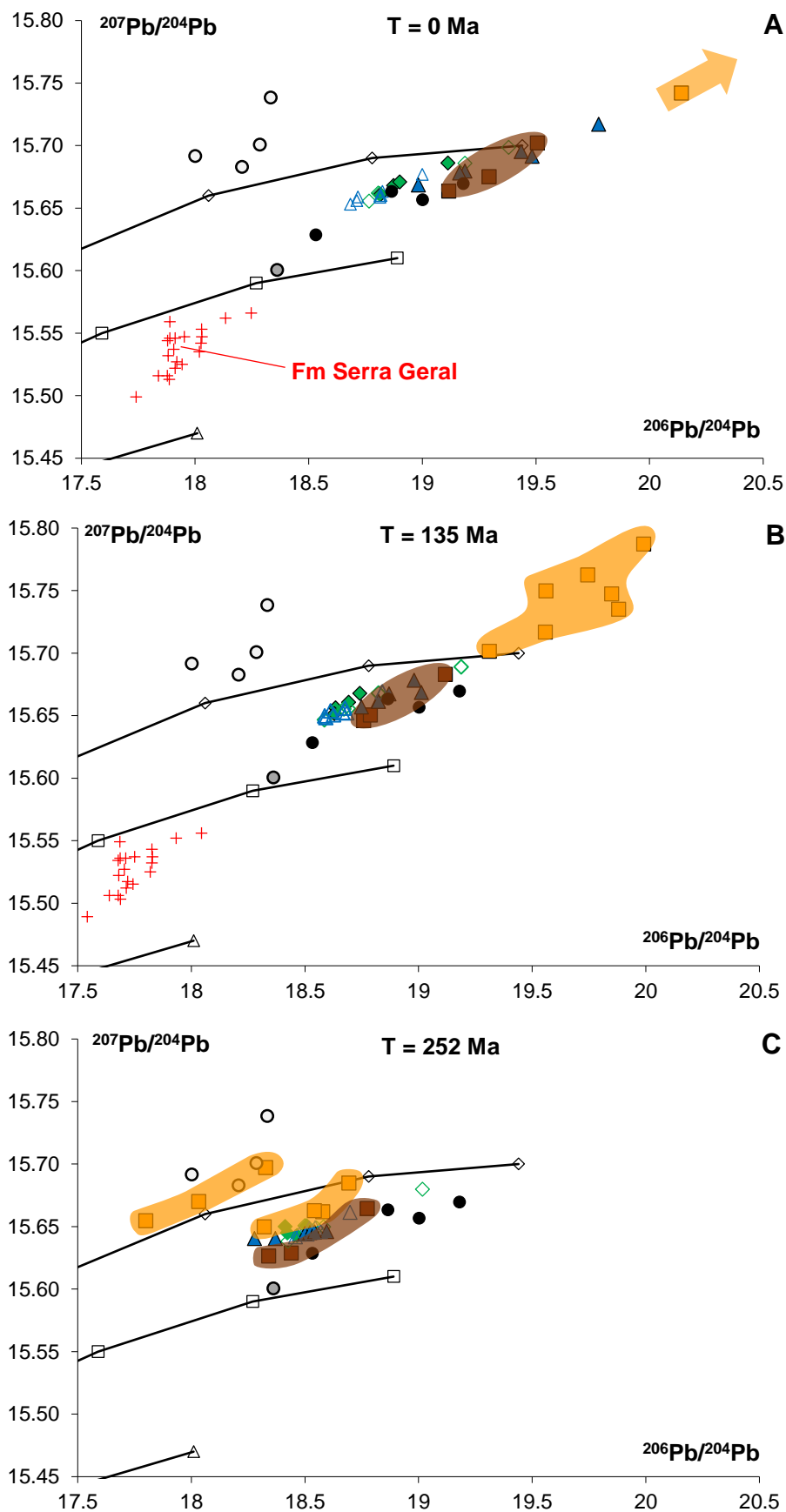


Figura 4.12: Diagrama uranogênico do modelo da plumbotectônica de Zartman & Doe (1981) mostrando o posicionamento das amostras de óleo e pirita analisadas relativamente à evolução das composições isotópicas de Pb de folheos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12) para diferentes idades: presente (A), idade do magmatismo Serra Geral (B) e transição Permo-Triásico (C). Campo a vermelho em A e B indica composição isotópica dos basaltos da Fm Serra Geral (retirado de Rocha-Júnior et al. (2013)). Legenda: ver figuras 4.4 e 4.9.

Uma outra explicação possível seria que todas as amostras de óleo extraídas dos calcários da Fm Irati foram geradas num único evento, associado ao magmatismo Serra Geral ou mais recente, e foram posteriormente contaminadas por uma fonte de mais baixa razão U/Pb provocando o desvio no sentido de composições menos radiogênicas. A amostra de óleo extraída do veio da Fm Irati posiciona-se sobre a linha do orógeno, numa posição que nunca é compatível com a composição isotópica dos folhelhos, mesmo considerando aqueles representativos dos demais subdomínios da bacia. O seu posicionamento indica claramente que o Pb presente nesta amostra deriva: i) ou de uma fonte que não os folhelhos negros da Fm Irati ou ii) que estes não são a única fonte de Pb, requerendo o envolvimento de uma fonte com composição isotópica menos radiogênica. Esta amostra ocorre preenchendo porosidade intersticial em um veio com preenchimentos rítmicos de calcita associada a um banco carbonático da Fm Irati, o qual que se encontra estrangido a topo e na base por soleiras de diabásio da Fm Serra Geral, pelo que poderá ter adquirido a sua composição isotópica atual por incorporação de Pb pouco radiogênico de soleiras de diabásio da Fm Serra Geral que este óleo tenha percolado durante o seu trajeto ascendente na sequência sedimentar até à sua posição atual.

O aspecto mais marcante dos dados obtidos prende-se com a composição isotópica de Pb dos óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia, a qual é completamente distinta dos óleos extraídos dos calcários da Fm Irati. Enquanto os óleos presentes nos calcários da Fm Irati mostram composições isotópicas de Pb que permitem sugerir que os folhelhos desta formação sejam a sua principal fonte de Pb, com a possibilidade de uma contribuição menor derivada de uma fonte menos radiogênica, que poderia ser atribuída aos basaltos da Fm Serra Geral, a total ausência de correlação entre os óleos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia e os folhelhos negros da Fm Irati requer uma explicação. Como anteriormente mencionado, estas amostras posicionam-se acima da linha de evolução da crosta superior, em posição caracterizada por razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ relativamente altas, requerendo a incorporação de Pb de fontes crustais antigas (Paleoproterozóicas ou Arqueanas) e de alta razão U/Pb. Estas características são também observadas ao nível dos isótopos de Sr e Nd, em que os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $\epsilon\text{Nd}(0)$ (Fig. 4.13) dos óleos da Fm Pirambóia ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.7178 e 0.7194; $\epsilon\text{Nd}(0) = -15.4$ a -17.0) são compatíveis com a presença de Sr e Nd incorporado de fontes crustais mais antigas do que o presente nos óleos dos calcários da Fm Irati ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.7104 e 0.7115; $\epsilon\text{Nd}(0) = -9.2$ a -12.3). Apesar de não terem sido determinadas as concentrações de Rb,

Sr, Sm e Nd para se poder proceder à regressão das composições das amostras de óleo para as diferentes idades de evolução da bacia, é notório o comportamento simpatético das composições isotópicas de Sr e Nd com as de Pb, em que os valores mais radiogênicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e mais baixos de $\epsilon\text{Nd}(0)$ são acompanhados pelos valores mais elevados de μ (Fig. 4.14), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. A semelhança entre as composições isotópicas atuais de Sr dos óleos extraídos dos calcários da Fm Irati com as composições obtidas para estes últimos permite sugerir que o Sr presente nos primeiros foi essencialmente incorporado a partir dos segundos. Tal poderá refletir um processo de difusão do Sr do reservatório para o óleo, limitando a utilidade dos isótopos de Sr para efeitos de correlação óleo – rocha geradora.

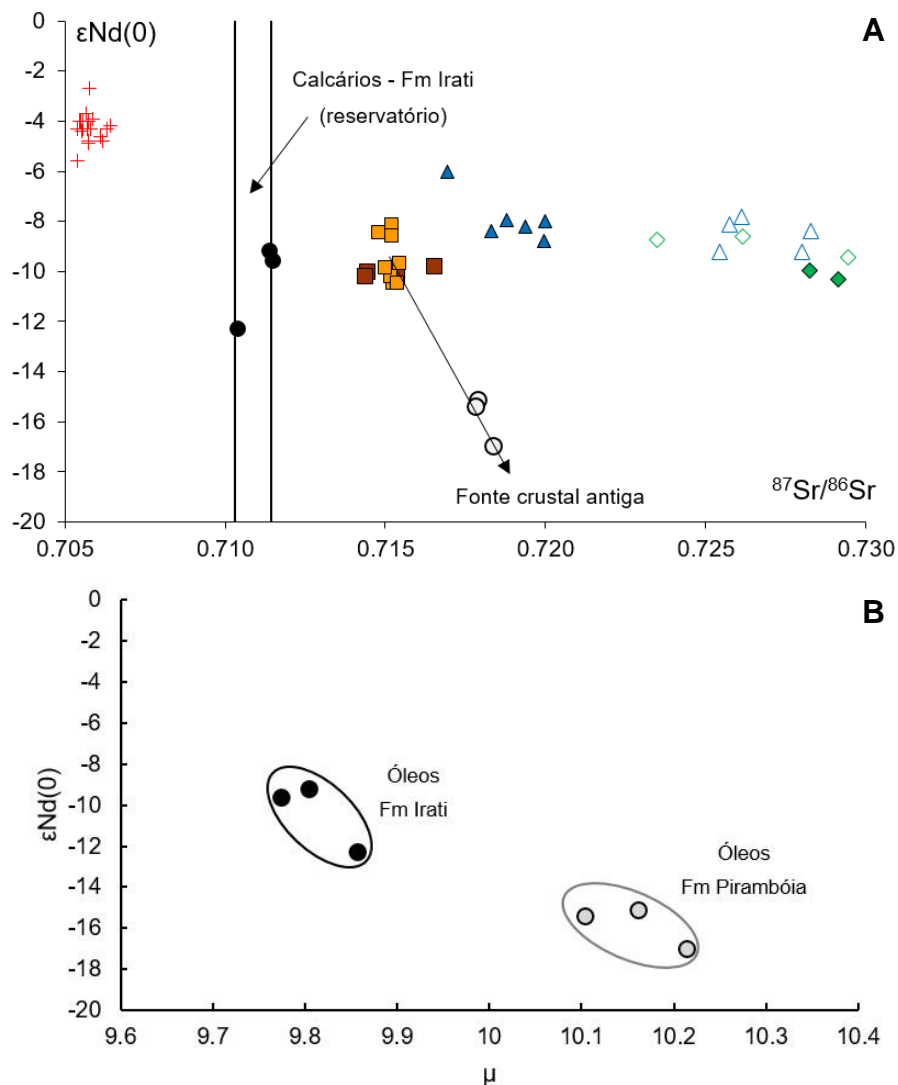


Figura 4.5: A) Diagrama binário mostrando a composição atual de ϵNd versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras de óleo analisadas relativamente à composição de folheos negros do Mb Assistência da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12). Dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos calcários da Fm Irati fornecidos pelo orientador do candidato. B) Diagrama binário evidenciando a separação dos dois grupos de óleos analisados com base nos valores de μ e de $\epsilon\text{Nd}(0)$, sugerindo fonte(s) mais antiga(s) para os óleos da Fm Pirambóia do que para aqueles presentes na Fm Irati. Legenda: ver figuras 4.4 e 4.9.

Da mesma forma, não pode ser excluída a possibilidade de os valores mais elevados das composições isotópicas de Sr e Nd refletirem a composição dos arenitos da Fm Pirambóia que lhes serve de reservatório.

São raros na literatura os trabalhos de análises de Rb-Sr e Sm-Nd em óleos. Assumindo que os óleos apresentam Rb na sua composição, conforme demonstrado pelo trabalho de Bing-Quan et al. (2001) e pelos testes realizados nos óleos da Bacia Lusitânica, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas nos óleos da Fm Irati e da Fm Pirambóia representarão necessariamente valores máximos para esta razão em função do decaimento de ^{87}Rb para ^{87}Sr desde a sua geração. Tomando o valor médio de 0.633 para a razão $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ obtido por Bing-Quan et al. (2001) em betumes do campo petrolífero de Karamay (China), as razões iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos óleos da Fm Irati calculadas para as idades de 135 Ma e 252 Ma são de 0.709876 ± 0.000399 e 0.708821 ± 0.000399 , respectivamente (Fig. 4.14A). Estes valores são claramente mais baixos dos que o valor mínimo obtido para os folhelhos do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio de Anhembi quando regredidas para as mesmas idades (135 Ma: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.713525$; 252 Ma: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.712215$), sendo mais uma indicação apontando no sentido de a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ destes óleos não refletir a composição da rocha geradora; a realização de exercício análogo para os óleos da Fm Pirambóia resulta em valores de 0.717134 ± 0.000725 e 0.716079 ± 0.000725 para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ há 135 Ma e 278 Ma, respectivamente, valores estes superiores ao valor máximo obtidos para a mesma razão nos folhelhos (135Ma: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.715024$; 252Ma: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.714681$), sugerindo a incorporação de ^{87}Sr por estes óleos. Aplicando procedimento idêntico para o sistema Sm-Nd (Fig. 4.14B), utilizando um valor de 0.12 para razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, próximo aos reportados por Bing-Quan et al. (2001), aos valores dos óleos não afetados por fracionamento analisados por Manning et al. (1991) e ao valor obtido para o óleo BAR da Bacia Lusitânica, não altera as interpretações uma vez que o valor escolhido para regressão é semelhante aos valores da razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ nos folhelhos. A validade deste exercício está necessariamente dependente da representatividade das razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ e $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ utilizados para a regressão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dos óleos, pelo que interpretações mais criteriosas requerem necessariamente a realização de análises por diluição isotópica.

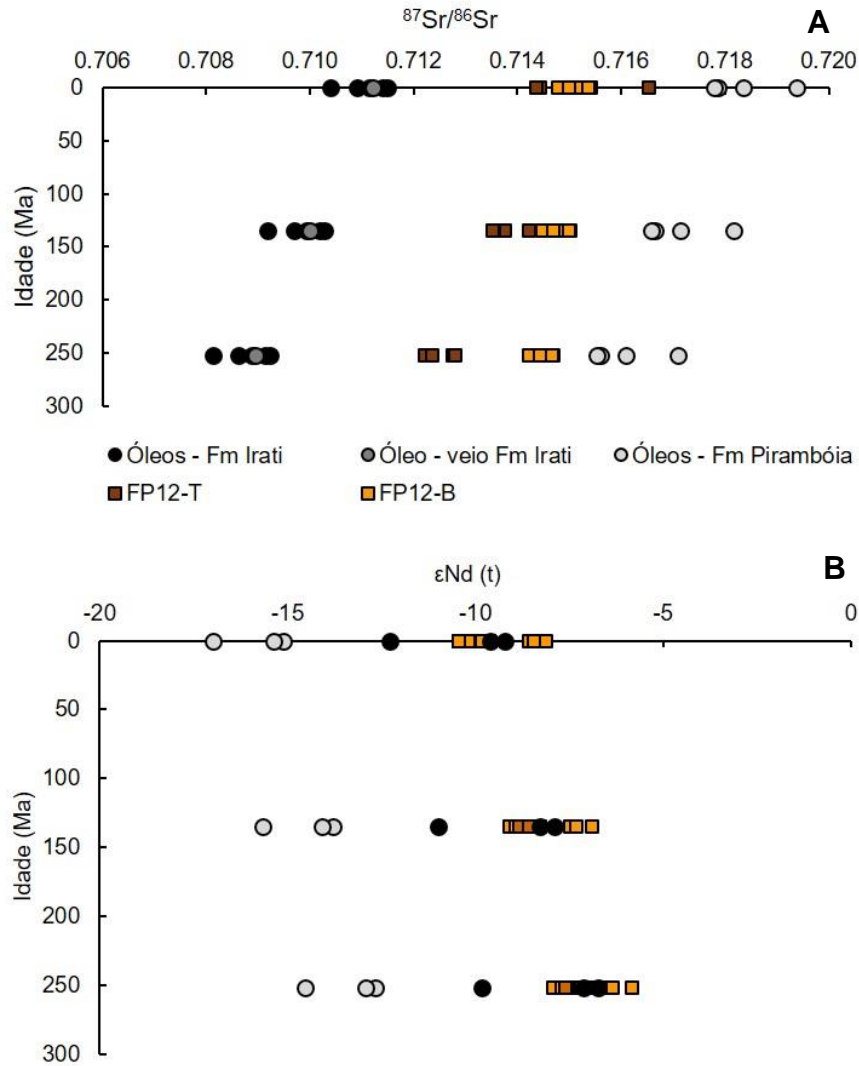


Figura 4.6: Regressão das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) e ϵNd (B) obtidos nos óleos extraídos da Fm Irati e da Fm Pirambóia para as idades de 135 Ma e 252 Ma e comparação com os valores obtidos para os folhelhos da Fm Irati no subdomínio de Anhembi.

No que às composições isotópicas de Pb diz respeito, podem ser propostas pelo menos três hipóteses para explicar as diferenças observadas entre os subconjuntos de óleos analisados: i) os óleos presentes nos arenitos betuminosos da Fm Pirambóia não têm como rocha-geradora a Fm Irati; ii) os óleos foram gerados por folhelhos negros com composição isotópica de Pb equivalente aos do topo do Mb Assistência no subdomínio de ANH mas tiveram a sua composição isotópica modificada durante o processo de migração até aos arenitos da Fm Pirambóia; iii) a geração destes óleos está associada ao processo que promoveu a alteração da composição isotópica dos folhelhos da base do Mb Assistência no subdomínio de ANH, sendo este processo de idade Permo-Triássica:

Hipótese 1: a boa concordância das composições isotópicas de Pb dos óleos presentes nos níveis calcários da Fm Irati, os quais terão sofrido processo de migração muito curto desde os folhelhos negros imediatamente subjacentes, corrobora a conclusão de Hurst (2002) de que a composição isotópica de Pb dos óleos é herdada do querogênio presente na rocha geradora à idade de geração podendo ser utilizada como um marcador genético. No trabalho deste autor foi observada preservação da composição isotópica de Pb mesmo em óleos sujeitos a processos de extensa migração secundária, como no caso dos óleos cretáceos do *North Slope* no Alaska. Se as conclusões deste autor forem extrapoláveis para outras bacias, como o caso da Bacia do Paraná, as composições isotópicas preservadas nos óleos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia seriam clara indicação de que estes hidrocarbonetos foram gerados por uma outra rocha com potencial gerador na bacia que não a Fm Irati. Neste caso, o principal candidato seriam os folhelhos negros marinhos devonianos da Fm Ponta Grossa, a qual se encontra atualmente em estágio de sobrematuração em quase todos os domínios da bacia, devido ao stress térmico proporcionado pelos corpos intrusivos do Mesozóico (Zalán et al. 1990; Milani et al. 2007), mas poderia ter gerado óleo num período anterior ao magmatismo Serra Geral compreendido entre o Permo-Triássico e o Cretáceo Inferior, em que se encontrava na janela de geração do óleo (Fig. 6 de Milani et al., 1990). Esta hipótese implicaria necessariamente que a Fm Ponta Grossa apresentasse importante contribuição de protólitos de idade Paleoproterozoico/Arqueana de razão U/Pb elevada ou retrabalhamento de rochas sedimentares com tais componentes por forma a gerar uma composição isotópica de Pb caracterizada por elevada razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e alto valor de μ (> 10.1). Um ponto desfavorável a esta hipótese consiste na predominância de matéria orgânica lenhosa na Fm Ponta Grossa, tornando-a mais favorável à geração de gás do que de óleo (Quadros 1982). A inexistência de dados isotópicos de Pb publicados para esta unidade não permite testar, de momento, esta hipótese.

Hipótese 2: esta hipótese, de que a diferença de composição isotópica de Pb entre os óleos presentes nos calcários da Fm Irati e os dos arenitos betuminosos da Fm Pirambóia se devem a uma modificação secundária destes últimos após geração a partir de uma fonte comum (no caso os folhelhos da Fm Irati), implica que as conclusões do trabalho de Hurst (2002) não sejam aplicáveis de forma universal. Descontando a inverosímil hipótese de os óleos terem interagido com o embasamento durante o processo de migração, a modificação da composição inicial destes óleos para a

composição atual poderia ter sido adquirida por interação com os folhelhos cinzentos da Fm Serra Alta e as fácies pelíticas a areníticas finas das formações Teresina e/ou Corumbataí (espessura sedimentar máxima de cerca de 950 metros) ou durante o preenchimento e residência nos arenitos da rocha reservatório (Fm Pirambóia). Tal como na hipótese anterior, a inexistência de dados isotópicos de Pb publicados para estas formações não permite testar esta possibilidade.

Hipótese 3: tem por base a compatibilidade dos valores de μ dos óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia ($\mu = 10.10 - 10.32$) com os dos folhelhos da base do Mb Assistência no subdomínio de ANH ($\mu = 10.01 - 10.43$), reforçada pela sobreposição entre as suas composições isotópicas quando as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são regredidas para a idade de transição do Permo-Triássico. Mateus et al. (2014) sugerem que o principal período de maturação de matéria orgânica dos folhelhos do Mb Assistência da Fm Irati deve ter ocorrido no Permo-Triássico estimulado por um gradiente térmico elevado que também sustentou diversas manifestações de atividade hidrotermal observadas nos afloramentos da região centro-leste de São Paulo (e.g. geiseritos, frentes irregulares de dolomitização e silicificação de calcários, presença de bandas de chert e concreções silicosas preferencialmente ao longo dos planos de contato entre os níveis calcários e os folhelhos). Os dados isotópicos de Pb aqui obtidos parecem ser consistentes com essa hipótese. Quando calculados para a idade de 252 Ma todas as amostras de folhelho da base do Mb Assistência do subdomínio de ANH evidenciam um desvio no sentido de composições com razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais baixa e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais elevada, afastando-se dos demais folhelhos desta unidade. Apesar de controversa, esta hipótese apresenta fundamentos adicionais com base nas características mineralógicas e de geoquímica multielementar destes folhelhos, as quais permitem diferenciá-los dos folhelhos presentes nos restantes sub-domínios estudados da bacia: i) presença de saponita de origem hidrotermal, ii) perturbação do sistema Rb-Sr, com forte perda de Rb e ganho de Sr, acompanhada pelo aumento das razões Mg/K e U/Th, sugerindo uma relação genética entre o processo de formação de saponita, a rehomogeneização do sistema Rb/Sr e o enriquecimento autigênico em U; iii) claros sinais de enriquecimento em sílica, os quais apresentam correlação com enriquecimentos em Na, U, V e Sr, todos eles elementos tipicamente presentes na água do mar.

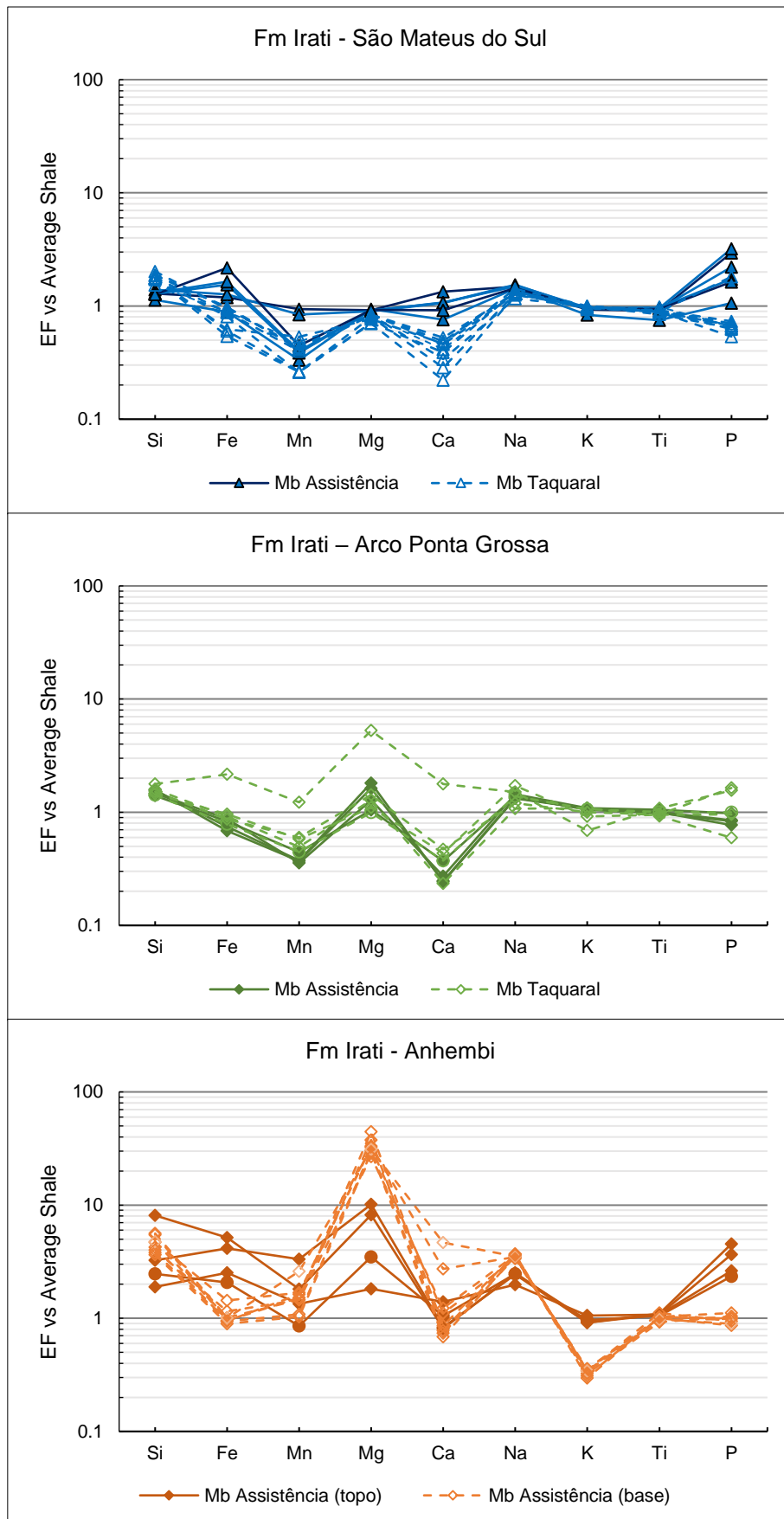


Figura 4.7: Fatores de enriquecimento (EF) vs Average Shale (Wedepohl, 1971) em elementos maiores de folhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12).

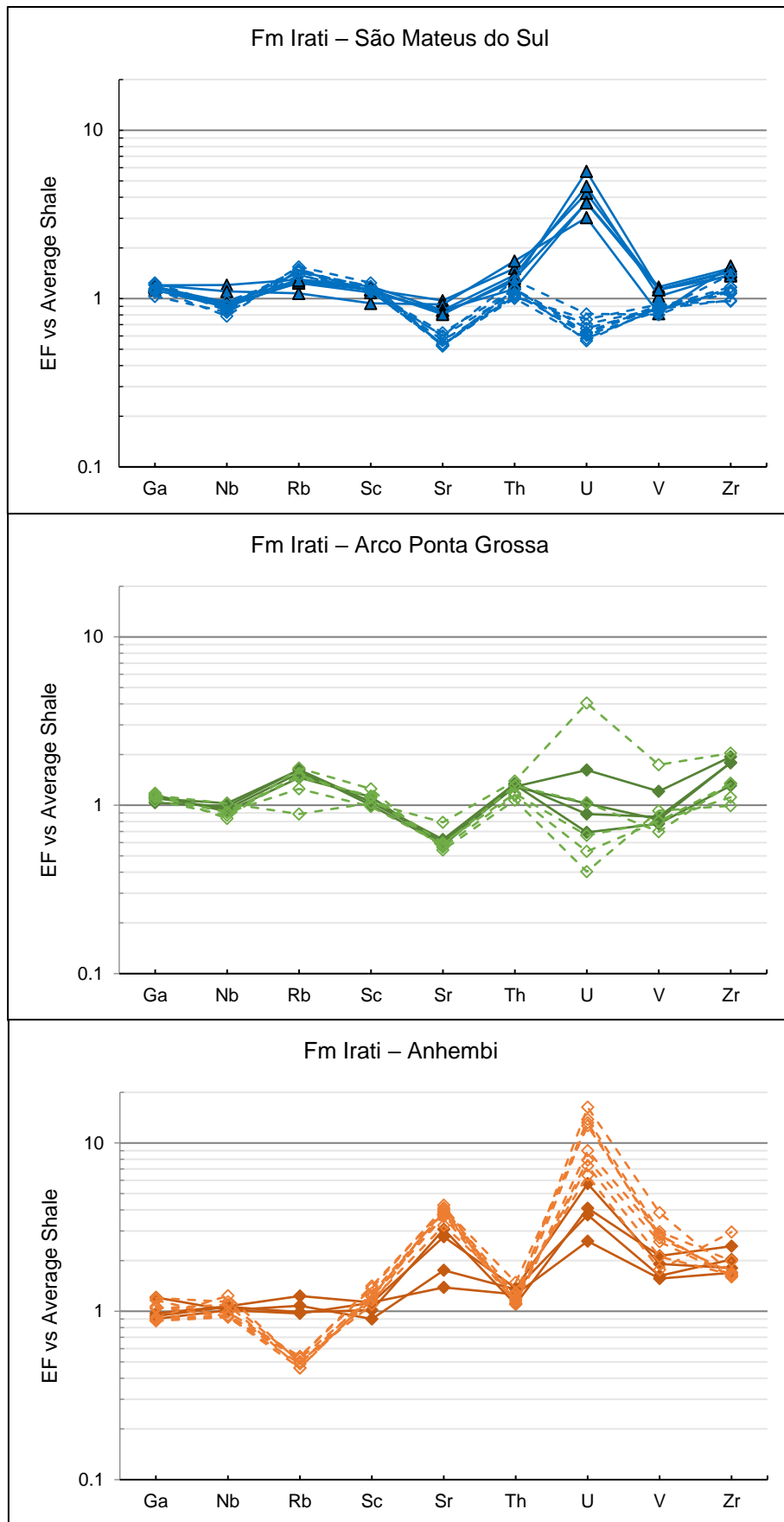
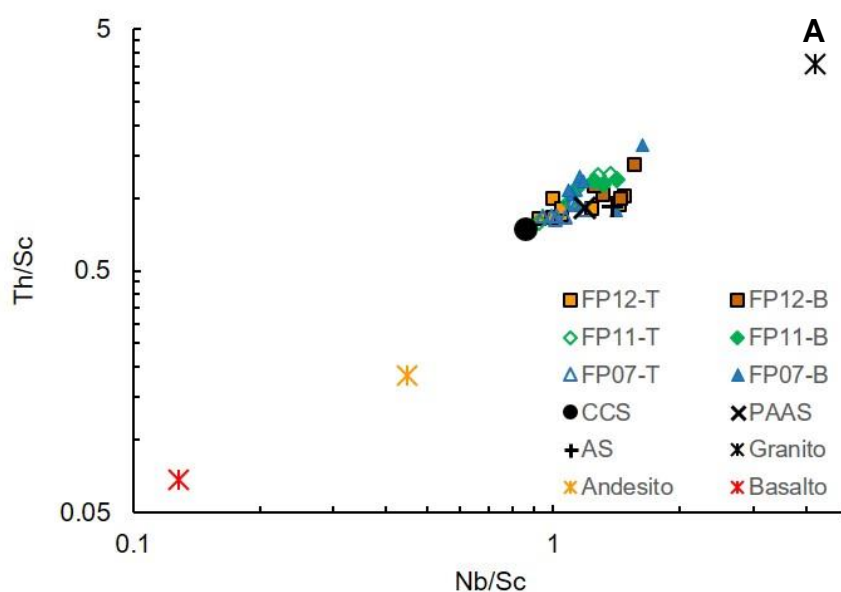


Figura 4.8: Fatores de enriquecimento (EF) vs Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos traço seleccionados de folheços da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Arco de Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12).

A presença de saponita em rochas sedimentares pode ocorrer em três contextos distintos (Meunier 2005): i) por intemperismo de rochas máficas e ultramáficas (e.g. dos Anjos et al. 2010); ii) por precipitação direta do meio aquoso em bacias evaporíticas de elevada alcalinidade (e.g. Bristow et al. 2009); iii) por reação de fluidos hidrotermais com fases minerais ricas em Mg (e.g. Miyoshi et al. 2013). A presença de saponita na Formação Irati na zona norte da bacia (Mato Grosso e Goiás) é reportada por dos Anjos et al. (2010). Os autores atribuem a presença de saponita nos folhelhos do Mb Assistência da Fm Irati à mobilização de produtos de intemperismo de rochas máficas e ultramáficas do Arco Magmático de Goiás. No caso das amostras em estudo, evidências do ponto de vista geoquímico permitem descartar esta possibilidade. Durante os processos de diferenciação magmática, elementos incompatíveis como o Th e o Nb são enriquecidos nos líquidos residuais, enquanto elementos de caráter mais compatível como o Ti e o Sc tendem a ser retidos nos cumulos magmáticos. Por este motivo, rochas geradas a partir de magmas mais evoluídos, de natureza félsica, apresentam valores para as razões entre elementos de comportamento geoquímico contrastante (e.g. Th/Sc, Nb/Sc, Ti/Nb) que são distintos dos verificados em rochas derivadas de magmas menos evoluídos (por exemplo, o valor da razão Th/Sc é de cerca de 3.6 em granitos e apenas 0.07 em basaltos; Condie, 1993). Se durante os processos de meteorização estes elementos tiverem apresentado comportamento imóvel, os sedimentos depositados numa bacia sedimentar apresentam razões entre esses mesmos elementos que refletem a média ponderada dos terrenos que constituíram fonte de sedimentos para a bacia. Assim, quando estas razões são projetadas em diagramas binários, sedimentos com proveniência sedimentar idêntica formam grupos bem definidos de afinidade composicional específica (i.e. apresentam razões entre elementos imóveis relativamente invariantes) que refletem a composição dos protólitos que estiveram na sua origem, enquanto sedimentos com origem marcadamente distintas se agrupam em grupos distintos (e.g. McLennan et al. 1993; Fralick and Kronberg 1997; Cullers 2002). O parâmetro ϵNd também se mostra uma ferramenta muito útil neste tipo de análise uma vez que valores positivos refletem a adição de material juvenil, de natureza mantélica, enquanto valores negativos são indicadores de fontes crustais, tão mais antigas quanto mais baixo for o valor deste parâmetro. De forma semelhante às razões entre elementos imóveis, o valor do parâmetro ϵNd calculado para a idade de deposição de uma rocha sedimentar também deverá refletir a média ponderada deste parâmetro nos terrenos que forneceram sedimentos à bacia.

A projeção em diagramas binários mostra que o Th, o Nb e o Sc (entre outros, como o TiO₂ e o Ga) apresentam comportamento tendencialmente imóvel nos sedimentos estudados, podendo ser utilizados para efeito de caracterização de proveniência sedimentar (os gráficos podem ser consultados no Anexo E). Esta conclusão tem por base: i) a correlação positiva significativa com o Al₂O₃, bem como entre eles, ii) a presença de razões elemento/Al tendencialmente invariantes e iii) a projeção ao longo de retas que contêm a origem do referencial. O diferente posicionamento das amostras ao longo destas retas traduz os efeitos de diluição ou enriquecimento relativos associados, respectivamente, ao maior ou menor conteúdo em componentes de natureza autigênica (e.g. carbonatos, sílica, matéria orgânica) (e.g. Fralick and Kronberg 1997).

A leitura da figura 4.17A mostra que as razões Th/Sc e Nb/Sc dos folhelhos estudados apresentam valores que se distribuem entre a composição da crosta continental superior e uma composição mais evoluída, mais enriquecida nestes elementos incompatíveis. Estes dados, associados aos valores de εNd (278 Ma) negativos e relativamente constantes (Fig. 4.17B) indicam que a componente siliclástica dos folhelhos é globalmente similar e independente do subdomínio da bacia, denunciando o envolvimento ou de protólitos comuns ou de composição semelhante. Exclui-se assim a possibilidade de a saponita identificada nos folhelhos da porção basal do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio de Anhembi ser produto de meteorização de fontes máficas ou ultramáficas.



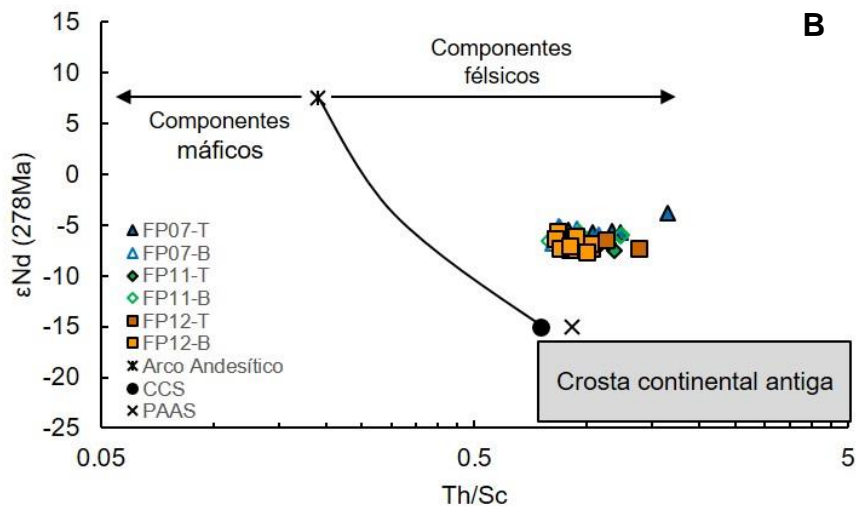


Figura 4.9: Diagrama binário mostrando a projeção (A – página anterior) das razões Th/Sc vs Nb/Sc e (B) do parâmetro $\epsilon Nd(278Ma)$ vs a razão Th/Sc para folhelhos da Fm Irati nos subdomínios de São Mateus do Sul (FP07), Ponta Grossa (FP11) e Anhembi (FP12). Ambos os diagramas salientam o caráter relativamente homogêneo da composição da componente detrítica dos sedimentos sugerindo protólitos de natureza comum. Composições médias do basalto, andesito e granito retiradas de (Condie 1993). CCS: Crosta Continental Superior (Rudnick & Gao 2014); PAAS: Post Archean Average Shale (Taylor & McLennan 1985). Figura B adaptada de (McLennan et al. 1993)

Com relação às duas possibilidades de formação autigênica de saponita, por precipitação em ambiente evaporítico ou geração por influência de fluido hidrotermal, os dados obtidos neste trabalho favorecem claramente a segunda possibilidade. A figura 4.18 representa a projeção dos folhelhos estudados no sistema $5*Al_2O_3 - SiO_2 - 2*MgO$ revelando a tendência de enriquecimento progressivo em MgO e SiO_2 dos folhelhos do subdomínio de Anhembi relativamente aos folhelhos dos restantes subdomínios, os quais se posicionam numa linha paralela ao eixo $5*Al_2O_3 - SiO_2$, desviando-se de composições típicas da Crosta Continental Superior no sentido de um ligeiro enriquecimento em SiO_2 , muito possivelmente traduzindo o efeito de diluição da componente aluminossilicatada por quartzo detrítico. As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura nas amostras do subdomínio de Anhembi permitem colocar em evidência dois aspectos particularmente importantes:

- i) Presença de lentes de sílica autigênica marcando os planos de laminação dos folhelhos FP-12-T, com evidências de crescimento sobre a matriz argilosa e depois de cristais de pirita, cuja reduzida dimensão ($< 5\mu m$) sugere origem singenética (Wignall and Myers (1988)] (Figs. 4.19A e C);
- ii) Evidências para a formação de saponita a partir de dolomita nos folhelhos FP-12-B (Fig. 4.20C e D).

Estas informações sugerem que o enriquecimento em sílica e magnésio dos folhelhos é posterior à sua deposição, não sendo compatível com formação de saponita a partir de precipitação direta de solução aquosa em ambiente evaporítico.

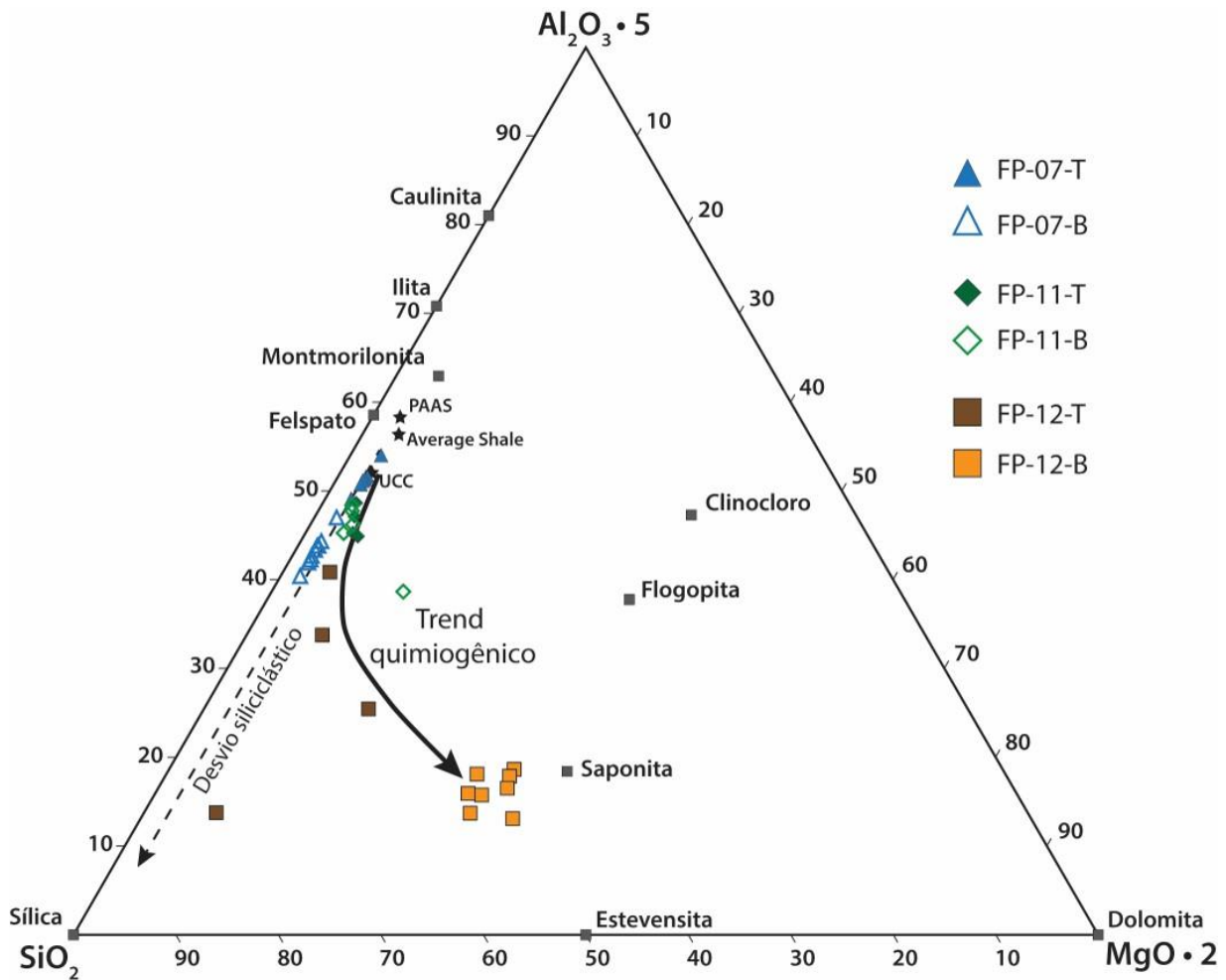


Figura 4.10: Projeção das amostras estudadas no sistema $5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 2 \cdot \text{MgO}$ evidenciando o trend de enriquecimento em MgO e SiO₂ dos folhelhos da Fm Irati no subdomínio de Anhembi (FP-12), os quais são mais expressivos nos folhelhos da base da unidade (FP-12-B). Composições das fases minerais presentes no diagrama retiradas de (Anthony 1990)

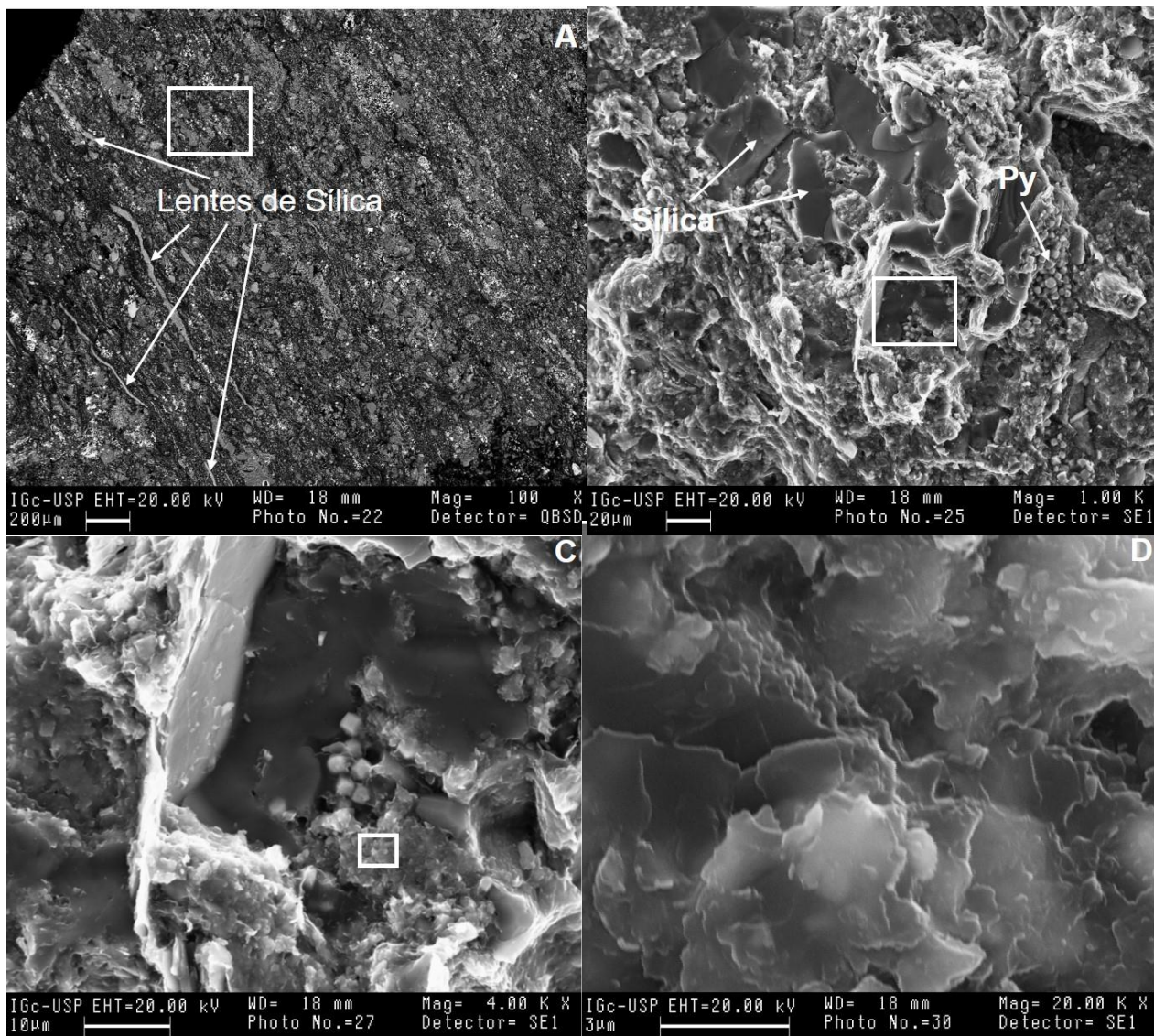


Figura 4.11: (A) - Imagem com sinal de elétrons retroespalhados (BSE - *back-scattered image*) mostrando a laminação do folhelho e lentes de sílica alinhadas com essa estrutura nos folhelhos de topo do Mb Assistência no subdomínio de ANH; (B) - Imagem de elétrons retroespalhados (SEI) mostrando sílica autigênica associada a pirita (Py). (C) - Imagem de SEI mostrando crescimento de sílica sobre a matriz argilosa (aqui interpretada como detrítica) e cristais de pirita, sugerindo que a precipitação de sílica é posterior à da pirita. (D) - Detalhe (imagem SEI) das placas de argila da matriz. Note-se o arredondamento dessas placas, o que sugere origem detrítica. Caixas marcam posição das imagens seguintes.

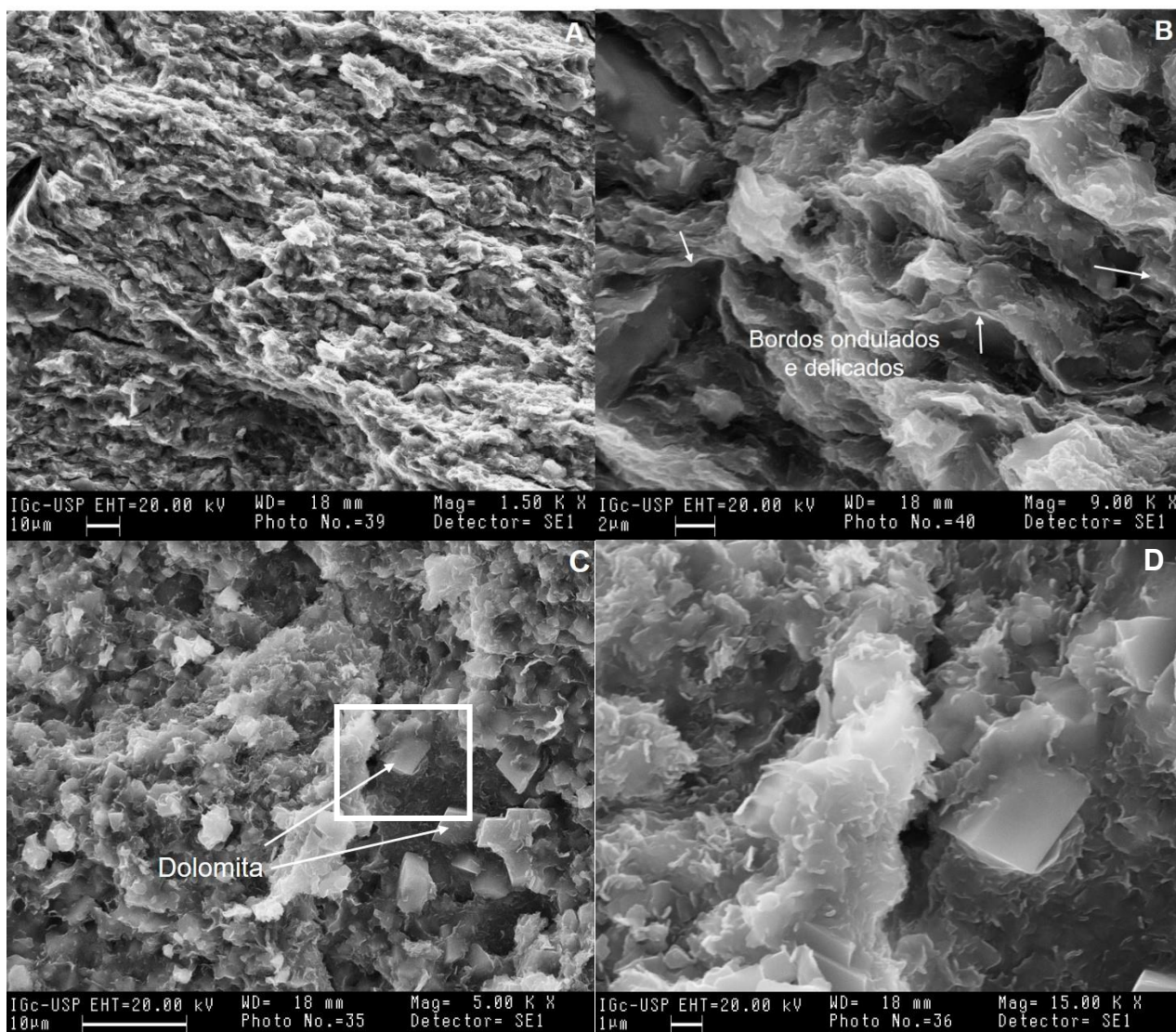


Figura 4.12: (A) - Imagem SEI mostrando a orientação da matriz argilosa do folhelho da base do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio de Anhembi (FP12-B). (B) - Detalhe das placas de argila que formam a matriz do folhelho. Atente-se aos bordos ondulados e delicados sugerindo origem autigênica uma vez que estes pormenores seriam facilmente destruídos durante o transporte. (C) – Imagem geral da saponita e cristais de dolomita, ambos com granulação fina. Caixa marca posição da imagem seguinte. (D) - Detalhe da saponita crescendo sobre cristal de dolomita, mostrando que a argila teve crescimento posterior ao carbonato.

Os dados de litgeoquímica reforçam a proposta de uma origem hidrotermal para os enriquecimentos em magnésio e silício verificados nos folhelhos do Mb Assistência no subdomínio de ANH. O sistema Rb-Sr encontra-se fortemente perturbado nestes folhelhos, apresentando razões entre estes elementos muito mais baixas do que as observadas nos folhelhos dos restantes subdomínios da bacia e valores iniciais de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevados (Figs. 4.4; tabela 4.5). Esta perturbação apresenta correlação com o aumento da razão Mg/K (Fig. 4.21A) e com os incrementos em Si (Fig. 4.21B) e U nestes folhelhos, apontando para a existência de uma relação genética entre o processo de formação de saponita nos folhelhos FP12-B (base da unidade) e do enriquecimento em

Mg e Si nos folhelhos FP12-T (topo da unidade), a rehomogeneização parcial do sistema Rb-Sr e o enriquecimento autigênico em urânio (Fig. 4.21C).

Alguns aspectos particulares que resultam da análise dos dados consistem na verificação de que: i) a saponita ocorre apenas nos folhelhos basais, ii) os enriquecimentos em Si, Mg, Na, U, V e Sr (Figs. 4.15 e 4.16) são sempre mais expressivos nestes do que nos folhelhos do topo da unidade e iii) nos folhelhos de base não se observa sílica livre, encontrando-se esta limitada aos folhelhos do topo da unidade, sob a forma de lentes subparalelas aos planos de laminação. Estas diferenças poderão decorrer do efeito conjunto entre disparidades ao nível da composição mineralógica inicial dos folhelhos, da composição inicial do fluido (marinho) e da evolução do seu quimismo durante o percurso pela sequência sedimentar/embasamento. A presença de porções dolomíticas nos folhelhos basais poderá ter fornecido o excesso de Mg necessário para a precipitação de saponita, a partir de um fluido constituído por água do mar (contendo abundante U, Sr e V) modificada e enriquecida em silício por lixiviação as unidades sedimentares subjacentes à Fm Irati e/ou o embasamento. Note-se que os folhelhos do topo da unidade também evidenciam enriquecimento em Mg e Si, mas muito menos pronunciados, o que permite colocar a hipótese de a presença de dolomita ter promovido uma maior disponibilidade de Mg nos folhelhos basais, permitindo o desenvolvimento de gradientes químicos locais, o que é corroborado pela observação de crescimento de saponita a partir de dolomita (Fig. 4.20D), sendo que a precipitação desta fase mineral provocaria uma diminuição substancial da concentração de silício no fluido. Assim, nos folhelhos do topo da unidade o enriquecimento nestes elementos teria sido limitado pela concentração disponível no fluido após a precipitação de saponita nos folhelhos basais da unidade e/ou pela concentração inicial destes elementos no fluido, assumindo a possibilidade de interação com tal fluido sem que este tenha percolado previamente os folhelhos basais. O maior incremento em U e Sr dos folhelhos basais poderá ter explicação idêntica, estando diretamente relacionado com a precipitação da saponita, a qual poderia incorporar Sr e

promover a adsorção de U, diminuindo a concentração destes elementos no fluido antes de este atingir os folhelhos a topo da sequência.

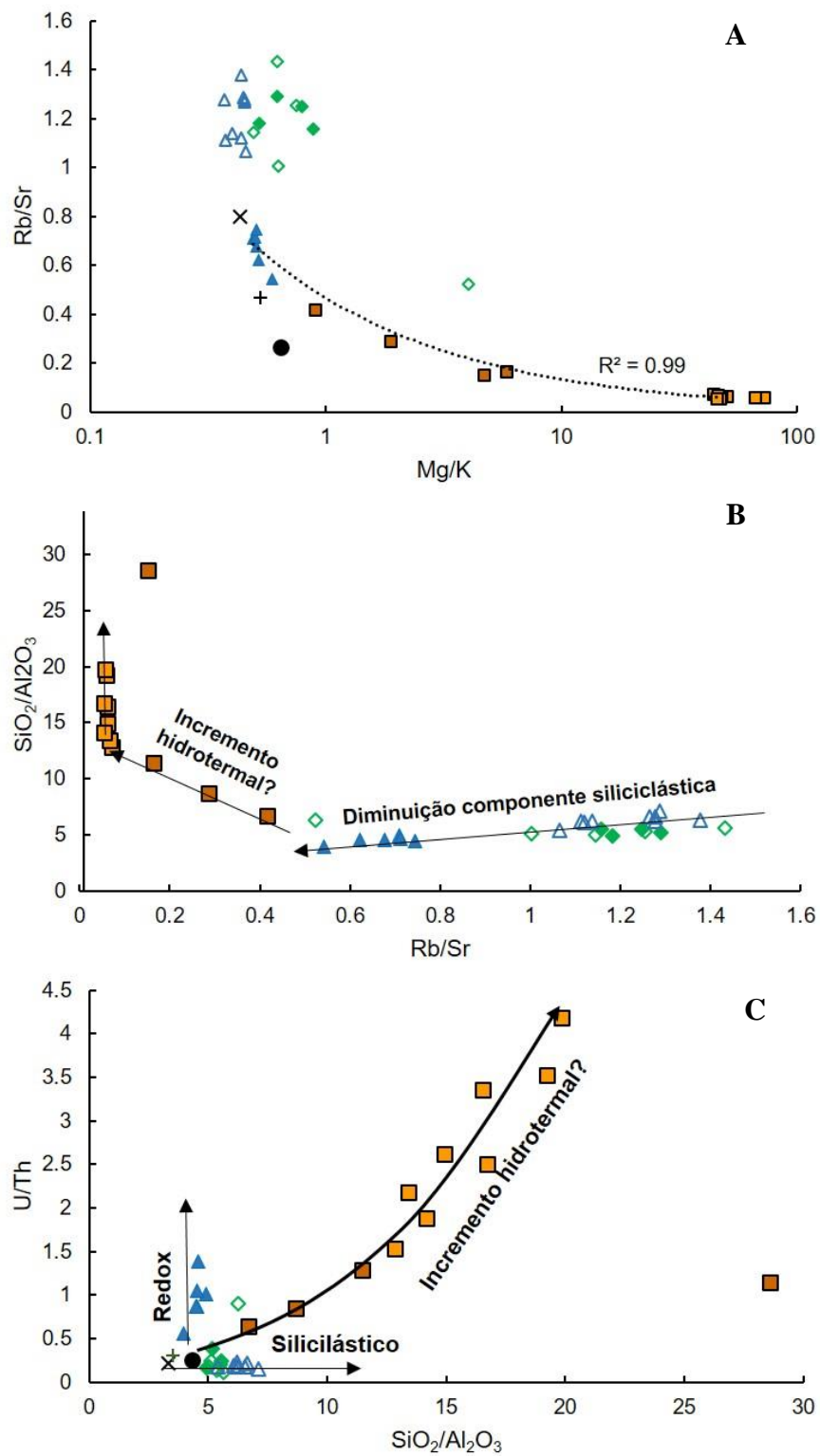


Figura 4.13: Diagramas binários de concentrações normalizadas colocando em evidência a relação existente entre a diminuição da razão Rb/Sr e o enriquecimento em Mg (A) e SiO_2 (B), bem como entre este último e o enriquecimento autígeno em U (C). Legenda: ver figura 4.14.

Estas evidências são compatíveis com a atividade hidrotermal proposta por Yamamoto et al. (2005) para a gênese dos geiseritos de Anhembi e/ou com o sistema exalativo-hidrotermal difuso sugerido por Mateus et al. (2014), nos quais água do mar modificada pela interação com as unidades sedimentares subjacentes à Fm Irati e/ou do embasamento teria promovido as transformações mineralógicas e geoquímicas supramencionadas; a estas, associar-se-ia a lixiviação de Pb com composição isotópica compatível com a registada pelos folhelhos, a qual seria transferida para o óleo aquando da sua geração, de idade Permo-Triássica, em função da compatibilidade das composições isotópicas de Pb entre os óleos e os folhelhos para esta idade, promovida pelo gradiente térmico acima do normal associado ao sistema hidrotermal supramencionado.

4.1.2.1. Isótopos de Re-Os

A figura 4.22 representa a projeção dos resultados obtidos para os óleos extraídos dos calcários da Fm Irati e dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia, assim como para as rochas geradoras da Fm Irati, no digrama isocrônico $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Como se pode verificar não se observa a existência de nenhum alinhamento que se possa traduzir numa idade com significado geológico.

A rocha geradora apresenta razão inicial de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.43 ± 0.06 . Em virtude do caráter organófilo do Os, a composição inicial da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dos sedimentos ricos em matéria orgânica reflete a razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do meio aquoso à idade de deposição (e.g. Cohen et al. 1999; Ravizza, Turekian, and Hay 1991). Esta composição reflete o balanço entre a entrada de Os radiogênico (~ 1.4) proveniente da meteorização da crosta continental nas áreas emersas adjacentes à bacia e transportado essencialmente por escoamento fluvial, com menores contributos de natureza eólica, e de Os não-radiogênico (~ 0.12) derivado de poeira cósmica e da alteração hidrotermal da crosta oceânica (e.g. Peucker-Ehrenbrink and Ravizza 2012). O valor obtido de 1.43 ± 0.06 é em tudo idêntico aos valores entre 1.41 ± 0.06 e 1.54 ± 0.03 reportados por Cumming et al. (2012) para os folhelhos lacustres Eocênicos de três unidades da bacia de Green River (Estados Unidos da América), depositados em ambiente sujeito a fortes variações de salinidade, ora hipersalinas ora de água doce, e semelhante aos valores de até 1.3 reportados por Poirier and Hillaire-Marcel (2011) para os sedimentos depositados durante

a “fase lacustre” do Oceano Ártico, antes da sua conexão plena com o Oceano Atlântico Norte. Assumindo que os folhelhos analisados são representativos do Mb Assistência da Fm Irati no subdomínio da bacia a nordeste do Arco de Ponta Grossa, o valor de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial obtido, idêntico ao valor médio da crosta continental superior, indica que o Os presente na água deste subdomínio da bacia era dominado (quase) exclusivamente por Os radiogênico, de origem continental, sugerindo que, pelo menos no subdomínio a norte do APG a bacia estava sujeita a fortes condições de restrição que impediam a entrada no sistema de contributos significativos de Os de proveniência marinha.

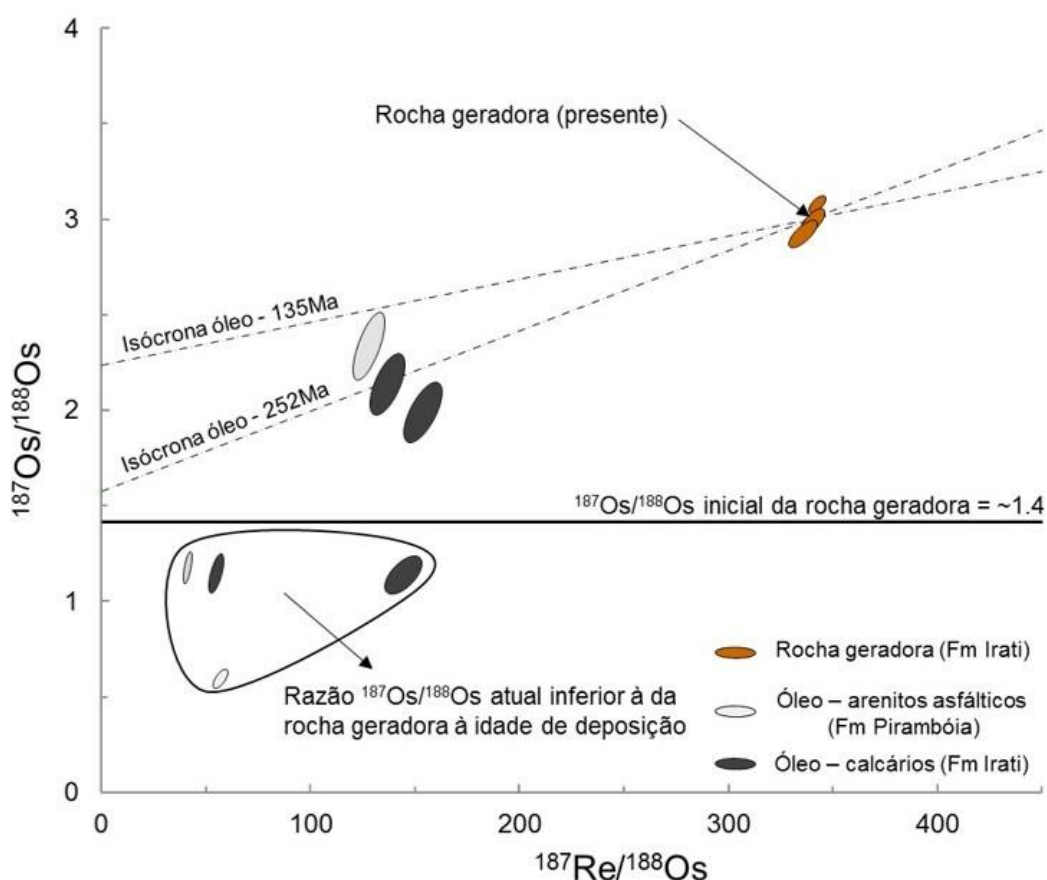


Figura 4.14: Diagrama isocrônico $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ para as amostras de folhelho da Fm Irati, óleos extraídos de calcários da mesma formação e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia.

Diversos estudos demonstraram que durante o processo de geração de óleo a composição isotópica de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da rocha geradora é transferida para o óleo, pelo que quando se procede à regressão das composições $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ para a idade de geração os óleos e a rocha geradora apresentam a mesma composição isotópica de Os, tornando os isótopos de Os uma ferramenta muito importante para efeitos de correlação óleo – rocha geradora (Selby and Creaser 2005; Selby et al. 2007; Finlay et al. 2011; 2012; Rooney et al. 2012; Cumming et al. 2014). A este respeito, o primeiro fato marcante que resulta da

análise da figura 4.22 é o de que dois dos óleos extraídos dos arenitos da Fm Pirambóia (BFT-1 e BTN-1) e dois extraídos dos calcários da Fm Irati (JV-2 e FER-2) apresentam composições atuais menores do que a razão inicial obtida para os folhelhos negros, enquanto os restantes três se posicionam acima desta linha, mas não apresentando qualquer alinhamento que possa denunciar uma idade. Para efeitos de comparação foram traçadas duas linhas correspondentes às isócronas para as idades de geração citadas na literatura (135 Ma, associada ao magmatismo Serra Geral, e 252Ma, associada à maturação na transição Permo-Triássico) tendo por base a composição inicial de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dos folhelhos para essas mesmas idades. Como se pode observar, estas amostras apresentam razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ que são sempre menos radiogênicas do que os esperados para a idade de geração de 135 Ma e apenas uma delas se aproxima da linha de referência de geração na idade de 252 Ma. Dando como adquirida a proposta de que a Fm Irati é a unidade geradora destes óleos, os dados indicam que o sistema Re-Os foi perturbado, de forma significativamente mais pronunciada nas amostras que apresentam mais baixa razão atual de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. A projeção das composições atuais de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ contra a concentração do isótopo estável ^{192}Os , por forma a descontar a quantidade de ósmio radiogênico presente nos óleos resultante do decaimento contínuo a partir do ^{187}Re , parecem mostrar um trend geral de diminuição da razão isotópica $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ com o aumento da concentração de ^{192}Os sugerindo que a composição destes óleos foi modificada por incorporação de Os não-radiogênico, processo este que ocorreu de forma muito heterogênea uma vez que se observam razões isotópicas muito distintas mesmo para óleos de uma mesma localização (e.g. óleos da pedreira João Vieira e óleos da Fazenda Betumita). A contaminação por Os não-radiogênico, de origem mantélica, foi proposta por Finlay et al. (2010) para explicar a composição isotópica anormalmente baixa verificada em óleos de campos petrolíferos do Mar do Norte (Reino Unido) que se situam mais próximos a falhas que limitam as bacias, por oposição àqueles recuperados em bacias mais afastadas destas, os quais apresentam razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ compatíveis com a razão inicial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da rocha geradora.

Tendo em conta o contexto geológico da Bacia do Paraná e descontando a possibilidade de existirem sob a camada de sedimentos da bacia importantes volumes de rochas de natureza máfica e/ou ultramáfica, os dois únicos elementos geológicos que apresentam composição de Os não-radiogênico compatível com a contaminação sugerida

pela figura 4.23 são os basaltos da Fm Serra Geral (Rocha-Júnior et al. 2012) e as rochas alcalinas do Cretáceo Superior (Carlson et al. 1996; Araujo et al. 2001).

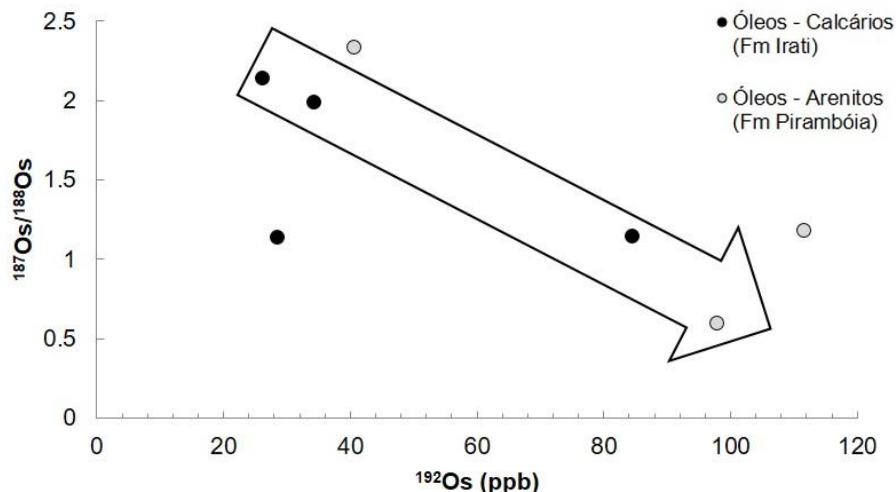


Figura 4.15: Diagrama $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (atual) vs ^{192}Os para as amostras de óleo extraídos de calcários da Fm Irati e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia.

A análise da figura 4.24 parece apontar as rochas alcalinas de idade Cretácea como fonte do ósmio não-radiogênico que contaminou as amostras de óleo tanto da Fm Irati como da Fm Pirambóia, muito embora não se possa excluir a possibilidade de tal contaminação provir ou ter contribuído da Fm Serra Geral.

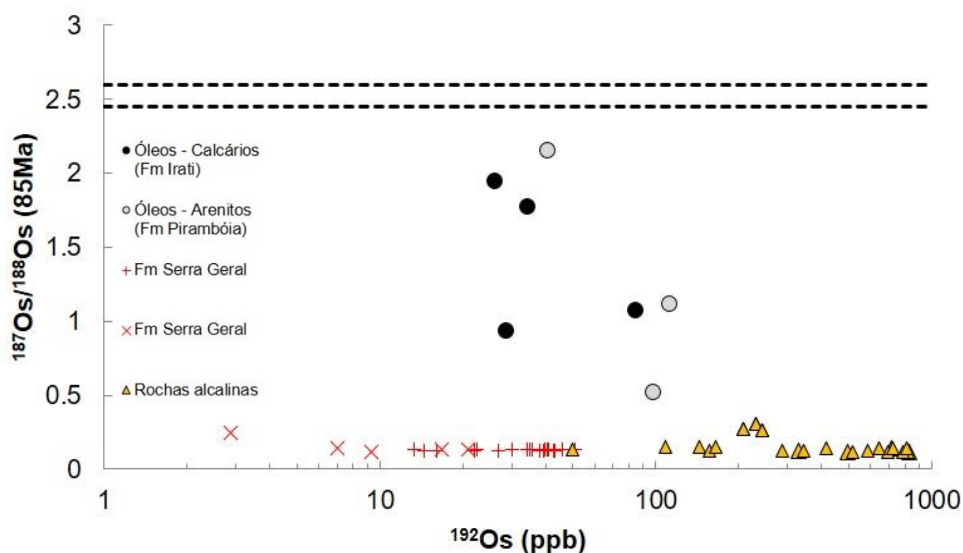


Figura 4.16: Diagrama $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (85 Ma) vs ^{192}Os para as amostras de óleo extraídos de calcários da Fm Irati e óleos extraídos dos arenitos asfálticos da Fm Pirambóia, comparando com amostras de diabásio da Fm Serra Geral (Rocha-Júnior et al., 2012; Prof. Ciro Correia - dados não publicados) e rochas alcalinas do Cretáceo Superior (Carlson et al. 1996; Araujo et al. 2001). As linhas a tracejado marcam, a título de referência, a composição $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ das rochas geradoras há 85Ma.

Muito embora no caso dos óleos da Fm Pirambóia se possa advogar lixiviação direta do Os pouco radiogênico pelo óleo durante a migração ao longo de diques de diabásio até à rocha reservatório, segundo o modelo de migração proposto por Thomaz Filho (1982), tal não é uma possibilidade viável para explicar a assinatura pouco radiogênica dos óleos hospedados nos níveis calcários da Fm Irati, os quais terão sofrido processos de migração muito curta a partir dos níveis de folhelho imediatamente subjacentes. Neste caso, é forçoso invocar a interação destes óleos com fluidos caracterizado por Os não-radiogênico. Tais fluidos poderiam corresponder a soluções intrabaciais portadoras de Os radiogênico ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ entre 0.96 e 2.79) e em baixas concentrações ($[\text{Os}] \approx 0.070$ ppt, variando de 0.017 a 0.192 ppt; Paul et al. 2010), cujas razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ teriam sido modificadas e suas concentrações em Os incrementadas por interação com os diques e soleiras de diabásio, aquando da instalação da Fm Serra Geral, ou em fase mais tardia, no Cretáceo Superior, à época de instalação dos complexos alcalinos. Destes dados resultam duas implicações maiores: i) admitindo a possibilidade de o óleo já se encontrar presente nos folhelhos ou nos calcários da Fm Irati à época de instalação da Fm Serra Geral, o mesmo terá sido contaminado pela circulação de tais fluidos, tendo possivelmente sido promovidas condições para a redistribuição de hidrocarbonetos na bacia; ii) assumindo que a maturação da matéria orgânica dos folhelhos negros da Fm Irati esteve associada ao magmatismo Serra Geral, o processo de geração de óleo não pode ter estado exclusivamente vinculado ao incremento do gradiente térmico, porquanto nesse caso as razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do óleo à idade de geração (135 Ma) teriam forçosamente que refletir a composição isotópica da rocha-geradora, o que sugere que o processo de migração destes fluidos portadores de Os não-radiogênico constituiu parte integrante do processo de geração-migração do óleo. Esta última hipótese parece concordar com os dados apresentados por Sant'Anna et al. (2006), os quais identificaram a existência de um evento de circulação de fluidos hidrotermais à escala bacinal associado ao magmatismo Serra Geral. Relativamente ao papel dos complexos alcalinos, tendo em consideração que as suas taxas de arrefecimento são muito mais lentas do que as de soleiras e diques de diabásio, a sua instalação poderia mostrar-se mais favorável ao estabelecimento de células convectivas na bacia, permitindo uma mais eficaz interação dos fluidos intrabaciais com estas rochas, as quais apresentam elevadíssima concentração de Os (valor mediano de ~ 1200 ppt; Carlson et al. 1996; Araujo et al. 2001) e muito baixa razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (≈ 0.12). A principal questão neste caso prende-se com a ausência de complexos alcalinos identificados em regiões próximas às ocorrências dos

óleos, uma vez que estes afloram predominantemente ao longo das zonas de fraqueza que bordejam a bacia (a centenas de km de distância); todavia, a hipótese de fluidos associados à instalação destes complexos serem responsáveis pelos desvios no sentido de composições de Os pouco radiogénicas verificadas nos óleos analisados não deve ser liminarmente excluída, visto que Zalán et al. (1990) referem a existência de fortes anomalias aeromagnéticas de forma circular no seio da bacia, as quais denunciam a sua provável presença em subsuperfície.

4.2. Proveniência e condições paleo-redox de níveis ricos em matéria orgânica do Jurássico Inferior e Superior da Bacia Lusitânica: inferências de geoquímica multi-elementar

Os fatores responsáveis pelos enriquecimentos em matéria orgânica em sedimentos têm sido objeto de longo debate na literatura e dois modelos antagônicos são usualmente citados: i) o “modelo de preservação” (e.g. Demaison and Moore 1980) e ii) o modelo de produtividade (e.g. Pedersen and Calvert 1990). O modelo de preservação defende que a estratificação permanente da coluna de água e consequente desenvolvimento de condições deficitárias em oxigênio promovem a preservação de matéria orgânica, mesmo em condições de produtividade normal. Neste caso a acumulação de matéria orgânica é vista como consequência do estabelecimento de condições de baixa oxigenação. Pelo contrário, o “modelo de produtividade” privilegia a ideia de que o enriquecimento em matéria orgânica nos sedimentos decorre de períodos de aumento produtividade primária nas águas superficiais, sendo o desenvolvimento de condições de baixa oxigenação na coluna de água vistas como uma consequência do incremento da demanda de oxigênio decorrente da maior quantidade de matéria orgânica (*post-mortem*) sendo degradada por oxidação durante o trânsito na coluna de água. Todavia, diversos autores defendem que o processo de acumulação de matéria orgânica em sedimentos é substancialmente mais complexo do que aquele proposto por estes dois modelos, resultando da interação contínua entre uma multitude de mecanismos tais como: condições de oxigenação da coluna de água e dos sedimentos, taxa de produtividade primária, taxa de sedimentação, granulometria dos sedimentos, alterações do nível de base, entre outros (e.g. (Tyson & Pearson 1991; Arthur & Sageman 1994; Wignall 1991; Arthur & Dean 1998; Werne et al. 2002; Arthur & Sageman 2004; Meyers 2006; Negri et al. 2009)).

A composição geoquímica multi-elementar de rochas sedimentares finas, nomeadamente daqueles ricos em matéria orgânica, é o produto da mistura em proporções variáveis de componentes derivados de três fontes distintas: detrítica, biogênica e hidrógena. Os componentes de natureza detrítica consistem predominantemente de materiais terrígenos e espécies dissolvidas (e.g. Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- e HCO_3^-) resultantes dos processos intempéricos a que estão sujeitos os terrenos que bordejam a bacia sedimentar e que são transportados para a mesma por via fluvial e/ou eólica; componentes

adicionais compreendem material piroclástico decorrente de atividade vulcânica contemporânea à deposição dos sedimentos e partículas de origem cosmogênica, sendo esta última exígua na generalidade dos sedimentos depositados ao longo do tempo geológico. A fração biogênica é constituída por matéria orgânica de origem continental e/ou marinha, assim como restos esqueléticos associados (constituídos por carbonato de cálcio, sílica opalina ou fosfato), enquanto a fração hidrógena é composta por fases minerais precipitadas diretamente na coluna de água ou abaixo do interface sedimento-água (e.g. óxidos e hidróxidos, sulfetos e carbonatos) e elementos adsorvidos a partículas em trânsito na coluna de água ou já depositadas no sedimento (matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e/ou argilo-minerais) (Calvert & Pedersen 1993, 2007; Piper 1994; Brumsack 2006; Tribovillard et al. 2006; Sageman et al. 2014). Dado que cada uma destas fontes contribui com um específico conjunto de elementos maiores, menores e traço para os sedimentos, a geoquímica inorgânica vem sendo aplicada com sucesso em estudos de proveniência (e.g. McLennan et al. 1993; Cullers 1994a, 1994b, 2002; Fralick and Kronberg 1997) e de condições paleo-deposicionais (e.g. Berner and Raiswell 1983; Raiswell and Berner 1985; Brumsack 1986, 1989, 2006; Calvert and Pedersen 1993; Algeo and Maynard 2004; Algeo and Tribovillard 2009), porquanto a sua composição refletirá: i) a composição média dos terrenos que constituíram fonte de sedimentos e controlaram a concentração em elementos de natureza detrítica; ii) o conteúdo e tipo de matéria orgânica, que condicionaram a concentração em elementos de origem biogênica associados aos tecidos orgânicos e restos esqueléticos; e iii) às condições de paleo-redox da coluna de água e abaixo do interface água-sedimento que controlaram os processos de adsorção de elementos químicos a partículas diversas [e.g. MO, argilo-minerais, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn] e a precipitação de fases minerais autigênicas [e.g. óxidos e hidróxidos e sulfetos] e, por conseguinte, a concentração em elementos de natureza hidrogena (e.g. Calvert and Pedersen 1993, 2007; Piper 1994; Brumsack 2006; Tribovillard et al. 2006; Sageman et al. 2014).

Os estudos de proveniência têm como premissa a imobilidade de determinados elementos químicos (e.g. Al, Ti, Th, Nb, Cr, Sc, Zr e Elementos de Terras Raras (REE)) durante o intemperismo, transporte e processos pós-deposicionais (e.g. diagênese, metamorfismo, hidrotermalismo); em função do seu caráter imóvel estes elementos são transferidos para os sedimentos proporcionalmente à sua abundância nas rochas fontes, apresentando razões inter-elementares que se mantêm inalteradas durante processos de

ganho ou perda de massa resultantes, respectivamente, da adição ou depleção em elementos móveis (e.g. Ca, Si, Na, K, Rb, Sr). Durante os processos de diferenciação magmática elementos de comportamento geoquímico incompatível (e.g. La, Nb, Th, Zr) ficam enriquecidos em magmas de natureza félsica, enquanto elementos de comportamento mais compatível (e.g. Co, Cr, Sc, Ti) atingem concentrações mais elevadas em magmas menos evoluídos (máficos). Em função deste comportamento diferencial, as rochas quartzo-feldspáticas apresentam razões Th/Sc, Th/Co, La/Sc, La/Co, Nb/Sc mais elevadas do que rochas ferro-magnesianas, enquanto razões como Ti/Th, Ti/Nb, Ti/Zr são tipicamente mais elevadas em rochas de natureza ferro-magnesianas em função do comportamento altamente compatível do Ti em relação ao Th, Nb e Zr. Se num determinado sedimento ou rocha sedimentar estes elementos tiverem apresentado comportamento geoquímico imóvel durante os processos de intemperismo, transporte e pós-deposicionais (como diagênese e/ou atividade hidrotermal) e não tiverem sofrido fracionamento hidrodinâmico, as razões entre elementos de comportamento geoquímico contrastante (i.e. incompatível versus compatível) deverão refletir a média ponderada dessas mesmas razões nos terrenos que contribuíram com material terrígeno para a bacia sedimentar (e.g. Taylor and McLennan 1985; McLennan et al. 1990; 1993; Cullers 1994a; Cullers 1994b; Cullers 1995; Cullers 2000; Fralick and Kronberg 1997). Esta abordagem não deve, todavia, ser aplicada de forma acrítica devendo o caráter imóvel dos elementos ser previamente testado, por forma a determinar aqueles passíveis de utilização. Quando projetados em diagramas binários, elementos de caráter imóvel e comportamento hidrodinâmico equivalente apresentam correlação positiva e projetam-se ao longo de retas que contêm a origem do referencial, sendo que diferentes declives destas retas refletem protólitos distintos, enquanto o posicionamento das amostras ao longo das mesmas traduz efeitos de diluição ou enriquecimento relativos relacionados, respectivamente, ao maior ou menor conteúdo em componentes de natureza autigênica (e.g. carbonatos, sílica, matéria orgânica) (e.g. Fralick and Kronberg 1997).

Rochas sedimentares e sedimentos atuais ricos em matéria orgânica apresentam frequentemente importantes enriquecimentos em determinados elementos acima da sua contribuição detrítica, nomeadamente Fe, Mn, Mo, U, V, Co, Cd, Cu, Ni e Zn. (e.g. Brumsack 1980; 1986; 1989; 2006; Calvert and Pedersen 1993; Piper and Dean 2002; Algeo and Maynard 2004; Rimmer 2004; Tribovillard et al. 2006). Alguns destes elementos são biolimitantes (Cd, Cu, Zn e Ni), exibindo uma distribuição na coluna de

água muito semelhante à dos nutrientes maiores (NO_3^- , HPO_4^{2-} e H_4SiO_4^-), com empobrecimento na zona fótica em função da sua remoção durante o desenvolvimento de organismos plânctônicos e enriquecimento gradual em profundidade como resultado da remineralização da matéria orgânica em transito na coluna de água após a morte destes organismos. A sua acumulação nos sedimentos acontecerá quando as condições de deposição favorecerem: i) a preservação da matéria orgânica em que se encontram incorporados ou ii) a sua precipitação sob a forma de sulfetos (implicando necessariamente a presença de H_2S no sistema), dado o seu comportamento calcófilo, no seguimento da sua liberação para a coluna de água e/ou abaixo do interface água-sedimento durante a remineralização da matéria orgânica. Um outro conjunto de elementos (e.g. Mn, Fe, Co, Mo, U, V) não é significativamente envolvido em processos biologicamente mediados e a sua acumulação nos sedimentos é essencialmente controlada pelo estabelecimento de gradientes de potencial redox, uma vez que a sua solubilidade está fortemente dependente do processo de respiração prevalecente na coluna de água ou abaixo do interface água-sedimento (i.e. respiração aeróbica, redução do nitrato, manganês, ferro ou sulfato e metanogênese). Pelos motivos apresentados, o grau de enriquecimento e a relação entre estes elementos deverá refletir as condições de produtividade primária e potencial redox aquando da deposição dos sedimentos, tornando-os particularmente úteis para a reconstrução das condições paleo-deposicionais (e.g. Brumsack 1986, 1989; 2006; Calvert and Pedersen 1993, 2007; Piper 1994; Piper and Dean 2002; Algeo and Maynard 2004; Böning et al. 2004; Borchers et al. 2005; Algeo and Lyons 2006; Tribovillard et al. 2006; Algeo and Tribovillard 2009; Tribovillard et al. 2012; Calvert et al. 2015).

4.2.1: Modo de apresentação dos dados

As concentrações elementares em elementos maiores, menores e traço foram normalizadas ao alumínio (Al) por forma a minimizar/remover os efeitos de diluição provocados pelo conteúdo variável em carbonato apresentado pelas amostras em estudo. Apesar de esta prática poder comportar algumas desvantagens (van der Weijden 2002; Tribovillard et al. 2006), a normalização ao Al é amplamente utilizada na literatura, assumindo-se que a sua concentração se encontra limitada às fases aluminossilicatadas sendo, portanto, dominada pela componente detrítica do sedimento, e que apresenta

comportamento tendencialmente imóvel durante os processos pós-deposicionais. Adicionalmente, tratando-se de um elemento maior, a sua concentração não está tão sujeita a heterogeneidades naturais nem a possíveis erros analíticos na determinação da sua concentração (e.g. Calvert and Pederson 1993; Brumsack 2006; Tribouvillard et al. 2006). Neste trabalho o comportamento imóvel do Al, bem como de outros elementos, tais como o Ti, Th, Sc, foram previamente validados por intermédio de diagramas binários envolvendo as suas concentrações elementares ou razões inter-elementos, tornando-se claro que as amostras analisadas se projetam ao longo de linhas que contêm a origem do referencial ou formam grupos bem definidos de afinidade composicional específica (i.e. apresentam razões entre elementos imóveis relativamente invariantes), respectivamente. O grau de enriquecimento/depleção em elementos maiores e traço foi investigada através do cálculo de fatores de enriquecimento (EF) utilizando a equação $X_{EF} = [(X/Al)_{amostra} / (X/Al)_{Average\ Shale}]$, em que X e Al representam a concentração (% ou ppm) do elemento X e do alumínio; as amostras foram normalizadas à composição do Average Shale (AS; Wedepohl, 1971, 1991). Valores de EF superiores a 1 refletem enriquecimento do elemento em questão relativamente à sua contribuição detrítica, aqui representada pela composição do Average Shale, enquanto valores menores do que 1 indicam depleção. Os elementos de terras raras (ETR) foram normalizados à composição do Post-Archean Average Shale (PAAS; Taylor and McLennan 1985). Foram calculadas razões La_N/Sm_N , Gd_N/Yb_N and La_N/Yb_N como medida do enriquecimento de ETR médias (MREE: Sm a Tb) relativamente aos ETR leves (LREE: La a Nd) e pesados (HREE: Dy a Lu) e de LREE em relação aos HREE. As anomalias de cério (Ce/Ce^*), európio (Eu/Eu^*) e praseodímio (Pr/Pr^* ; medida do enriquecimento em La; Bau and Dulski 1996) foram calculadas como: $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$, $Eu/Eu^* = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$ and $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$. N refere-se à normalização ao PAAS.

4.2.2: Resultados

Os resultados de concentração elementar, concentração normalizada ao Al e fatores de enriquecimentos relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971; 1991) em COT, S, elementos maiores, menores, traço e terras raras são apresentados nas tabelas 4.10 a 4.16.

4.2.2.1: Carbono Orgânico Total e Enxofre Total

Os folhelhos negros das formações Água de Madeiros e Vale das Fontes (Fm AM e Fm VF, respectivamente) apresentam significativa amplitude de variação nas concentrações de COT e S. Os exemplares da Fm Água de Madeiros (ref. AM_SPM) em São Pedro de Moel exibem valores de COT e S entre 1.09 e 15.42% (mediana = 6.95%) e entre 0.26 e 2.10% (mediana = 1.18%), respectivamente. O calcário bioclástico e a marga laminada cinzento-escuro da seção mais proximal de Peniche (ref. AM_P) exibem, respectivamente, valores de COT de 0.42 e 2.77% e de S de 0.04 e 0.70%. Os folhelhos negros da VF Vale das Fontes (VF Fm) apresentam valores medianos de COT e S de 8.84% (6.47 a 15.90%) e 1.44% (0.282 a 11.20%). Os valores extremos de 11.3 e 6.28% registrados pelas amostras VF_P2 e VF_SP1 correspondem a níveis de folhelho negro rico em pirita coletados na base do Mb MCNB da Fm VF nas seções de Peniche e São Pedro de Moel.

Os níveis ricos em matéria orgânica da Formação de Cabaços (Fm Cab) mostram grande amplitude de variação em COT e S quer em uma mesma seção como entre seções distintas. Os valores mais expressivos de COT (21.69%) e S (5.32%) são registrados na marga negra linhitosa da seção de Cabo Mondego (CM2). A marga cinzento-escuro da mesma seção apresenta valores de 2.15% de COT e 1.19% de S. Nas seções de Pedrógão e Vale de Ventos os valores de concentração em COT variam entre 1.06 e 4.68% e entre 4.14 e 5.10%, respectivamente; os valores de concentração em S são muito baixos, exibindo valor máximo de 0.30% em Vale de Ventos.

4.2.2.2: Elementos maiores

Numa primeira aproximação, a composição em elementos maiores de sedimentos depositados numa bacia sedimentar pode ser vista como o resultado da mistura em proporções variáveis de três componentes geoquímicos principais: Al_2O_3 (dominado exclusivamente pelos aluminossilicatos), SiO_2 (presente em aluminossilicatos e/ou sob a forma de quartzo detrítico e/ou sílica biogênica) e CaO (dominada pela presença de carbonatos) (Brumsack 1989). Com efeito, estes três componentes dominam a composição em elementos maiores das amostras estudadas. A sua projeção no diagrama ternário $Al_2O_3 \cdot 5 - SiO_2 - CaO \cdot 2$ (Fig. 4.25) (Brumsack 1989) evidencia o

enriquecimento em CaO das amostras estudadas relativamente à composição do Average Shale (Wedepohl 1971), como seria de esperar em sedimentos depositados num sistema de rampa carbonatada. O CaO apresenta um trend de correlação negativa com o SiO₂ e o Al₂O₃ (Figs. 4.25), materializado no diagrama ternário pelo afastamento dos pontos na direção do vértice CaO, refletindo o efeito de diluição induzido pelos carbonatos sobre a componente detrítica dos sedimentos. Neste diagrama as amostras do Jurássico Inferior (Formações Água de Madeiros e Vale das Fontes) projetam-se ao longo de uma linha de mistura muito bem definida entre o vértice dos carbonatos (CaO) e uma composição aluminossilicata (definida no eixo Al₂O₃ – SiO₂) mais rica em Al do que a dos padrões de referência para a componente detrítica (Average Shale, PAAS e Crosta Continental Superior); as amostras da Fm Cab projetam-se acima do trend definido pelas amostras do Jurássico Inferior, com a maior dispersão assinalando a possível existência de uma maior variabilidade da composição aluminossilicatada mas que será certamente mais rica em alumina do que a das amostras do Jurássico Inferior.

Os exemplares do Jurássico Inferior exibem excelente correlação linear positiva entre o Al₂O₃ e o SiO₂ ($r^2=0.96$) com a linha de correlação passando muito próximo à origem do referencial, indicando que a concentração em sílica é controlada exclusivamente pela componente detrítica dos sedimentos e que a mesma se encontra essencialmente incorporada na estrutura dos aluminossilicatos, com pouca ou nenhuma sílica livre sob a forma de quartzo; não obstante o maior grau de dispersão, as amostras do Jurássico Superior também esboçam correlação linear positiva todavia com razões SiO₂/Al₂O₃ substancialmente mais baixas (Fig. 4.26A).

As concentrações em K₂O mostram muito boa correção linear positiva com as do Al₂O₃ (Fig. 4.26B) e SiO₂, tanto para as unidades do Jurássico Inferior ($r^2=0.87$ e 0.84) como do Jurássico Superior ($r^2=0.88$ e 0.86), mas com valores para a razão K₂O/Al₂O₃ consideravelmente mais elevados no primeiro grupo do que no último. Os valores ligeiramente mais baixos de K₂O/Al₂O₃ da Fm VF, comparativamente com os da Fm AM, são largamente compensados por conteúdos mais elevados em Na₂O (com exceção da amostra VF_P5, o que poderá refletir efeitos de meteorização recente). Com efeito, apesar de modesta, os folhelhos da Fm VF apresentam uma correlação linear positiva ($r^2 = 0.71$) com o Al₂O₃ (Fig. 4.26C) e SiO₂ e valores de Na/Al relativamente constantes ($0.10 < Na/Al < 0.13$) e próximos aos valores do AS (0.13) e pelo PAAS (0.09), o que indica que os conteúdos em Na₂O das amostras desta formação são globalmente controlados pela

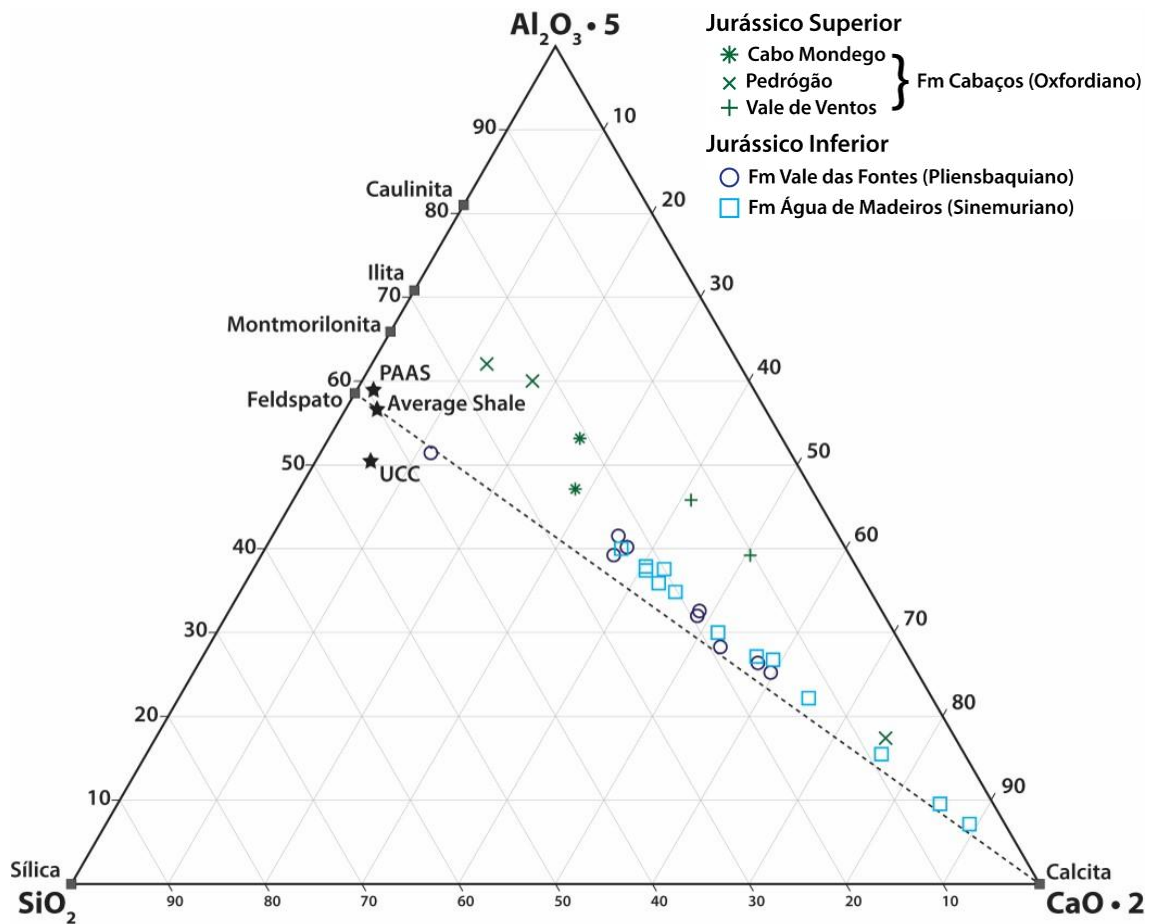


Figura 4.17: Diagrama ternário mostrando a proporção relativa dos componentes geoquímicos principais das amostras da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) no sistema $Al_2O_3 \cdot 5 - SiO_2 - CaO \cdot 2$. Composição do Average Shale (Wedepohl, 1971), Post-Archean Average Shale (PAAS; Taylor and McLennan 1985), Crosta Continental Superior (UCC; Rudnick and Gao 2014), feldspato, montmorilonita, illita e caulinita são apresentadas como referência.

componente aluminossilicada. Pelo contrário, o Na_2O exibe um comportamento distinto nas amostras da Fm AM, não mostrando qualquer correlação com elementos de natureza detrítica e exibindo valores de Na/Al fortemente variáveis ($0.3 < Na\ EF < 2.9$), denotando tanto empobrecimentos como enriquecimento relativamente ao AS (Fig. 4.26C). Os exemplares da Fm Cab estão claramente empobrecidos em sódio em relação ao AS ($0.01 < Na/Al < 0.08$; $0.1 < Na\ EF < 0.6$), com exceção do calcário margoso com fragmentos linhitosos (PED3) que se exibe enriquecimento neste elemento ($Na/Al = 0.38$; $EF = 2.9$).

O TiO_2 e o Al_2O_3 exibem excelente correlação positiva ($r^2=0.95$; se excluídas da regressão as amostras CM_PED1 e CM_PED2 que se projetam em direção a valores mais elevados de Al_2O_3 ou mais baixos de TiO_2), sugerindo que o titânio se encontra exclusivamente incorporado na estrutura cristalina dos aluminossilicatos ou, alternativamente, que as fases minerais que controlam a sua concentração apresentaram comportamento hidrodinâmico equivalente e derivam de uma fonte de sedimentos

constante ao longo do tempo (Ross and Bustin 2009). O afastamento verificado pelas amostras CM_PED1 e CM_PED2 poderá resultar de um maior conteúdo em argilas de natureza caulinítica, fonte de sedimentos com menor razão Ti/Al ou ambiente de deposição mais calmo, de menor hidrodinamismo e conseqüente menor capacidade de transporte de minerais pesados (e.g. rútilo, zircão) ou uma combinação destes fatores.

A projeção dos conteúdos em Fe_2O_3 contra os do SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 (Fig. 4.26E) e Zr revela um esboço de covariação positiva para a maioria das amostras estudadas, projetando-se próximo às linhas definidas pelos padrões de referência para a componente detrítica [Average Shale (AS; Wedepohl, 1971); PAAS (Taylor & McLennan 1985) e Crosta Continental Superior (UCC; Rudnick and Gao 2014)], sugerindo que o conteúdo em ferro das amostras é em grande parte controlado por esta fração. No geral, os folhelhos negros da Fm VF estão mais enriquecidos em Fe do que os da Fm AM. Nestes, a razão Fe/Al apresenta valor mediano de 0.56 (EF = 1.0), muito próximo ao valor dos padrões de referência (Fe/Al entre 0.48 na UCC e 0.54 no AS), enquanto os da Fm VF apresentam valores sistematicamente mais elevados (valor mediano Fe/Al = 0.76 e Fe EF = 1.3). Os folhelhos negros ricos em pirita de ambas as formações (amostras AM_SPM2.4, VF_P2 and VF_SPM1) destacam-se pelo seu conteúdo em ferro claramente mais elevado, atingindo valores máximos de Fe/Al de 3.60 (correspondente a um Fe EF = 6.6). Os valores Fe/Al dos exemplares da Fm Cab estão geralmente próximos ou abaixo (Fe/Al entre 0.22 e 0.51) dos valores dos padrões de referência, com exceção da marga negra linhitosa de Cabo Mondego (amostra CM2) que exhibe um valor mais elevado (Fe/Al = 1.09; Fe EF = 1.9).

As concentrações em MgO das amostras da Fm AM projetam-se globalmente acima das linhas definidas pelos padrões de referência (Fig. 4.26F) assinalando enriquecimento autigênico deste elemento ($0.9 < \text{Mg EF} < 5.0$; mediana = 2.2). Os exemplares da Fm VF exibem comportamento mais variado, com algumas amostras projetando-se próximas às linhas de referência do AS e da UCC (do que resultam valores de Mg EF próximos de 1), sugerindo a associação do Mg predominantemente com a componente detrítica do sedimento, enquanto outras mostram comportamento idêntico às da Fm AM ($1.7 < \text{Mg EF} < 2.6$). O conjunto da Fm de Cabaços exhibe conteúdos em MgO semelhante ao dos padrões de referência nos exemplares da seção do Cabo Mondego (Mg EF de 0.8 e 1.0), enquanto os das seções de Vale de Ventos e Pedrógão se projetam abaixo das linhas dos padrões de referência indicando o seu empobrecimento neste elemento (Mg

EF entre 0.3 e 0.4), exceção feita ao calcário margoso de Pedrógão (PED3) que mostra ligeiro enriquecimento (Mg EF = 1.7). O MnO e P₂O₅ não apresentam correlação evidente com nenhum elemento de natureza detrítica, assinalando o provável controle da sua concentração nos sedimentos por componentes de natureza autigênica. Comparativamente ao AS: i) os exemplares da Fm AM exibem EFs em P e Mn com elevada amplitude de variação, com um conjunto de amostras apresentando enriquecimentos muito ténues em P (P EF < 2) e empobrecimento em Mn (0.4 < Mn EF < 0.7) e um outro conjunto com enriquecimentos mais expressivos em ambos os elementos (2.6 < P EF < 11.9 e 1.2 < Mn EF < 2.9); ii) o conjunto de amostras da Fm VF mostram ligeiro enriquecimento em P (1.4 < P EF < 5.0; mediana =2.2) e ligeiro empobrecimento a valores próximos ao AS em Mn (0.5 < Mn EF < 1.2), com exceção das amostras da seção de São Pedro de Moel que se encontram enriquecidas neste elemento (Mn EF ~3); iii) os valores de Mn EF dos exemplares da Fm Cab mostram-se próximos ao do AS na seção de Cabo Mondego e no calcário margoso da seção de Pedrógão (EF Mn entre 0.7 e 1.0), estando claramente empobrecidos nas restantes amostras (0.1 < Mn EF < 0.5); os valores de P EF apresentam elevada amplitude de variação, oscilando entre claros empobrecimentos e ligeiros enriquecimentos (0.2 < P EF < 2.2). Globalmente, para o conjunto de amostras estudadas, os EFs em Na, Mg e Mn esboçam uma tendência de correlação positiva com o enriquecimento em Ca (r² = 0.69; Fig. 4.26G), particularmente evidente para o subgrupo de amostras da Fm AM, assinalando a sua provável associação com calcita, enquanto os enriquecimentos em P mostram tendência análoga em relação ao enriquecimento em COT (r² = 0.62; Fig. 4.26H).

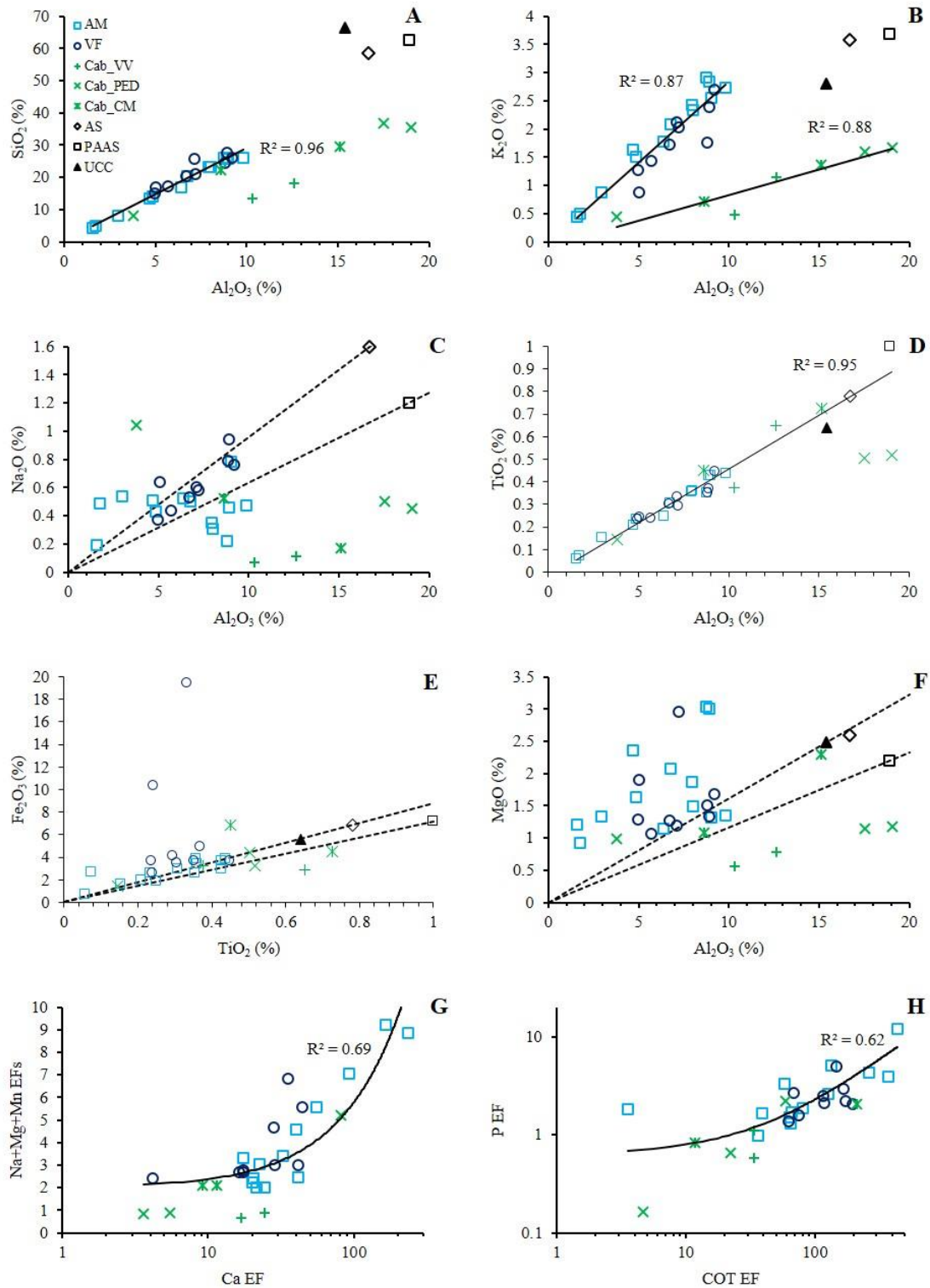


Figura 4.18: A a H) Diagramas binários de variação entre elementos maiores em amostras da Fm Água de Madeiros, da Fm Vale das Fontes e da Fm de Cabaços da Bacia Lusitânica. As linhas a tracejado nesta figura e nas figuras subsequentes refletem a composição (i.e. a razão Elemento/Al) dos três padrões de referência aqui tomados como representativos da composição detrítica dos sedimentos estudados [Average Shale (AS: Wedepohl, 1971, 1991); Post Archean Average Shale (PAAS: Taylor and McLennan 1985) e Crosta Continental Superior (UCC: Rudnick and Gao 2014)]. Por uma questão de clareza estas linhas não são apresentadas nas figuras A, B e D.

4.2.2.3: Elementos menores

A contribuição da componente detrítica para o conteúdo em elementos traço dos sedimentos estudados é estimada através da projeção em diagramas binários da concentração destes elementos contra a alumina (Al_2O_3), tomado como proxy da componente detrítica. Nestes diagramas elementos cuja concentração é dominada pela componente detrítica do sedimento apresentarão correlações evidentes com o Al_2O_3 e entre eles, exibindo razões tendencialmente invariantes e projetando-se ao longo de linhas de regressão que se estendem a partir da origem do referencial caso tenham apresentado comportamento geoquímico imóvel. Pelo contrário, elementos essencialmente relacionados com fontes autigênicas (biogênica e/ou hidrogena) mostram fraca ou ausência de correlação com os elementos detríticos, com o afastamento acima das linhas de regressão que definem a fração detrítica do sedimento tomado como correspondente à sua fração autigênica (e.g. Calvert and Pedersen 1993; Tribovillard et al. 2006; Calvert and Pedersen 2007; Piper and Calvert 2009).

4.2.2.3.1. Elementos traço de natureza detrítica

A projeção em diagramas binários revela que o Sc, Th, Nb e Zr apresentam correlações lineares positivas moderadas a excelentes com o Al_2O_3 e o TiO_2 , com interceptos próximos da origem do referencial (Fig. 4.27), indicando que estes elementos traço residem quase exclusivamente na fração detrítica dos sedimentos estudados e apresentam comportamento geoquímico imóvel, tal como verificado para o Al e o Ti, sendo, portanto, bons candidatos para estudos de proveniência sedimentar. O Cr, um elemento traço com potencial redox passível de acumulação na fração hidrogena em condições de redução do nitrato (e.g. Piper and Dean 2002), apresenta boa correlação linear positiva com o Al_2O_3 e o TiO_2 (Fig.4.27), indicando que o seu conteúdo é predominantemente controlado pela fração detrítica do sedimento, com enriquecimento autigênico negligenciável na grande maioria das amostras. Não obstante o Y seja geralmente um bom candidato em testes de imobilidade química (e.g. Fralick and Kronberg 1997), o elevado grau de dispersão observado nas amostras estudadas quando projetado contra os elementos detríticos sugere que ou este elemento apresentou comportamento quimicamente móvel ou que a sua concentração é controlada, pelo menos parcialmente, por componentes de natureza autigênica. As diferenças observadas entre o

declive definido pelo alinhamento das amostras estudadas e o das linhas correspondentes aos padrões de referência nos diagramas binários entre elementos imóveis aponta para a existência de ligeiras diferenças entre a composição da fração detrítica dos primeiros e a destes últimos.

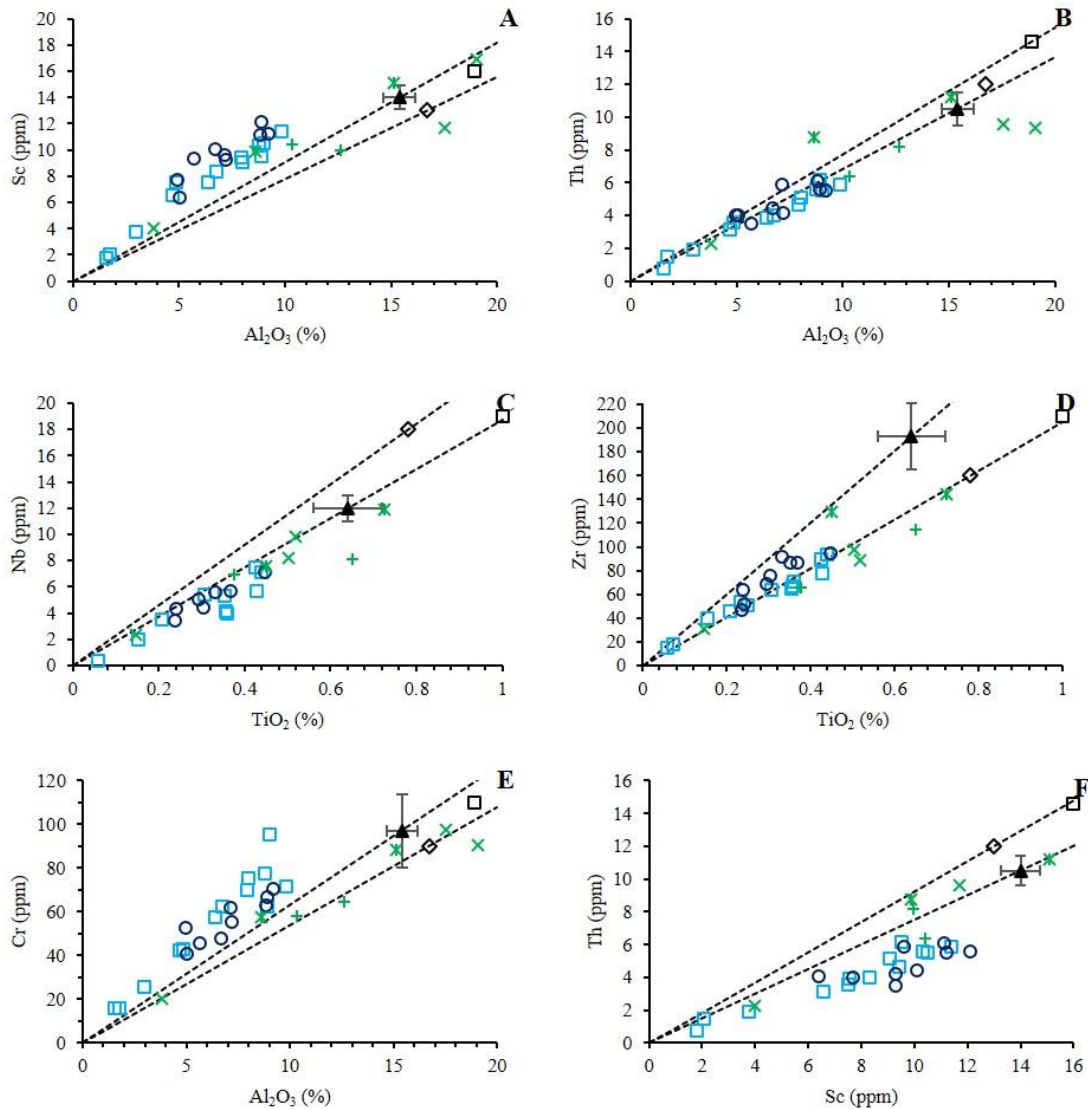


Figura 4.19: A a F) Diagramas binários revelando o caráter predominantemente detrítico e imóvel do Sc, Th, Nb e Zr. Diferenças entre o declive definido pelo alinhamento das amostras estudadas e o dos padrões de referência denuncia a existência de ligeiras diferenças entre a composição da componente detrítica dos primeiros relativamente aos últimos. Legenda: ver Fig. 4.26.

4.2.2.3.2: Elementos traço com potencial redox e/ou formadores de sulfetos

Os valores de concentração normalizados ao Al e, conseqüentemente, os fatores de enriquecimento relativamente ao Average Shale (EF) dos elementos traço com potencial redox e/ou formadores de sulfetos dos níveis ricos em matéria orgânica estudados são caracterizados por elevada amplitude de variação, não apenas entre as unidades litoestratigráficas estudadas como também dentro de uma mesma unidade (Figs. 4.28 e 4.29).

Jurássico Inferior:

De entre os elementos traço analisados o molibdénio (Mo) e o cádmio (Cd) são aqueles que apresentam EFs mais elevados. O enriquecimento em Mo apresenta valor mediano de 142 ($11.5 < \text{Mo EF} < 884$) e de 56 ($16.8 < \text{Mo EF} < 492$) nos folhelhos negros das formações Água de Madeiros³ e Vale das Fontes, respectivamente. Apesar de as concentrações em Cd se encontrarem abaixo do limite de detecção do método analítico (0.5 ppm) em várias das amostras analisadas, aquelas com valores detetáveis registram enriquecimentos muito expressivos em ambas as formações embora, tal como verificado para o Mo, significativamente mais elevados na Fm AM com valores de Cd EF entre ~24 e 865 (mediana = 246), claramente acima do intervalo entre ~10 e 125 (mediana = 47) obtidos para a Fm VF.

Os enriquecimentos em urânio (U) são tipicamente mais elevados na Fm AM (mediana = 5.3) do que na Fm VF (mediana = 2.7), mostrando uma gama mais ampla de valores na primeira unidade ($2.4 < \text{U EF} < 11.8$, com valor extremo de 23.7) do que na última ($1.3 < \text{U EF} < 3.6$). O mesmo se verifica para o vanádio (V) com um V EF mediano de 3.6 para a Fm AM ($0.9 < \text{V EF} < 6.8$) e de 2.2 ($1.2 < \text{V EF} < 3.7$).

A Fm AM apresenta enriquecimentos em antimónio (Sb) e arsénio (As) que são também eles tendencialmente mais altos do que os observados na Fm VF. Na Fm AM estes elementos exibem, respectivamente, valores medianos de 5.4 ($0.7 < \text{Sb EF} < 15.1$) e 2.7 ($1.1 < \text{As EF} < 6.7$). A Fm VF apresenta EFs medianos de 2.8 para o Sb e 2.1 para o As, com a maioria dos valores entre 1.4-5.5 e 1.1-2.7, respectivamente, registrando

³ A amostra de calcário bioclástico (AM_P1) da seção de Peniche foi excluída do cálculo de valores medianos em função da sistemática ausência de enriquecimento em elementos traço em relação ao Average Shale.

valores extremos nos dois níveis de folhelho negro rico em pirita (Sb EF = 11.4 e 16.5; As EF = 8.9 e 14.6).

O zinco (Zn) apresenta fatores de enriquecimento fortemente variáveis em ambas as formações. Para a Fm AM há um grupo de amostras (n=5) caracterizado por ligeiro empobrecimento em relação ao Average Shale ($0.5 < \text{Zn EF} < 0.8$) e um outro denotando enriquecimento ligeiro a muito alto ($2.4 < \text{Zn EF} < 91$); na Fm VF o Zn EF atinge um valor máximo de 73, com a generalidade dos valores compreendidos entre 1.5 e 13. O cobre (Cu) e o níquel (Ni) mostram enriquecimentos ligeiros a moderados em ambas as unidades, com valores medianos de 3.6 ($1.2 < \text{Cu EF} < 8.9$) e 2.6 ($1.0 < \text{Ni} < 5.9$) na Fm AM e de 3 ($1.9 < \text{Cu EF} < 8.9$) e 3.8 ($2.2 < \text{Ni EF} < 11$) na Fm VF, respectivamente. O chumbo (Pb) encontra-se marcadamente mais enriquecido nas amostras da Fm VF do que na Fm AM. Na Fm VF o Pb EF apresenta valor mediano de 3.7, com a maioria das amostras denotando enriquecimentos moderados ($2.2 < \text{Pb EF} < 4.6$), exceção feita aos níveis ricos em pirita que atingem valores extremos (Pb EF de 23.7 e 30.9). Nos exemplares da Fm AM o Pb oscila entre ligeiro empobrecimento e ligeiro enriquecimento ($0.7 < \text{Pb EF} < 2.6$; valor mediano de 1.2). O cobalto (Co) apresenta ligeiros empobrecimentos a enriquecimentos na Fm AM ($0.7 < \text{Co EF} < 2.2$; valor mediano de 1.1), tal como verificado para o Pb; nos exemplares da Fm VF o Co apresenta tipicamente enriquecimentos tipicamente acima do Average Shale (Co EF mediano de 1.9), com a maioria das amostras entre 0.8 e 2.9, com exceção de um folhelho rico em pirita (VF_SPM1) que atinge valor extremo de 6.9.

Jurássico Superior:

As amostras da Fm de Cabaços exibem valores de concentração normalizados e fatores de enriquecimento, no geral, consideravelmente mais baixos do que os registrados nos níveis de folhelho negro das unidades do Jurássico Inferior. A marga cinzento-escuro (CM1) e o argilito cinzento-escuro (PED2) das seções de Cabo Mondego e Pedrógão caracterizam-se por valores de EF invariavelmente próximos ou inferiores a 1 (Tabela 4.15; Fig. 4.29), implicando que os elementos traço analisados se encontram em proporções idênticas à do Average Shale, sendo controlados essencialmente pela componente detrítica do sedimento. Por este motivo estas amostras são excluídas da exposição subsequente.

As concentrações em Cd encontram-se abaixo do limite de detecção do método analítico (L.D = 0.5 ppm) nos exemplares das três seções estudadas, o mesmo se verificando para o Mo nas seções de Cabo Mondego e Pedrógão (L.D. = 2 ppm; a amostra PED1 apresenta valor igual ao L.D.). As margas negras da seção de Vale de Ventos exibem valores de Mo EF de 4.1 e 9.9. O urânio encontra-se ligeiramente moderadamente enriquecido em Pedrógão (U EF ~ 3) e ligeiramente enriquecido em Vale de Ventos (U EF ligeiramente acima de 2), mostrando enriquecimento negligenciável na marga negra linhitosa do Cabo Mondego (EF = 1.3). O vanádio apenas exhibe sinais de enriquecimento na seção de Pedrógão (V EF ~2). O arsénio atinge enriquecimentos moderados em Pedrógão (As EF de 4.0 e 7.0) e no Cabo Mondego (EF = 6.2), enquanto o antimónio mostra valores próximos ao Average Shale nas três seções. O zinco, cobre e níquel apenas exibem valores acima do Average Shale na seção de Pedrógão (EFs máximos de 3.3, 1.4 e 1.3, respectivamente), enquanto o chumbo apresenta enriquecimento moderado na seção do Cabo Mondego (Pb EF = 5.2). O cobalto encontra-se ligeiramente empobrecido nas margas negras de Vale de Ventos e no argilito negro de Pedrógão (PED1), mostrando ligeiro enriquecimento na marga negra linhitosa de Cabo Mondego e no calcário margoso com fragmentos linhitosos de Pedrógão.

Neste contexto, é importante sublinhar que parte dos valores negativos de EF calculados poderão corresponder a uma subestimativa dos valores reais resultante de diferenças entre as razões elemento/Al da fração detrítica das amostras da Fm de Cabaços e as do Average Shale. Tal diferença poderá resultar da grande variabilidade do ambiente de deposição desta formação, registrados na sua elevada variação lateral e vertical de fácies (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo and Cabral 2004). Apesar de pouco problemáticas para elementos de baixa concentração crustal (e.g. Mo, Cd, U, As, Sb), uma vez que as diferenças entre a razão elemento/Al da componente detrítica do sedimento e a do Average Shale terão um impacto limitado no cálculo dos valores de EF, variações significativas na composição da fração detrítica poderão traduzir-se em incertezas relevantes nos cálculos dos EFs de elementos traço com importante contribuição detrítica (nomeadamente Cu, Ni, Pb, V e Zn) (Piper & Dean 2002; Böning et al. 2005; Böning et al. 2009; Böning et al. 2012; Piper & Calvert 2009; Calvert et al. 2015). Vários autores (e.g. Piper and Dean 2002; Piper and Calvert 2009; Calvert et al. 2015) sugerem que o valor da razão elemento/Al da fração detrítica de um dado conjunto de amostras pode ser estimado em diagramas binários Elemento versus Al através do declive de uma linha que

se estende a partir da origem do referencial e contém as amostras que apresentam a mais baixa concentração do elemento em questão. Este método foi aplicado às amostras da Fm de Cabaços para o Cu, Ni, Pb, V e Zn por forma a determinar a magnitude de diferença relativamente os valores de EF calculados utilizando o Average Shale como composição de referência para a componente detrítica dos sedimentos. As razões elemento/Al do Average Shale são, respectivamente, 1.3, 1.5, 2.3, 3.1 e 6 vezes mais elevadas do que o valor mais baixo das razões Ni/Al, V/Al, Pb/Al, Cu/Al e Zn/Al do conjunto de amostras da Fm de Cabaços. Analisando o problema por uma outra perspectiva, o valor mais baixo da razão elemento/Al do conjunto de amostras da Fm de Cabaços, nem sempre da mesma seção, poderá ser uma subestimativa da verdadeira razão para as outras duas seções, da qual resultariam valores de EF excessivos. Em termos práticos, a utilização da razão elemento/Al mais baixo do conjunto de amostras da Fm Cabaços como estimativa da sua fração detrítica tem efeitos marginais na interpretação dos valores de EF calculados. Como esperado, verifica-se um incremento destes valores, todavia, as amostras que apresentam valores de EF menores do que 1 quando normalizadas à composição do Average Shale raramente excedem o valor de $EF = 2$, aqui definido como limite para a deteção de enriquecimento (valor mais conservador do que o limite de $EF = 3$ admitido proposto por Algeo and Tribovillard 2009). O resultado mais extremo desta abordagem é o aumento do valor de Pb EF de 5.2 para 11.9 no Cabo Mondego e dos valores de Cu e Zn EFs de 1.4 para 4.3 e de e 4.3 para 19.6, respectivamente, em Pedrógão, sendo que os valores reais deverão estar compreendidos entre estes extremos. No cômputo geral creio ser justificada e mais vantajosa a utilização dos valores de EF calculados relativamente ao Average Shale, assumindo os mesmos como uma estimativa mínima do enriquecimento autigênico, uma vez que a interpretação global dos resultados não é significativamente alterada, particularmente no que respeita à comparação com as unidades do Jurássico Inferior.

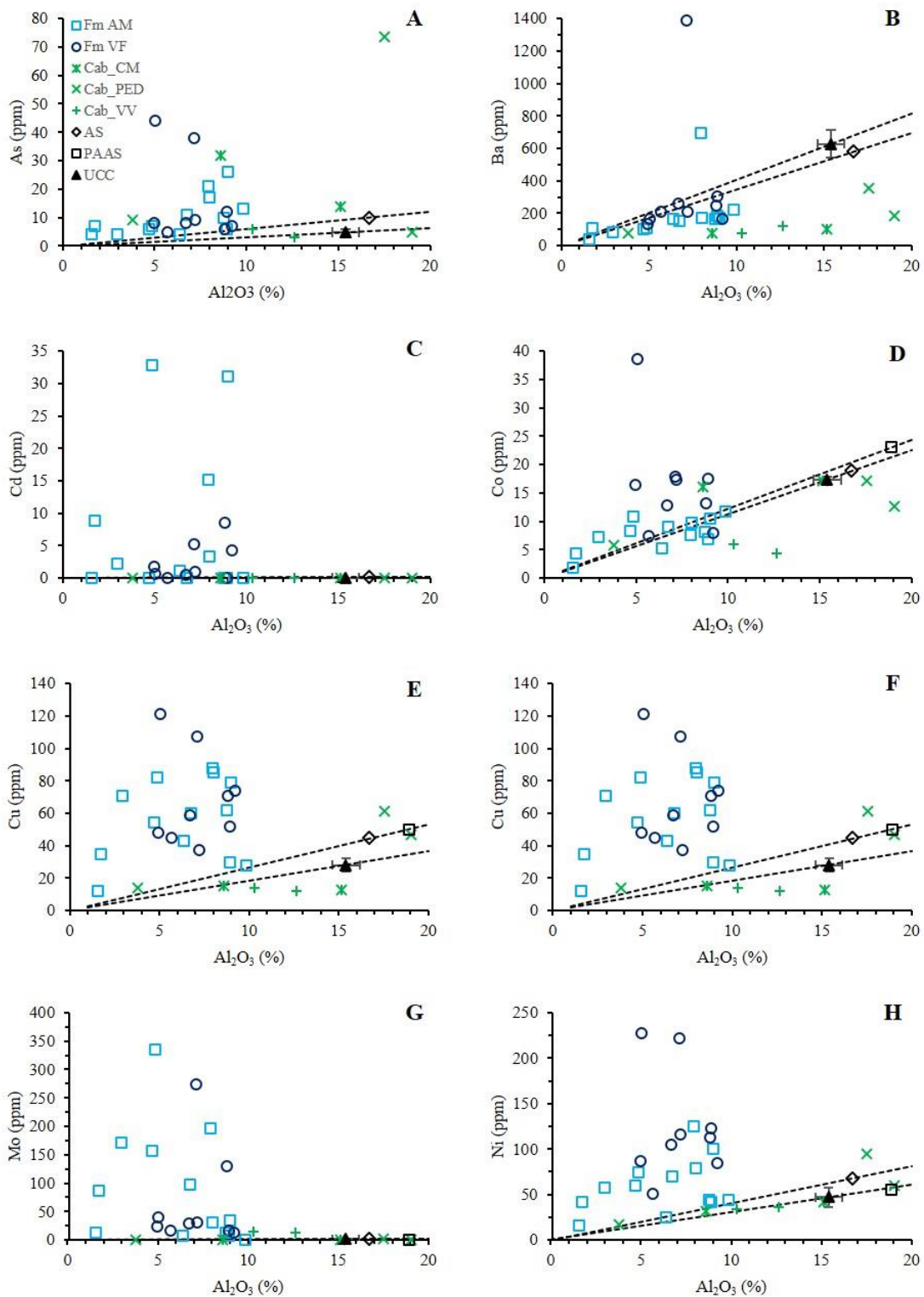
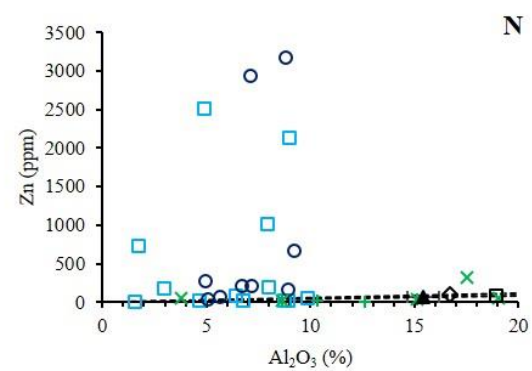
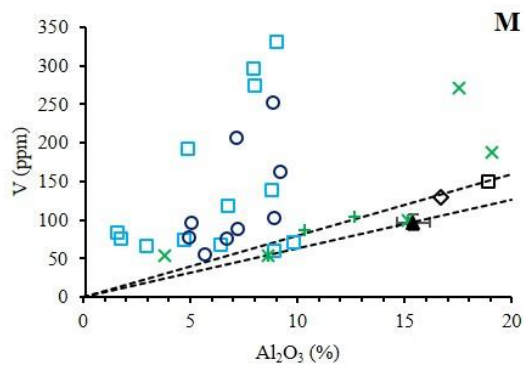
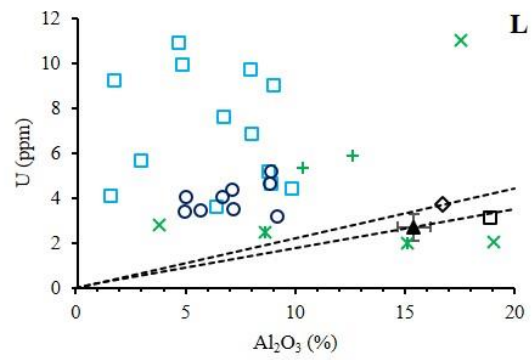
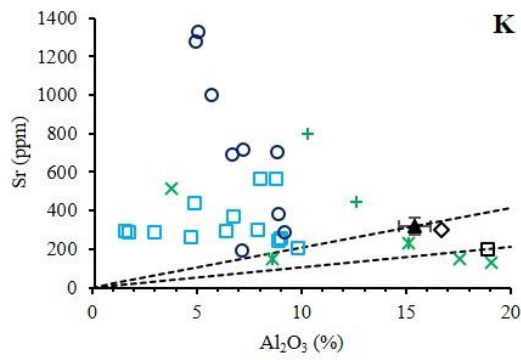
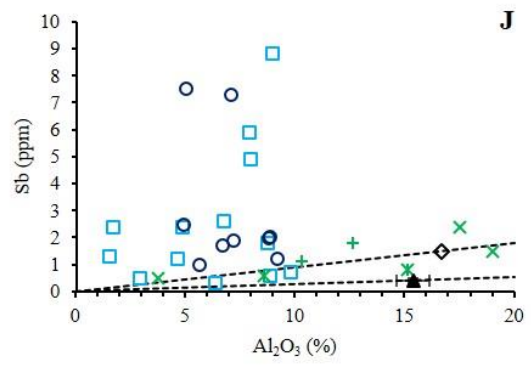
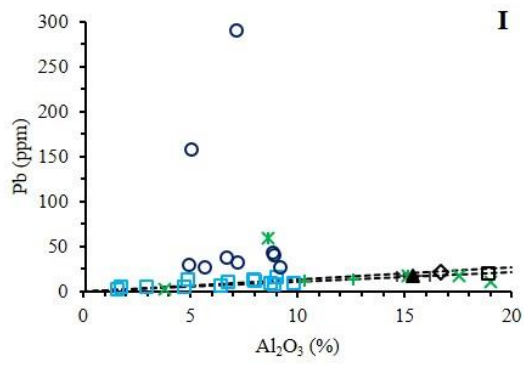
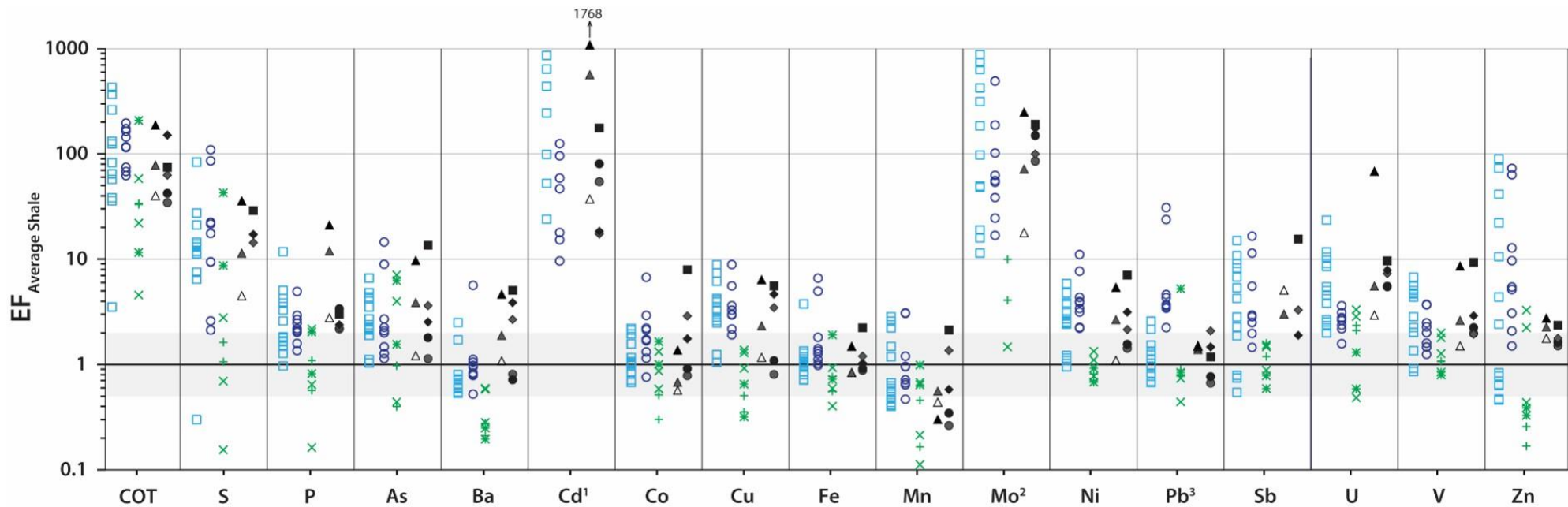


Figura 4.20: A a N) Diagramas binários entre elementos traço e Al_2O_3 . O afastamento acima das linhas de regressão definidas pelos padrões de referência da fração detrítica é tomado como a fração autigênica dos elementos traços. A projeção abaixo das linhas de referência representa empobrecimento relativamente aos padrões de referência (e.g. Ba), considerando-se que o elemento traço em questão tem a sua concentração exclusivamente controlada pela fração detrítica do sedimento. Legenda: ver Fig. 4.26. Continua na página seguinte.





Ressurgência costeira: ▲ Namíbia ▲ Peru △ Golfo da Califórnia **Bacia euxínicas:** ◆ ◆ Mar negro (Unidade 1, Unidade 2) ● ● Bacia de Cariaco (0 a 10.4 ka; 10.4 a 10.8 ka) ■ Mediterrâneo (> 2% TOC)

Figura 4.21: Fatores de enriquecimento(EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971, 1991) de COT, S, P, Fe, Mn e elementos da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Dados de sedimentos modernos ricos em matéria orgânica retirados de Brumsack (2006), exceto para a Bacia de Cariaco (dados de Piper and Dean 2002, com exceção do U retirado de Calvert and Pedersen, 1993). Faixa cinzento-claro destaca enriquecimento/empobrecimento 2x superior/inferior ao Average Shale. Legenda das amostras estudadas: ver Fig. 5.2.2. 1 – EF não projetados para as amostras AM_P1, AM_SPM1.1, 1.4, 2.1, 2.2 e 2.5, VF_P4 e 7 e para todas as amostras da Fm de Cabaços (valores de concentração em Cd abaixo do limite de detecção: 0.5 ppm); 2 - EF não projetados para as amostras AM_P1, PED2, PED3, CM1 e CM2 (valores de concentração em Mo abaixo do limite de detecção; 2 ppm); 3 - EF não projetados para as amostras AM_SPM2.5 e PED3 (valores de concentração em Pb abaixo do limite de detecção (5 ppm)).

4.2.2.3.3: Elementos de terras raras

O conteúdo total em elementos de terras raras (Σ REE) varia entre: i) 48.3 e 96.6 ppm nas amostras da Fm AM; ii) 76.7 a 116.8 ppm nos exemplares da Fm VF; e iii) 28.1 a 174 ppm nas amostras da Fm de Cabaços (Tabela 4.16). O Σ REE das amostras da Fm AM apresenta correlações lineares positivas satisfatórias com os elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e K_2O ; $0.56 < r^2 < 0.70$, passando a $0.81 < r^2 < 0.96$ se excluída a amostra AM_SPM1.1) e traço de natureza detrítica (Nb, Th, Sc e Zr; $0.57 < r^2 < 0.76$, aumentando para $0.69 < r^2 < 0.91$ se excluída a amostra AM_SPM1.1), assinalando que as fases minerais constituintes da fração terrígena são importantes portadores de REE, embora não exclusivos, dado que o interceto positivo no eixo dos REE aponta para a existência de fases minerais não detríticas controlando a concentração destes elementos (Figs. 4.30A e B). Os exemplares da Fm VF não mostram qualquer correlação discernível entre o Σ REE e os elementos de caráter detrítico. As amostras da Fm Cab apresentam correlações positivas grosseiras a satisfatórias com o TiO_2 , Nb, Sc, Th e Zr ($0.57 < r^2 < 0.80$) sugerindo que as concentrações em ETR são controladas, pelo menos parcialmente, por minerais pesados. Esta ideia encontra suporte adicional nas correlações lineares positivas aceitáveis a boas entre estes elementos detríticos e o Y ($0.64 < r^2 < 0.82$) e a excelente correlação entre este elemento e o Σ REE ($r^2 = 0.97$) indicando que o conteúdo em REE é largamente controlado por uma fase mineral rica em Y como, por exemplo, o xenótimo (Fig. 4.30C). Os exemplares da Fm VF também mostram boa correlação linear positiva ($r^2 = 0.85$) entre o Y e o Σ REE, sugerindo controle idêntico ao atrás mencionado, ao contrário daqueles da Fm AM onde tal correlação não é verificada. Nesta unidade e na Fm VF o Y/Al apresenta correlação linear excelente e satisfatória com o Σ REE/Al ($r^2 = 0.98$ e 0.79 , respectivamente) o qual mostra valores de correlação idênticos com o Ca/Al e o Sr/Al e uma covariação positiva com o P/Al, indicando que os carbonatos e fosfatos são prováveis portadores de REE e Y nestas unidades (Figs. 4.30D, E e F).

Os padrões de distribuição de REE normalizados ao PAAS são apresentados na Fig. 4.31. As amostras da Fm VF exibem substancial enriquecimento em terras raras médias (MREE) relativamente às terras raras leves (LREE) ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 0.54 \pm 0.09$) e pesadas (HREE) ($\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 1.68 \pm 0.27$) e enriquecimento moderado a negligenciável em HREE relativamente às LREE ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 0.81 \pm 0.15$). Os exemplares da Fm AM também apresentam enriquecimento em MREE relativamente às LREE ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 0.78 \pm 0.12$) e HREE ($\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 1.27 \pm 0.21$), embora de forma menos pronunciada do que o

verificado na Fm VF; a razão La_N/Yb_N [0.94 ± 0.17 , or 0.90 ± 0.12 se excluída a amostra AM_SPM2.5 que apresenta anomalia positiva de ($La_N/Yb_N = 1.28$)] mostra pequena variação refletindo baixo fracionamento entre as LREE e as HREE, ainda que com uma ligeira tendência no sentido de enriquecimento em HREE sobre as LREE. Os padrões normalizada de REE das amostras da Fm Cab são relativamente planos, excetuando as amostras CM2 e PED3 que exibem enriquecimento em MREE relativamente às LREE e HREE ($La_N/Sm_N = 0.67$ e 0.79 ; $Gd_N/Yb_N = 1.45$ e 1.35 , respectivamente).

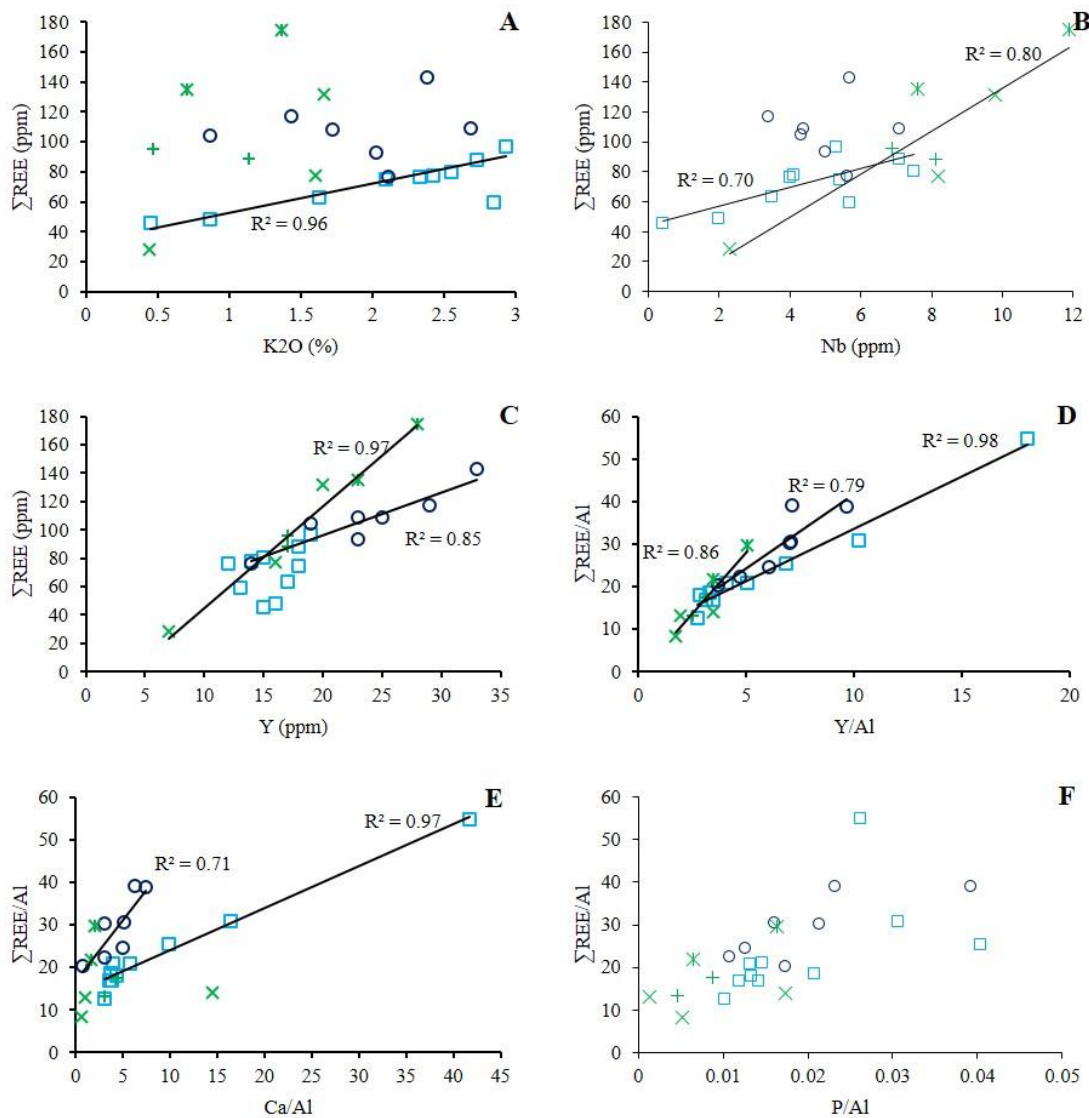


Figura 4.22: Diagramas binários entre ΣREE e K2O, Nb, Y, Ca e P sugerindo o controle do conteúdo em elementos de terras raras por diversas fases mineralis. Amostra AM_SPM1.1 excluída da regressão linear no diagrama A. Legenda: ver Fig. 4.26.

Os valores de Ce/Ce^* que se projetam no campo de verdadeiras anomalias negativas de Ce mostram variações de baixa magnitude, oscilando entre: i) 0.83 a 0.89 na Fm AM, ii) 0.82 a 0.93 na Fm VF e iii) 0.90 a 0.93 na Fm Cab. Os valores de Eu/Eu^* são sempre positivos e mostram uma amplitude de variação entre: i) 1.02 a 1.19 (média = 1.09) in the AM Fm, ii) 1.04 to 1.44 (média = 1.16) na Fm VF e iii) 1.11 to 1.27 (média 1.18) na Fm Cab.

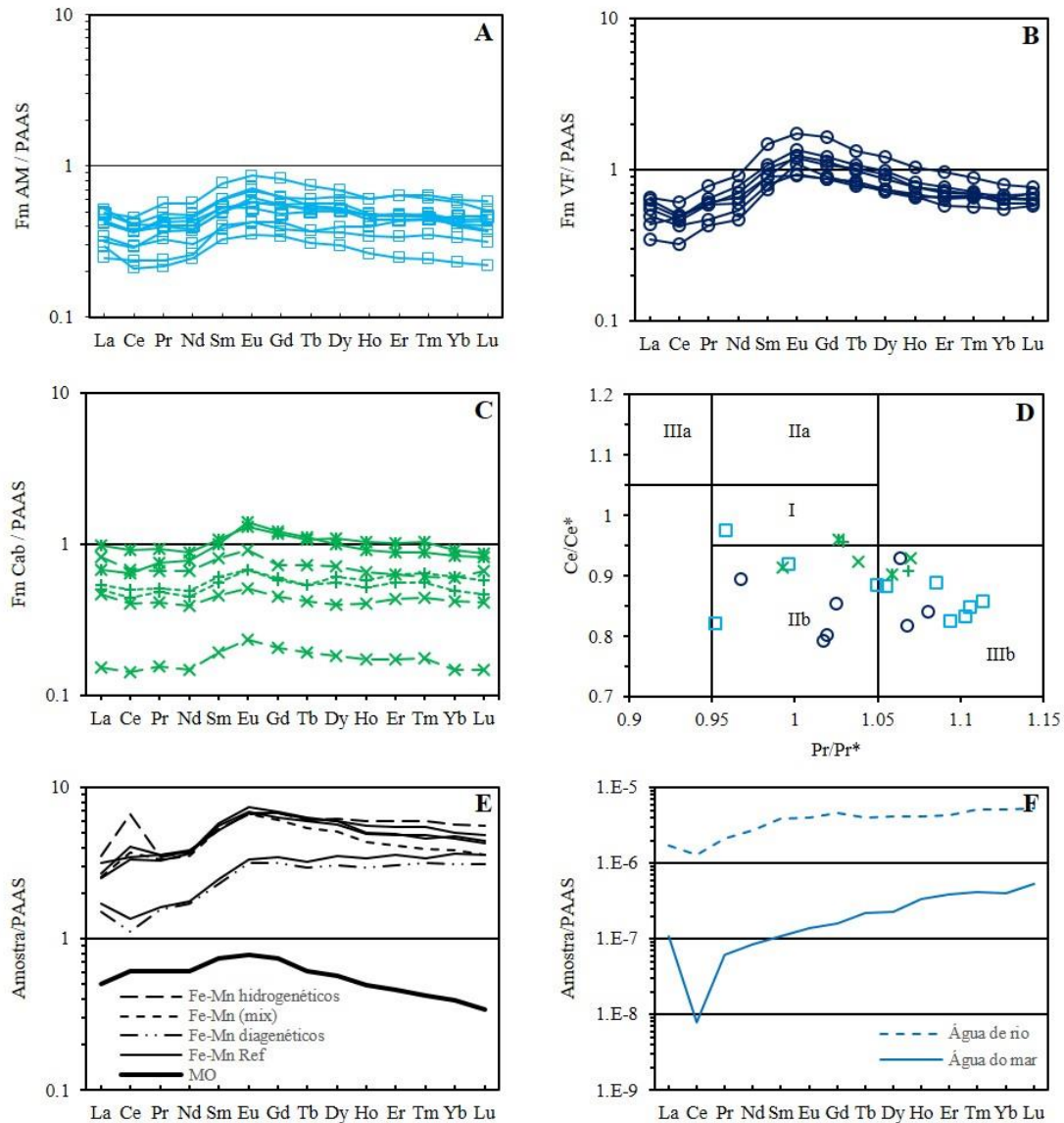


Figura 4.23: A, B e C) Padrões de REE normalizados ao PAAS (Taylor and McLennan, 1985) das amostras da Fm AM, Fm VF e Fm Cab, respectivamente; D) Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* . I: ausência de anomalia de Ce; IIa: anomalia negativa de La provoca induz aparente anomalia positiva de Ce; IIb: anomalia positiva de La provoca induz aparente anomalia negativa de Ce; IIIa: verdadeira anomalia positiva de Ce; IIIb: verdadeira anomalia negativa de Ce. E) Padrões de REE normalizados ao PAAS de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn marinhos hidrotermais, diagenéticos, mistos e de materiais de referência (Bau et al. 2014), bem como de matéria orgânica (Freslon et al. 2014). F) Padrões de REE normalizados ao PAAS de água de rio e água do mar (Freslon et al. 2014).

Tabela 4.9: Concentrações em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em wt%.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3T}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	TC	TOC	TIC	S
Fm de Cabaços	CM2	22.20	8.61	6.81	0.037	1.08	12.92	0.52	0.71	0.45	0.17	23.00	21.69	1.31	5.32
	CM1	29.53	15.13	4.55	0.099	2.30	18.38	0.17	1.37	0.73	0.12	6.51	2.14	4.37	1.91
	PED3	7.96	3.80	1.48	0.017	0.99	40.88	1.04	0.44	0.15	0.08	11.60	2.69	8.91	0.15
	PED2	35.42	19.04	3.22	0.027	1.18	13.78	0.45	1.66	0.52	0.03	3.65	1.06	2.59	0.04
	PED1	36.60	17.53	4.38	0.013	1.14	8.27	0.50	1.60	0.50	0.11	8.90	4.68	4.22	0.18
	VV-2	13.47	10.32	3.29	0.031	0.56	33.00	0.07	0.47	0.38	0.11	11.00	4.14	6.86	0.16
	VV-1	18.09	12.63	2.91	0.014	0.78	27.98	0.11	1.14	0.65	0.07	10.60	5.10	5.50	0.30
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	14.87	4.95	3.71	0.101	1.29	29.06	0.37	1.28	0.24	0.10	13.20	6.98	6.22	1.60
	VF_SPM1	16.77	5.05	10.34	0.102	1.90	23.35	0.64	0.87	0.24	0.24	14.30	8.84	5.46	6.28
	VF_P7	17.12	5.68	2.61	0.036	1.07	30.97	0.44	1.43	0.24	0.16	17.30	11.28	6.02	1.44
	VF_P6	24.30	8.83	3.73	0.039	1.51	18.95	0.79	1.75	0.35	0.21	17.50	12.21	5.29	1.20
	VF_P5	20.24	6.70	3.51	0.042	1.27	25.36	0.53	1.72	0.30	0.13	20.60	15.90	4.70	2.09
	VF_P4	27.55	8.91	4.94	0.042	1.33	20.48	0.94	2.38	0.37	0.23	11.70	7.31	4.39	0.33
	VF_P3	20.88	7.20	4.19	0.057	2.96	26.71	0.58	2.03	0.29	0.11	12.70	6.47	6.23	0.99
	VF_P2	25.67	7.13	19.43	0.022	1.19	3.90	0.60	2.11	0.33	0.15	20.10	14.90	5.20	11.30
VF_P1	25.95	9.20	3.73	0.039	1.68	21.12	0.76	2.69	0.45	0.12	11.20	6.89	4.31	0.28	
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	25.82	9.00	3.66	0.024	1.32	23.87	0.78	2.55	0.43	0.13	11.30	6.82	4.48	1.82
	AM_SPM2.6	23.21	8.01	3.39	0.022	1.49	25.75	0.31	2.33	0.36	0.13	11.80	6.29	5.51	1.69
	AM_SPM2.5	4.13	1.57	0.69	0.027	1.21	48.56	0.19	0.45	0.06	0.05	11.60	1.09	10.51	0.26
	AM_SPM2.4	5.02	1.75	2.74	0.033	0.93	38.32	0.49	0.49	0.07	0.20	17.20	9.11	8.10	2.10
	AM_SPM2.3	23.24	7.94	3.91	0.023	1.87	21.41	0.35	2.42	0.36	0.20	16.60	12.01	4.59	1.51
	AM_SPM2.2	20.51	6.76	3.00	0.030	2.08	28.99	0.50	2.09	0.31	0.12	12.90	6.55	6.35	1.11
	AM_SPM2.1	26.15	8.77	2.59	0.032	3.03	25.96	0.22	2.93	0.35	0.14	9.68	4.07	5.61	0.96
	AM_SPM1.4	13.47	4.69	2.00	0.037	2.36	34.20	0.51	1.63	0.21	0.23	15.30	7.49	7.81	0.81
	AM_SPM1.3	14.11	4.87	2.60	0.048	1.64	25.60	0.43	1.51	0.23	0.20	20.90	15.42	5.48	1.50
	AM_SPM1.2	8.17	2.96	1.66	0.044	1.33	35.98	0.54	0.87	0.15	0.11	20.80	13.18	7.62	1.18
	AM_SPM1.1	25.74	8.91	2.98	0.035	3.01	20.32	0.46	2.85	0.43	0.11	11.30	6.95	4.35	0.84
	AM_P2	16.95	6.39	1.90	0.020	1.14	35.21	0.52	1.77	0.25	0.06	10.10	2.77	7.33	0.70
	AM_P1	26.15	9.84	3.87	0.041	1.35	27.72	0.47	2.73	0.44	0.17	6.18	0.42	5.76	0.04

Tabela 4.10: Concentrações normalizadas ao Al em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica.

		Si/Al	Fe/Al	Mn/Al	Mg/Al	Ca/Al	Na/Al	K/Al	Ti/Al	P/Al	TC/Al	TIC/Al	TOC/Al	S/Al
Fm de Cabaços	CM2	2.28	1.05	0.0063	0.14	2.03	0.08	0.13	0.059	0.016	5.05	0.29	4.76	1.17
	CM1	1.72	0.40	0.0096	0.17	1.64	0.02	0.14	0.054	0.007	0.81	0.55	0.27	0.24
	PED3	1.85	0.51	0.0065	0.30	14.53	0.38	0.18	0.044	0.017	5.77	4.43	1.34	0.08
	PED2	1.64	0.22	0.0021	0.07	0.98	0.03	0.14	0.031	0.001	0.36	0.26	0.10	0.00
	PED1	1.84	0.33	0.0011	0.07	0.64	0.04	0.14	0.032	0.005	0.96	0.45	0.50	0.02
	VV-2	1.15	0.42	0.0044	0.06	4.32	0.01	0.07	0.041	0.009	2.01	1.26	0.76	0.03
	VV-1	1.27	0.30	0.0016	0.07	2.99	0.01	0.14	0.058	0.005	1.59	0.82	0.76	0.04
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	2.65	0.99	0.0299	0.30	7.928	0.10	0.41	0.054	0.017	5.04	2.47	2.66	0.61
	VF_SPM1	2.93	2.71	0.0296	0.43	6.244	0.18	0.27	0.054	0.039	5.35	2.04	3.31	2.35
	VF_P7	2.66	0.61	0.0093	0.21	7.363	0.11	0.39	0.048	0.023	5.75	2.00	3.75	0.48
	VF_P6	2.43	0.56	0.0065	0.19	2.898	0.13	0.31	0.045	0.020	3.74	0.91	2.61	0.26
	VF_P5	2.67	0.69	0.0092	0.22	5.111	0.11	0.40	0.051	0.016	5.81	1.43	4.48	0.59
	VF_P4	2.73	0.73	0.0069	0.17	3.104	0.15	0.42	0.047	0.021	2.48	0.87	1.55	0.07
	VF_P3	2.56	0.77	0.0116	0.47	5.010	0.11	0.44	0.046	0.013	3.33	1.63	1.70	0.26
	VF_P2	3.18	3.60	0.0045	0.19	0.739	0.12	0.46	0.053	0.017	5.33	0.19	3.95	2.99
	VF_P1	2.49	0.54	0.0062	0.21	3.100	0.12	0.46	0.055	0.011	2.30	0.89	1.41	0.06
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	2.53	0.54	0.0039	0.17	3.58	0.12	0.44	0.054	0.012	2.37	0.94	1.43	0.38
	AM_SPM2.6	2.56	0.56	0.0040	0.21	4.34	0.05	0.46	0.051	0.013	2.78	1.12	1.48	0.40
	AM_SPM2.5	2.32	0.58	0.0252	0.88	41.77	0.17	0.45	0.042	0.026	13.96	12.65	1.31	0.31
	AM_SPM2.4	2.53	2.07	0.0276	0.61	29.57	0.39	0.44	0.047	0.094	18.57	8.74	9.83	2.27
	AM_SPM2.3	2.59	0.65	0.0042	0.27	3.64	0.06	0.48	0.051	0.021	3.95	0.98	2.86	0.36
	AM_SPM2.2	2.68	0.59	0.0065	0.35	5.79	0.10	0.48	0.051	0.015	3.61	1.77	1.83	0.31
	AM_SPM2.1	2.63	0.39	0.0053	0.39	4.00	0.04	0.52	0.046	0.013	2.09	1.21	0.88	0.21
	AM_SPM1.4	2.54	0.56	0.0115	0.57	9.85	0.15	0.55	0.050	0.040	6.16	3.14	3.02	0.33
	AM_SPM1.3	2.56	0.71	0.0144	0.38	7.10	0.12	0.49	0.054	0.034	8.11	1.78	5.98	0.58
	AM_SPM1.2	2.44	0.74	0.0218	0.51	16.41	0.26	0.46	0.059	0.031	13.28	4.86	8.42	0.75
	AM_SPM1.1	2.55	0.44	0.0057	0.38	3.08	0.07	0.50	0.054	0.010	2.40	0.87	1.47	0.18
	AM_P2	2.34	0.39	0.0046	0.20	7.44	0.11	0.43	0.044	0.008	2.99	2.17	0.82	0.21
	AM_P1	2.35	0.52	0.0061	0.16	3.80	0.07	0.44	0.050	0.014	1.19	1.11	0.08	0.01
	Padrões	Average Shale	3.12	0.54	0.0096	0.18	0.18	0.13	0.34	0.053	0.008	0.04	0.02	0.02
PAAS		2.93	0.50	0.0085	0.13	0.09	0.09	0.31	0.060	0.007				
UCC		3.82	0.48	0.0095	0.18	0.31	0.30	0.29	0.047	0.008				

Tabela 4.11: Fatores de enriquecimento (EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos maiores, carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica

	EF	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	TC	TIC	TOC	S
Fm de Cabaços	CM2	0.7	1.9	0.7	0.8	11.4	0.6	0.4	1.1	2.1	127.5	16.9	210.4	43.0
	CM1	0.6	0.7	1.0	1.0	9.2	0.1	0.4	1.0	0.8	20.5	32.2	11.8	8.8
	PED3	0.6	0.9	0.7	1.7	81.7	2.9	0.5	0.8	2.2	145.7	261.1	59.1	2.8
	PED2	0.5	0.4	0.2	0.4	5.5	0.2	0.4	0.6	0.2	9.1	15.2	4.6	0.2
	PED1	0.6	0.6	0.1	0.4	3.6	0.3	0.4	0.6	0.7	24.2	26.8	22.3	0.7
	VV-2	0.4	0.8	0.5	0.3	24.3	0.1	0.2	0.8	1.1	50.9	74.0	33.5	1.1
	VV-1	0.4	0.6	0.2	0.4	16.8	0.1	0.4	1.1	0.6	40.0	48.5	33.7	1.6
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	0.9	1.8	3.1	1.7	44.6	0.8	1.2	1.0	2.1	127.2	145.7	117.7	22.5
	VF_SPM1	0.9	5.0	3.1	2.4	35.1	1.3	0.8	1.0	5.0	135.1	120.4	146.2	86.5
	VF_P7	0.9	1.1	1.0	1.2	41.4	0.8	1.2	0.9	2.9	145.3	118.0	165.8	17.6
	VF_P6	0.8	1.0	0.7	1.1	16.3	0.9	0.9	0.9	2.5	94.6	53.6	115.5	9.5
	VF_P5	0.9	1.3	1.0	1.2	28.7	0.8	1.2	1.0	2.0	146.7	84.2	198.2	21.7
	VF_P4	0.9	1.3	0.7	1.0	17.4	1.1	1.2	0.9	2.7	62.7	51.5	68.5	2.6
	VF_P3	0.8	1.4	1.2	2.6	28.2	0.8	1.3	0.9	1.6	84.2	96.3	75.0	9.5
	VF_P2	1.0	6.6	0.5	1.1	4.2	0.9	1.4	1.0	2.2	134.5	10.9	174.5	110.3
VF_P1	0.8	1.0	0.6	1.2	17.4	0.9	1.4	1.0	1.4	58.1	52.2	62.5	2.1	
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	0.8	1.0	0.4	0.9	20.1	0.9	1.3	1.0	1.5	59.9	55.5	63.2	14.1
	AM_SPM2.6	0.8	1.0	0.4	1.2	24.4	0.4	1.3	1.0	1.7	70.3	66.0	65.6	14.7
	AM_SPM2.5	0.7	1.1	2.6	5.0	234.8	1.3	1.3	0.8	3.3	352.5	745.3	58.0	11.4
	AM_SPM2.4	0.8	3.8	2.9	3.4	166.2	2.9	1.3	0.9	11.9	469.0	515.0	434.4	83.5
	AM_SPM2.3	0.8	1.2	0.4	1.5	20.5	0.5	1.4	1.0	2.6	99.8	57.6	126.3	13.2
	AM_SPM2.2	0.9	1.1	0.7	2.0	32.6	0.8	1.4	1.0	1.9	91.1	104.5	81.0	11.4
	AM_SPM2.1	0.8	0.7	0.6	2.2	22.5	0.3	1.5	0.9	1.7	52.7	71.2	38.7	7.6
	AM_SPM1.4	0.8	1.0	1.2	3.2	55.4	1.1	1.6	0.9	5.1	155.7	185.3	133.4	12.0
	AM_SPM1.3	0.8	1.3	1.5	2.2	39.9	0.9	1.4	1.0	4.3	204.8	104.9	264.4	21.4
	AM_SPM1.2	0.8	1.4	2.3	2.9	92.3	1.9	1.4	1.1	3.9	335.3	286.5	371.9	27.7
	AM_SPM1.1	0.8	0.8	0.6	2.2	17.3	0.5	1.5	1.0	1.3	60.5	51.0	65.1	6.6
	AM_P2	0.8	0.7	0.5	1.1	41.8	0.8	1.3	0.8	1.0	75.4	127.7	36.2	7.6
	AM_P1	0.8	1.0	0.6	0.9	21.4	0.5	1.3	1.0	1.8	30.0	65.2	3.6	0.3

Tabela 4.12: Concentrações em elementos traço de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em ppm. n.d.: não determinado

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	
Fm de Cabaços	CM2	32	74	<0.5	16.1	57.8	15	<2	7.6	32	59	37	0.6	9.9	147	8.7	2.5	53	23	16	129
	CM1	14	102	<0.5	17.2	88.5	13	<2	11.9	42	17	83	0.8	15.1	229	11.2	2.0	99	28	33	144
	PED3	9	78	<0.5	5.7	20.5	14	<2	2.3	17	<5	33	0.5	4.0	512	2.3	2.8	53	7	48	31
	PED2	5	185	<0.5	12.7	90.4	47	<2	9.8	60	11	137	1.5	16.9	133	9.3	2.0	188	20	47	89
	PED1	74	352	<0.5	17.2	97.7	61	2	8.2	95	17	127	2.4	11.7	147	9.6	11.0	271	16	326	98
	VV-2	6	75	<0.5	6	58.3	14	8	6.9	34	12	49	1.1	10.4	798	6.4	5.3	86	17	15	66
	VV-1	3	121	<0.5	4.3	64.6	12	4	8.1	36	13	129	1.8	10.0	443	8.2	5.9	104	17	12	114
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	8	135	1.8	16.4	52.8	48	24	n.d.	87	30	60	2.5	7.7	1279	4.0	3.4	77	17	272	47
	VF_SPM1	44	165	0.6	38.5	41	121	40	4.3	227	158	26	7.5	6.4	1326	4.0	4.0	97	19	43	52
	VF_P7	5	207	<0.5	7.4	45.9	45	17	3.4	51	27	50	1.0	9.3	998	3.5	3.4	55	29	67	64
	VF_P6	6	246	8.6	13.2	62.9	71	129	n.d.	113	43	140	2.0	11.1	705	6.1	4.6	252	24	3180	87
	VF_P5	8	259	0.5	12.8	47.9	59	29	4.4	105	38	59	1.7	10.1	690	4.5	4.0	76	25	207	76
	VF_P4	12	303	<0.5	17.5	66.9	52	17	5.7	123	40	86	2.0	12.1	383	5.6	5.2	102	33	155	87
	VF_P3	9	207	1	17.4	55.6	37	30	5	116	33	73	1.9	9.3	718	4.2	3.5	89	23	210	69
	VF_P2	38	1396	5.3	17.9	62.1	107	273	5.6	222	290	75	7.3	9.6	192	5.9	4.4	206	14	2940	92
	VF_P1	7	167	4.2	7.9	70.3	74	12	7.1	84	27	91	1.2	11.2	290	5.5	3.2	163	23	668	95
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	26	172	31	10.5	95.3	79	34	7.5	100	16	97	8.8	10.5	254	5.5	9.0	331	15	2140	90
	AM_SPM2.6	17	168	3.3	9.8	75.2	85	31	4	79	12	81	4.9	9.1	567	5.1	6.9	274	12	201	71
	AM_SPM2.5	4	39	<0.5	1.8	15.8	12	12	0.4	16	<5	17	1.3	1.8	297	0.8	4.1	83	15	7	15
	AM_SPM2.4	7	105	8.8	4.4	16	35	87	n.d.	42	6	30	2.4	2.1	290	1.5	9.2	76	9	732	18
	AM_SPM2.3	21	694	15.2	7.6	69.8	88	196	4.1	125	14	84	5.9	9.4	300	4.6	9.7	296	14	1010	67
	AM_SPM2.2	11	151	<0.5	9	62.4	60	98	5.4	70	11	79	2.6	8.3	368	4.0	7.6	119	18	25	64
	AM_SPM2.1	10	164	<0.5	8.1	77.7	62	13	5.3	44	9	93	1.8	10.3	568	5.6	5.2	139	19	23	65
	AM_SPM1.4	6	100	<0.5	8.4	42.3	54	156	3.5	60	6	52	1.2	6.6	265	3.1	10.9	74	17	17	46
	AM_SPM1.3	7	109	32.8	10.9	43.1	82	335	n.d.	74	14	60	2.4	7.5	438	3.6	9.9	192	14	2510	54
	AM_SPM1.2	4	83	2.3	7.2	25.6	71	172	2	58	6	31	0.5	3.8	289	1.9	5.6	66	16	179	40
	AM_SPM1.1	6	185	<0.5	6.9	62.2	30	8	5.7	42	8	108	0.6	9.5	243	6.1	4.7	60	13	24	78
AM_P2	4	163	1.2	5.2	57.5	43	8	n.d.	25	7	80	0.3	7.6	295	3.9	3.6	68	16	88	51	
AM_P1	13	223	<0.5	11.7	71.6	28	<2	7.1	44	9	92	0.7	11.4	205	5.9	4.4	71	18	47	94	

Tabela 4.13: Concentrações normalizadas ao Al em elementos menores de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Para efeitos de cálculo às amostras em que a concentração elementar se encontra abaixo do limite de deteção (assinaladas a cinzento) foi atribuído um valor igual a metade daquele limite, com exceção do Cd em que foi atribuído valor igual ao da UCC (0.09) dado que metade do limite de deteção é superior ao valor de concentração do AS e da UCC. Valores Elmento traço/Al do AS (Wedepohl, 1971, 1991), PAAS (Taylor & McLennan 1985) e UCC (Rudnick & Gao 2014) reportados como termo de comparação.

		As /Al	Ba /Al	Cd /Al	Co /Al	Cr /Al	Cu /Al	Mo /Al	Nb /Al	Ni /Al	Pb /Al	Rb /Al	Sb /Al	Sc /Al	Sr /Al	Th /Al	U /Al	V /Al	Y /Al	Zn /Al	Zr /Al
Fm de Cabaços	CM2	7.02	16.2	0.020	3.53	12.7	3.29	0.22	1.67	7.02	12.95	8.12	0.13	2.17	32.3	1.92	0.54	11.6	5.05	3.51	28.3
	CM1	1.75	12.7	0.011	2.15	11.1	1.62	0.12	1.49	5.25	2.12	10.37	0.10	1.89	28.6	1.40	0.24	12.4	3.50	4.12	18.0
	PED3	4.48	38.8	0.045	2.83	10.2	6.96	0.50	1.14	8.45	1.24	16.41	0.25	1.99	254.6	1.12	1.38	26.4	3.48	23.87	15.4
	PED2	0.50	18.4	0.009	1.26	9.0	4.66	0.10	0.97	5.95	1.09	13.60	0.15	1.68	13.2	0.93	0.20	18.7	1.98	4.66	8.8
	PED1	7.98	37.9	0.010	1.85	10.5	6.57	0.22	0.88	10.24	1.83	13.69	0.26	1.26	15.8	1.03	1.19	29.2	1.72	35.14	10.6
	VV-2	1.10	13.7	0.016	1.10	10.7	2.56	1.46	1.26	6.22	2.20	8.97	0.20	1.90	146.1	1.17	0.98	15.7	3.11	2.75	12.1
	VV-1	0.45	18.1	0.013	0.64	9.7	1.80	0.60	1.21	5.39	1.94	19.30	0.27	1.49	66.3	1.22	0.88	15.6	2.54	1.80	17.1
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	3.05	51.5	0.687	6.26	20.2	18.32	9.16	n.d.	33.21	11.45	22.90	0.94	2.94	488.2	1.53	1.30	29.4	6.49	103.83	17.9
	VF_SPM1	16.46	61.7	0.224	14.40	15.3	45.27	14.97	1.61	84.93	59.12	9.73	2.81	2.39	496.1	1.51	1.51	36.3	7.11	16.09	19.5
	VF_P7	1.66	68.9	0.030	2.46	15.3	14.97	5.66	1.13	16.97	8.98	16.63	0.33	3.10	332.0	1.17	1.14	18.3	9.65	22.29	21.3
	VF_P6	1.28	52.6	1.840	2.82	13.5	15.19	27.60	n.d.	24.18	9.20	29.96	0.42	2.38	150.9	1.31	0.98	53.9	5.14	680.46	18.6
	VF_P5	2.26	73.0	0.141	3.61	13.5	16.64	8.18	1.24	29.61	10.72	16.64	0.48	2.85	194.6	1.25	1.14	21.4	7.05	58.38	21.4
	VF_P4	2.54	64.3	0.019	3.71	14.2	11.03	3.61	1.21	26.08	8.48	18.24	0.42	2.57	81.2	1.18	1.09	21.6	7.00	32.87	18.4
	VF_P3	2.36	54.3	0.262	4.57	14.6	9.71	7.87	1.31	30.44	8.66	19.16	0.50	2.44	188.4	1.10	0.91	23.4	6.04	55.11	18.1
	VF_P2	10.07	369.9	1.405	4.74	16.5	28.36	72.35	1.48	58.83	76.85	19.88	1.93	2.54	50.9	1.56	1.16	54.6	3.71	779.11	24.4
VF_P1	1.44	34.3	0.863	1.62	14.4	15.20	2.46	1.46	17.25	5.55	18.69	0.25	2.30	59.6	1.13	0.66	33.5	4.72	137.19	19.5	
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	5.46	36.1	6.508	2.20	20.0	16.59	7.14	1.57	20.99	3.36	20.36	1.85	2.20	53.3	1.16	1.90	69.5	3.15	449.27	18.9
	AM_SPM2.6	4.01	39.6	0.778	2.31	17.7	20.05	7.31	0.94	18.64	2.83	19.11	1.16	2.14	133.7	1.21	1.62	64.6	2.83	47.41	16.7
	AM_SPM2.5	4.81	46.9	0.108	2.17	19.0	14.44	14.44	0.48	19.26	3.01	20.46	1.56	2.14	357.4	0.95	4.95	99.9	18.05	8.42	18.1
	AM_SPM2.4	7.56	113.4	9.501	4.75	17.3	37.79	93.93	n.d.	45.35	6.48	32.39	2.57	2.23	313.1	1.62	9.93	82.1	9.72	790.34	19.4
	AM_SPM2.3	5.00	165.1	3.617	1.81	16.6	20.94	46.64	0.98	29.75	3.33	19.99	1.40	2.25	71.4	1.10	2.32	70.4	3.33	240.35	15.9
	AM_SPM2.2	3.07	42.2	0.025	2.52	17.4	16.77	27.39	1.51	19.57	3.07	22.08	0.73	2.32	102.9	1.12	2.12	33.3	5.03	6.99	17.9
	AM_SPM2.1	2.15	35.3	0.019	1.75	16.7	13.36	2.80	1.14	9.48	1.94	20.04	0.39	2.22	122.4	1.20	1.12	29.9	4.09	4.96	14.0
	AM_SPM1.4	2.42	40.3	0.036	3.38	17.0	21.76	62.85	1.41	24.17	2.42	20.95	0.48	2.65	106.8	1.26	4.39	29.8	6.85	6.85	18.5
	AM_SPM1.3	2.72	42.3	12.726	4.23	16.7	31.81	129.97	n.d.	28.71	5.43	23.28	0.92	2.92	169.9	1.40	3.84	74.5	5.43	973.83	21.0
	AM_SPM1.2	2.55	53.0	1.468	4.60	16.3	45.32	109.79	1.28	37.02	3.83	19.79	0.32	2.39	184.5	1.22	3.60	42.1	10.21	114.26	25.5
	AM_SPM1.1	1.27	39.2	0.019	1.46	13.2	6.36	1.70	1.21	8.91	1.70	22.90	0.13	2.01	51.5	1.30	0.99	12.7	2.76	5.09	16.5
	AM_P2	1.18	48.2	0.355	1.54	17.0	12.71	2.37	n.d.	7.39	2.07	23.66	0.09	2.24	87.2	1.15	1.06	20.1	4.73	26.02	15.1
	AM_P1	2.50	42.8	0.017	2.25	13.7	5.38	0.19	1.36	8.45	1.73	17.67	0.13	2.19	39.4	1.13	0.84	13.6	3.46	9.02	18.0
Padrões	Average Shale	1.13	65.6	0.015	2.15	10.2	5.09	0.15	2.04	7.69	2.49	15.84	0.17	1.47	33.9	1.36	0.42	14.7	4.64	10.75	18.1
	PAAS		65.0		2.30	11.0	5.00	0.10	1.90	5.50	2.00	16.00		1.60	20.0	1.46	0.31	15.0	2.70	8.50	21.0
	UCC	0.59	77.1	0.011	2.12	11.9	3.44	0.13	1.47	5.77	2.09	10.31	0.05	1.72	39.3	1.29	0.33	11.9	2.58	8.22	23.7

Tabela 4.14: Fatores de enriquecimento (EF) relativamente ao Average Shale (Wedepohl, 1971;1991) em elementos traço de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica

	EF	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
Fm de Cabaços	CM2	6.2	0.2	1.5	1.6	1.2	0.6	1.5	0.8	0.9	5.2	0.5	0.8	1.5	1.0	1.4	1.3	0.8	1.1	0.3	1.6
	CM1	1.5	0.2	0.8	1.0	1.1	0.3	0.8	0.7	0.7	0.9	0.7	0.6	1.3	0.8	1.0	0.6	0.8	0.8	0.4	1.0
	PED3	4.0	0.6	3.4	1.3	1.0	1.4	3.4	0.6	1.1	0.5	1.0	1.5	1.4	7.5	0.8	3.3	1.8	0.8	2.2	0.9
	PED2	0.4	0.3	0.7	0.6	0.9	0.9	0.7	0.5	0.8	0.4	0.9	0.9	1.1	0.4	0.7	0.5	1.3	0.4	0.4	0.5
	PED1	7.0	0.6	0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	0.4	1.3	0.7	0.9	1.5	0.9	0.5	0.8	2.8	2.0	0.4	3.3	0.6
	VV-2	1.0	0.2	1.2	0.5	1.0	0.5	10.0	0.6	0.8	0.9	0.6	1.2	1.3	4.3	0.9	2.3	1.1	0.7	0.3	0.7
	VV-1	0.4	0.3	1.0	0.3	0.9	0.4	4.1	0.6	0.7	0.8	1.2	1.6	1.0	2.0	0.9	2.1	1.1	0.5	0.2	0.9
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	2.7	0.8	46.7	2.9	2.0	3.6	62.3		4.3	4.6	1.4	5.5	2.0	14.4	1.1	3.1	2.0	1.4	9.7	1.0
	VF_SPM1	14.6	0.9	15.3	6.7	1.5	8.9	101.8	0.8	11.0	23.7	0.6	16.5	1.6	14.6	1.1	3.6	2.5	1.5	1.5	1.1
	VF_P7	1.5	1.0	2.3	1.1	1.5	2.9	38.4	0.6	2.2	3.6	1.1	2.0	2.1	9.8	0.9	2.7	1.2	2.1	2.1	1.2
	VF_P6	1.1	0.8	125.1	1.3	1.3	3.0	187.7		3.1	3.7	1.9	2.5	1.6	4.4	1.0	2.4	3.7	1.1	63.3	1.0
	VF_P5	2.0	1.1	9.6	1.7	1.3	3.3	55.6	0.6	3.8	4.3	1.1	2.8	1.9	5.7	0.9	2.7	1.5	1.5	5.4	1.2
	VF_P4	2.2	1.0	1.4	1.7	1.4	2.2	24.5	0.6	3.4	3.4	1.2	2.5	1.7	2.4	0.9	2.6	1.5	1.5	3.1	1.0
	VF_P3	2.1	0.8	17.8	2.1	1.4	1.9	53.5	0.6	4.0	3.5	1.2	2.9	1.7	5.6	0.8	2.2	1.6	1.3	5.1	1.0
	VF_P2	8.9	5.6	95.5	2.2	1.6	5.6	491.9	0.7	7.6	30.9	1.3	11.4	1.7	1.5	1.2	2.8	3.7	0.8	72.5	1.3
	VF_P1	1.3	0.5	58.6	0.8	1.4	3.0	16.8	0.7	2.2	2.2	1.2	1.5	1.6	1.8	0.8	1.6	2.3	1.0	12.8	1.1
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	4.8	0.6	442.5	1.0	2.0	3.3	48.5	0.8	2.7	1.3	1.3	10.9	1.5	1.6	0.9	4.5	4.7	0.7	41.8	1.0
	AM_SPM2.6	3.5	0.6	52.9	1.1	1.7	3.9	49.7	0.5	2.4	1.1	1.2	6.8	1.5	3.9	0.9	3.9	4.4	0.6	4.4	0.9
	AM_SPM2.5	4.3	0.7	8.2	1.0	1.9	2.8	98.2	0.2	2.5	1.2	1.3	9.2	1.5	10.5	0.7	11.8	6.8	3.9	0.8	1.0
	AM_SPM2.4	6.7	1.7	646.0	2.2	1.7	7.4	638.6		5.9	2.6	2.0	15.1	1.5	9.2	1.2	23.7	5.6	2.1	73.5	1.1
	AM_SPM2.3	4.4	2.5	245.9	0.8	1.6	4.1	317.1	0.5	3.9	1.3	1.3	8.3	1.5	2.1	0.8	5.5	4.8	0.7	22.4	0.9
	AM_SPM2.2	2.7	0.6	1.9	1.2	1.7	3.3	186.2	0.7	2.5	1.2	1.4	4.3	1.6	3.0	0.8	5.1	2.3	1.1	0.7	1.0
	AM_SPM2.1	1.9	0.5	1.5	0.8	1.6	2.6	19.0	0.6	1.2	0.8	1.3	2.3	1.5	3.6	0.9	2.7	2.0	0.9	0.5	0.8
	AM_SPM1.4	2.1	0.6	2.7	1.6	1.7	4.3	427.3	0.7	3.1	1.0	1.3	2.8	1.8	3.1	0.9	10.5	2.0	1.5	0.6	1.0
	AM_SPM1.3	2.4	0.6	865.2	2.0	1.6	6.2	883.7		3.7	2.2	1.5	5.4	2.0	5.0	1.0	9.2	5.1	1.2	90.6	1.2
	AM_SPM1.2	2.3	0.8	99.8	2.1	1.6	8.9	746.5	0.6	4.8	1.5	1.2	1.9	1.6	5.4	0.9	8.6	2.9	2.2	10.6	1.4
	AM_SPM1.1	1.1	0.6	1.4	0.7	1.3	1.2	11.5	0.6	1.2	0.7	1.4	0.7	1.4	1.5	1.0	2.4	0.9	0.6	0.5	0.9
	AM_P2	1.0	0.7	24.1	0.7	1.7	2.5	16.1		1.0	0.8	1.5	0.5	1.5	2.6	0.9	2.5	1.4	1.0	2.4	0.8
	AM_P1	2.2	0.7	1.3	1.0	1.4	1.1	1.3	0.7	1.1	0.7	1.1	0.8	1.5	1.2	0.8	2.0	0.9	0.7	0.8	1.0

Tabela 4.15: Concentrações em elementos de terras raras de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e Fm de Cabaços (Oxfordiano) da Bacia Lusitânica. Valores em ppm. n.d.: não determinado.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	LaN/YbN	LaN/SmN	GdN/YbN		
Fm de Cabaços	CM2	25.70	51.30	6.68	26.60	5.56	1.52	5.66	0.86	4.67	0.90	2.50	0.36	2.37	0.36	135.0	0.90	1.06	1.27	0.80	0.67	1.45	
	CM1	37.40	72.90	8.19	30.20	5.93	1.40	5.45	0.84	5.14	1.02	2.89	0.42	2.59	0.39	174.8	0.96	1.03	1.16	1.07	0.92	1.28	
	PED3	5.80	11.40	1.38	5.05	1.06	0.25	0.96	0.15	0.86	0.17	0.49	0.07	0.42	0.07	28.1	0.93	1.07	1.17	1.02	0.79	1.39	
	PED2	31.50	54.20	5.88	22.40	4.46	0.99	3.38	0.57	3.35	0.65	1.78	0.25	1.68	0.29	131.4	0.91	0.99	1.19	1.38	1.03	1.22	
	PED1	17.70	32.20	3.64	13.20	2.56	0.55	2.09	0.33	1.87	0.40	1.23	0.18	1.18	0.18	77.3	0.92	1.04	1.11	1.11	1.00	1.07	
	VV-2	20.60	40.00	4.51	16.60	3.37	0.74	2.76	0.42	2.59	0.51	1.58	0.23	1.40	0.21	95.5	0.96	1.03	1.13	1.09	0.89	1.20	
	VV-1	19.10	35.40	4.24	15.40	3.07	0.73	2.68	0.42	2.85	0.57	1.80	0.26	1.73	0.25	88.5	0.91	1.07	1.20	0.82	0.90	0.94	
Fm Vale das Fontes	VF_SPM2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	VF_SPM1	16.60	38.50	5.36	22.30	5.00	1.34	5.22	0.77	4.06	0.76	2.05	0.28	1.70	0.26	104.2	0.93	1.06	1.23	0.72	0.48	1.86	
	VF_P7	22.30	38.70	5.67	26.30	5.95	1.45	5.66	0.83	4.62	0.82	2.17	0.29	1.80	0.28	116.8	0.79	1.02	1.17	0.91	0.54	1.91	
	VF_P6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	VF_P5	20.90	36.30	5.20	23.70	5.65	1.28	4.97	0.79	4.34	0.76	2.00	0.28	1.92	0.30	108.4	0.80	1.02	1.14	0.80	0.54	1.57	
	VF_P4	25.00	48.80	6.90	30.90	8.21	1.86	7.70	1.03	5.67	1.03	2.73	0.36	2.25	0.34	142.8	0.85	1.03	1.10	0.82	0.44	2.08	
	VF_P3	18.80	34.20	4.13	18.20	4.40	1.01	4.04	0.65	3.47	0.66	1.64	0.23	1.54	0.26	93.2	0.90	0.97	1.13	0.90	0.62	1.59	
	VF_P2	13.10	25.70	3.75	15.70	4.09	1.18	4.21	0.63	3.37	0.65	1.89	0.27	1.82	0.31	76.7	0.84	1.08	1.33	0.53	0.47	1.40	
	VF_P1	24.30	39.90	5.20	20.40	5.03	1.00	4.02	0.61	3.49	0.68	1.83	0.27	1.81	0.28	108.8	0.82	1.07	1.04	0.99	0.70	1.35	
Fm Água de Madeiros	AM_SPM2.7	18.50	32.50	3.56	13.60	2.99	0.57	2.23	0.39	2.40	0.44	1.26	0.19	1.31	0.20	80.1	0.92	1.00	1.03	1.04	0.90	1.03	
	AM_SPM2.6	16.00	29.60	3.74	14.60	2.93	0.62	2.58	0.40	2.36	0.47	1.36	0.20	1.21	0.19	76.3	0.88	1.06	1.06	0.98	0.79	1.29	
	AM_SPM2.5	11.30	16.80	1.92	8.33	1.83	0.38	1.60	0.24	1.39	0.26	0.70	0.10	0.65	0.10	45.6	0.82	0.95	1.04	1.28	0.90	1.49	
	AM_SPM2.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	AM_SPM2.3	16.10	29.00	4.00	15.50	3.33	0.74	2.92	0.43	2.45	0.46	1.35	0.19	1.12	0.16	77.8	0.83	1.10	1.12	1.06	0.70	1.58	
	AM_SPM2.2	16.60	29.20	3.49	13.10	2.72	0.67	2.59	0.44	2.63	0.48	1.33	0.20	1.25	0.20	74.9	0.88	1.05	1.19	0.98	0.89	1.26	
	AM_SPM2.1	18.80	36.20	5.02	19.20	4.25	0.93	3.83	0.58	3.23	0.60	1.82	0.25	1.62	0.23	96.6	0.86	1.11	1.09	0.86	0.64	1.43	
	AM_SPM1.4	12.00	23.00	3.24	12.70	2.77	0.62	2.56	0.41	2.44	0.47	1.32	0.19	1.17	0.18	63.1	0.85	1.11	1.10	0.76	0.63	1.33	
	AM_SPM1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	AM_SPM1.2	9.42	18.80	2.10	8.82	2.23	0.46	1.99	0.29	1.69	0.34	0.97	0.15	0.94	0.14	48.3	0.98	0.96	1.02	0.74	0.61	1.28	
	AM_SPM1.1	13.00	23.60	2.89	10.40	2.11	0.46	1.78	0.29	1.85	0.39	1.24	0.18	1.17	0.17	59.5	0.89	1.09	1.12	0.82	0.90	0.92	
	AM_P2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	AM_P1	19.70	32.90	4.29	16.10	3.37	0.78	2.86	0.47	2.95	0.60	1.82	0.26	1.67	0.26	88.0	0.83	1.09	1.18	0.87	0.85	1.04	

4.2.3: Discussão

4.2.3.1: Composição e condições de paleo-intemperismo das fontes de sedimentos

Nas amostras em estudo alguns dos elementos tradicionalmente utilizados em estudos de proveniência sedimentar exibem importante contributo autigênico, nomeadamente os REE, o Y e o Co, impossibilitando a sua utilização como traçadores de proveniência; assim, a análise que se segue é sustentada nos elementos que demonstram contributo detrítico claramente predominante e que são, por esse motivo, menos suscetíveis de terem sido afetados por processos de alteração pós-deposicional. Como atrás demonstrado, o Ti, Th, Nb e Sc apresentam forte correlação linear quando projetados contra o Al_2O_3 (e entre eles), formando alinhamentos que contêm a origem do referencial ou que passam próximo à mesma, sugerindo comportamento geoquímico imóvel, idêntico comportamento hidrodinâmico e controle primário da sua concentração por fontes detríticas.

De entre as razões entre elementos imóveis de comportamento geoquímico contrastante o Th/Sc é particularmente sensível a variações na composição das fontes detríticas, em função da grande amplitude de variação registada nesta razão entre rochas de natureza quartzo-feldspática e ferro-magnésiana (por exemplo, a razão Th/Sc média em granitos fanerozoicos é de 3.6, contra o valor de 0.07 verificado em basaltos da mesma idade; Condie 1993). Nas amostras estudadas a razão Th/Sc apresenta valor médio de 0.53 ± 0.08 na Fm AM, 0.50 ± 0.08 na Fm VF e 0.71 ± 0.14 na Fm Cab, inferiores aos registados pelo AS (0.92), PAAS (0.91) e UCC (0.75). De acordo com a compilação apresentada por Cullers (2002), solos e sedimentos derivados de fontes graníticas apresentam valores Th/Sc entre 0.64 e 18.1 enquanto aqueles resultantes de fontes de natureza máfica exibem valores entre 0.005 e 0.4. Os valores Th/Sc das amostras estudadas apontam para uma composição detrítica média de natureza menos evoluída do que aquela presente nos folhelhos de referência (AS e PAAS), particularmente para as unidades do Jurássico Inferior, resultante de mistura em proporções variáveis entre um componente quartzo-feldspático, de caráter predominante e composicionalmente semelhante ao PAAS/AS e outro, subordinado, de natureza ferro-magnésiana, enriquecido em elementos incompatíveis. Esta hipótese parece ser corroborada pelos valores obtidos para as razões Nb/Sc, $Ti/(Nb \cdot 100)$ e $Al/(Sc \cdot 1000)$ que mostram tendência semelhante à da razão Th/Sc, assim como pelo resultado da projeção em

diagramas binários destes indicadores de diferenciação magmática, claramente consistentes com mistura binária entre tais componentes (Figs. 4.32 e 4.34).

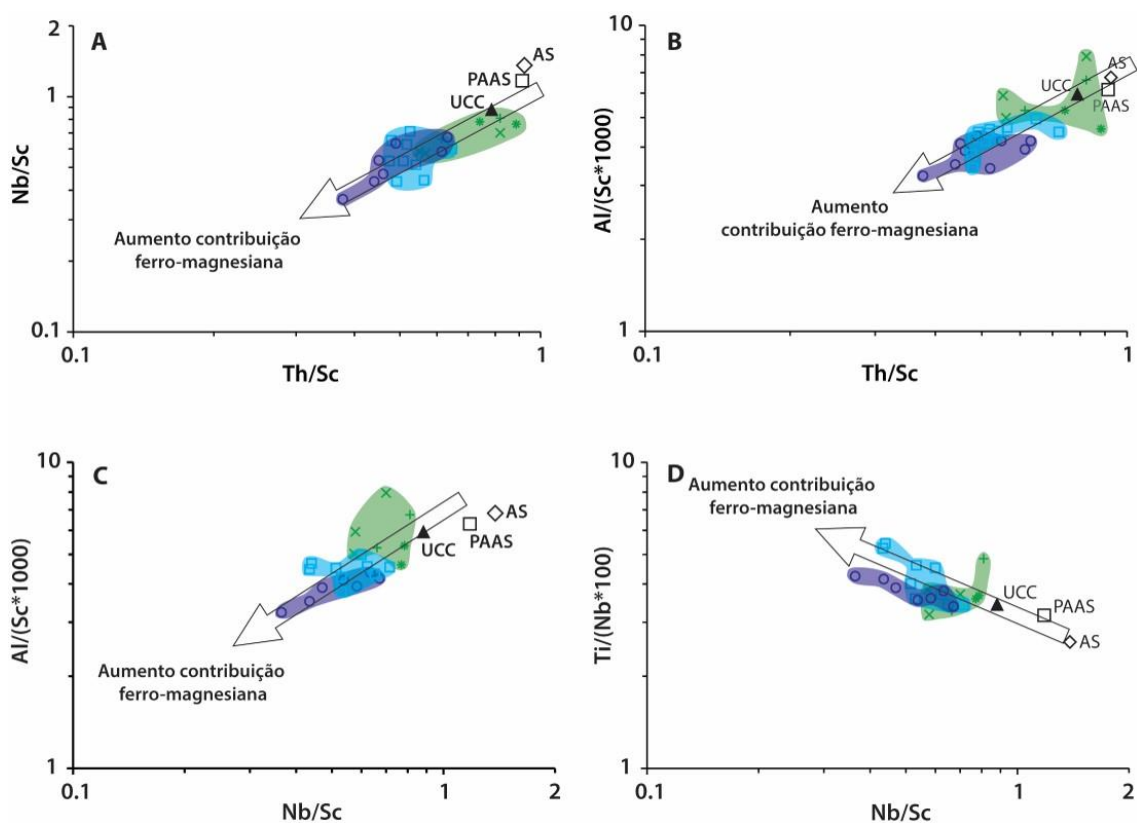


Figura 4.24: Diagramas binários Th/Sc vs Nb/Sc (A), Th/Sc vs Al/(Sc*1000) (B), Nb/Sc vs Al/(Sc*1000) (C) e Nb/Sc vs Ti/(Nb*100) (D) mostrando separação geral entre as unidades estudadas atribuída à adição em proporções variáveis de um componente de natureza ferro-magnésiana a um outro, predominante, de composição quartzo-feldspática semelhante à da UCC/AS/PAAS. Legenda: ver Fig. 4.26.

A BL é limitada a Este pela Zona Centro Ibérica (ZCI) e pela Zona de Ossa Morena (ZOM) do Maciço Hespérico e a Oeste por um conjunto de horsts de idade Varisca, atualmente representados pelos ilhéus das Berlengas e Farilhões na porção *offshore* da bacia (Fig. 2.5). Assumindo que a composição atual destes terrenos pode ser tomada como representativa da sua composição à época de deposição das amostras estudadas, as rochas ígneas e metamórficas máficas a intermédias da ZOM (anfíbolitos, gabros e dioritos) (e.g.: Pereira et al. 2007; Solá 2007; Henriques 2013) poderão ter constituído a fonte de material detrítico de natureza ferro-magnésiana responsável pelo desvio observado no sentido de composições menos evoluídas do que o AS/PAAS/UCC, uma vez que nem a ZCI nem os afloramentos variscos presentes nos ilhéus das Berlengas e Farilhões apresentam volumes comparáveis de rochas pouco evoluídas (Capdevila and Mougnot 1988; Ribeiro et al. 1990). Assim, enquanto sedimentos derivados da ZCI e dos afloramentos variscos da margem Oeste da bacia apresentariam razões entre

elementos imóveis refletindo composições médias próximas ou mais evoluídas do que as do AS/PAAS/UCC em função da mistura entre componentes derivados dos metassedimentos e granitóides de natureza quartzo-feldspática, aqueles com origem na ZOM exibiriam composições tendencialmente menos evoluídas, refletindo a mistura de detritos derivados da erosão de litótipos de natureza quartzo-feldspática (granitóides, ortognaisses e metavulcânicas félsicas), com outros de natureza ferromagnesianas, resultantes do desmonte dos protólitos ígneos máficos a intermédios (anfíbolitos, gabros e dioritos). Se esta hipótese estiver correta, tal implica uma maior contribuição relativa de sedimentos provenientes da ZOM, transportados por paleocorrentes de ESE-SE, durante a deposição das unidades ricas em matéria orgânica da Formação Água de Madeiros e da Fm Vale das Fontes (Jurássico Inferior) do que durante a deposição da Fm de Cabaços (Jurássico Superior), em boa concordância com o contexto deposicional em sistema de rampa carbonática homoclinal com inclinação para WNW/NW proposto para o Jurássico Inferior (Wilson et al. 1989; Duarte and Soares 2002; Azerêdo et al. 2003; Duarte et al. 2010). No seguimento da regressão forçada do Caloviano a bacia sofreu uma importante reconfiguração, com a sedimentação a retomar durante o Oxfordiano Inferior (?) a Médio com a deposição da Fm de Cabaços em um sistema predominantemente carbonático, complexo e fortemente variável (ambientes lagunares de água doce a salobra e marinhos marginais a rasos), com inclinação geral para WSW/SW (Azerêdo et al. 2002; Pimentel and Reis 2016). Esta reconfiguração bacinal parece encontrar reflexo nas razões entre elementos imóveis dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm Cabaços através de uma diminuição na proporção de componentes ferromagnesianos (tentativamente derivados da ZOM), comparativamente ao verificado nas unidades do Jurássico Inferior, sugerindo uma maior contribuição sedimentar proveniente da ZCI (e do horsts das Berlengas?).

As condições climáticas exercem o controle principal na taxa com que os processos intempéricos atuam sobre a crosta continental superior (Nesbitt 2003). O intemperismo químico traduz-se numa perda progressiva de Ca^{2+} , Na^+ , K^+ (Nesbitt 2003) e Si^{4+} (Ruxton 1968), por hidrólise das fases minerais mais vulneráveis presentes nas rochas expostas aos agentes intempéricos, como os feldspatos, e na formação de argilo-minerais mais estáveis em condições superficiais. A mineralogia destes minerais neoformados apresenta muito maior dependência das condições climáticas a que as rochas expostas (i.e. os terrenos emersos que limitam a bacia) são sujeitas do que da sua

composição química, dado que as diferenças entre minerais neoformados a partir de rochas composicionalmente distintas são muito menores do que as observadas entre os produtos de intemperismo químico de rochas de composição idêntica sujeitas a condições climáticas diferentes (Cox and Lowe 1995). Apesar de neste trabalho não serem calculados os diversos índices de alteração comumente citados na literatura como modo de avaliação do grau de intemperismo químico das rochas fontes de sedimentos [índice de alteração química (CIA: Nesbitt and Young 1982); índice de intemperismo químico (CIW: Harnois 1988); índice de alteração dos plagioclásios (PIA: Fedo et al. 1995)], em função do elevado conteúdo em CaO e importante contributo autigênico em Na₂O que induziriam erros muito significativos na correção do CaO (CaO*) e, conseqüentemente, nos valores calculados para estes índices, é ainda assim possível tecer algumas considerações quanto às condições de paleo-intemperismo dos terrenos que constituíram fonte de sedimentos das amostras estudadas com base nas relações entre os conteúdos de K₂O, SiO₂ e Al₂O₃. A Fm AM e a Fm VF apresentam valor médio da razão K₂O/Al₂O₃ de 0.30±0.02 e 0.25±0.04, respectivamente, próximo e ligeiramente inferior ao valor desta razão na illita (~0.30; Cox et al. 1995b), e muito mais elevado do que o valor médio da Fm Cab (0.09±0.02). Estes dados, juntamente com a projeção no diagrama ternário SiO₂ – Al₂O₃·5 – K₂O·10 (Fig. 4.33), apontam claramente para uma predominância de composições ilíticas nas amostras da Fm AM e da Fm VF e de uma composição mais aluminosa nos exemplares da Fm Cab, assinalando um possível enriquecimento em argilas de natureza caulinítica. O desvio verificado por algumas amostras da Fm AM no sentido do vértice K₂O poderá ser dever-se à presença marginal de feldspato potássico ou

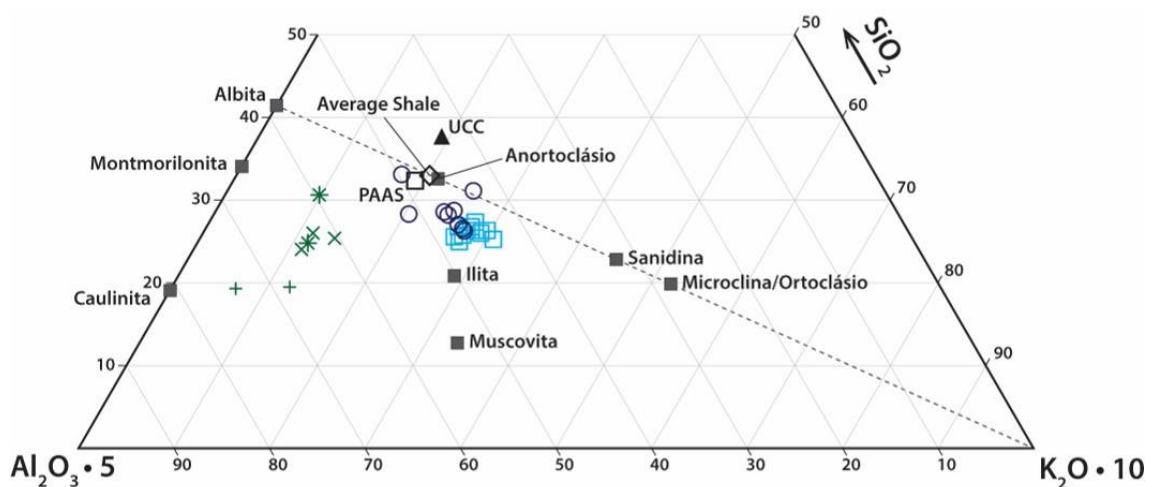


Figura 4.25: Diagrama ternário apresentando a projeção das amostras da Fm Água de Madeiros, da Fm Vale das Fontes e da Fm de Cabaço no sistema SiO₂ – Al₂O₃·5 – K₂O·10. Composição do Average Shale (Wedepohl, 1971), Post-Archean Average Shale (PAAS; Taylor and McLennan 1985), Crosta Continental Superior (UCC; Rudnick and Gao 2014), microclina/ortoclásio, sanidina, anortoclásio, albita, montmorilonita, illita muscovita e caulinita são apresentadas como referência. Legenda: ver Fig. 4.26.

a processos de metassomatismo-K durante a diagênese. No cômputo geral os dados sugerem condições climáticas substancialmente distintas durante a deposição das unidades estudadas. Os valores mais baixos das razões K_2O/Al_2O_3 e SiO_2/Al_2O_3 das amostras da Fm Cab apontam para condições mais intensas de intemperismo químico nas áreas fontes de sedimentos durante a sua deposição, resultando numa lixiviação mais efetiva de K^+ e Si^{4+} relativamente ao Al^{3+} , do que durante a deposição da Fm AM e da Fm VF, indicando condições climáticas substancialmente mais húmidas durante o Oxfordiano Inferior/Médio do que durante o Sinemuriano – Pliensbaquiano.

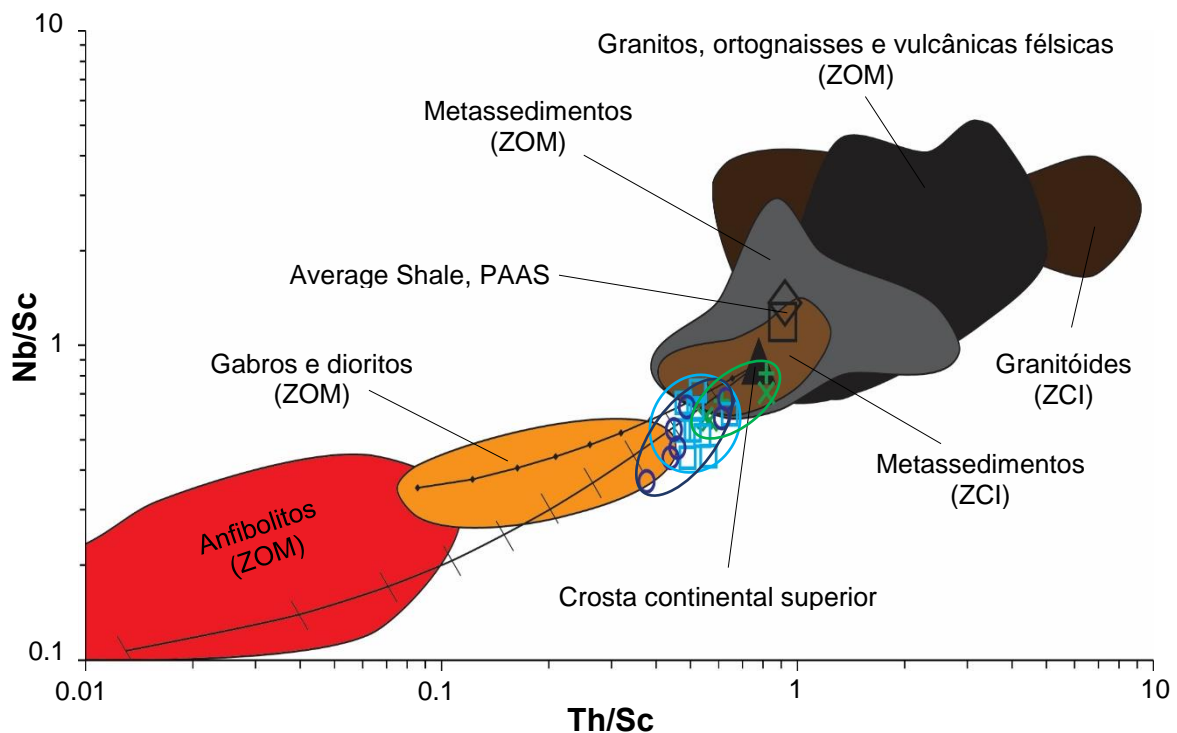


Figura 4.26: Diagrama Th/Sc vs Nb/Sc apresentando uma compilação não-exaustiva de dados da literatura de potenciais fontes de sedimentos das amostras estudadas provenientes da Zona de Ossa Morena (ZOM) e da Zona Centro-Ibérica (ZCI) [ZOM: Pereira et al. (2006, 2007); Solá (2007); Chichorro et al. (2008); Moita et al. (2009); Henriques (2013); Lima et al. (2013). ZCI: Beestma (1995); Villaseca et al. (2014); Fuenlabrada et al. (2015)]. Por uma questão de clareza são apresentados campos correspondentes às amostras contidas no intervalo entre o 16°-84° percentil, com exceção dos dados dos maciços de Portalegre e Carrascal em que os campos correspondem à envolvente dos valores médios apresentados por Solá (2007). As duas possíveis linhas de mistura têm como extremos a composição da UCC [McLennan 2001: Th/Sc = 0.79; Nb/Sc = 0.88; Th = 10.7 ppm; Sc = 13.6 ppm; Nb = 12 ppm] e a mediana dos anfibolitos do Maciço de Évora (Pereira et al. (2007): Th/Sc = 0.013; Nb/Sc = 0,11; Th = 0.55 ppm; Sc = 42 ppm; Nb = 4.7 ppm) ou os gabros do Maciço de Carrascal da ZOM (Solá (2007): Th/Sc = 0.09; Nb/Sc = 0.34; Th = 2.3 ppm; Sc = 27 ppm; Nb = 9.3 ppm]. Legenda das amostras estudadas: ver Fig. 4.26.

4.2.3.2. Condições paleo-ambientais durante a deposição dos níveis ricos em matéria orgânica jurássicos da Bacia Lusitânica

4.2.3.2.1. Sistemática COT-S-Fe

A relação entre o COT, o S e Fe é avaliada com base em concentrações normalizadas ao Al, por forma a descontar os efeitos de diluição induzidos pelo elevado e variável conteúdo em carbonato nas amostras estudadas e assumindo que todo o enxofre presente nas mesmas se encontra sob a forma de sulfeto.

A aplicação das relações entre COT, S e Fe na avaliação de condições paleoambientais de deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica resulta essencialmente dos desenvolvimentos decorrentes dos trabalhos pioneiros de Berner e colaboradores (e.g. Berner, 1970, 1984; Berner and Raiswell, 1983, 1984; Raiswell and Berner, 1985) que investigaram os mecanismos de formação de pirita em sedimentos marinhos normais (i.e., depositados sob coluna de água oxidante e em condições de salinidade normal). Os autores concluíram que a decomposição da matéria orgânica por bactérias aeróbicas conduz à progressiva exaustão do O₂ próximo ao interface água-sedimento, promovendo o prosseguimento da decomposição por intermédio de bactérias anaeróbicas segundo uma sequência de reações redox que envolve a utilização progressiva de diferentes oxidantes disponíveis no sistema, segundo uma ordem definida pelo maior ganho de energia por estes organismos: nitrato, manganês, ferro e sulfato (Froelich et al. 1979). A decomposição da matéria orgânica por intermédio de redução do sulfato tem como produto o sulfeto de hidrogênio (H₂S). Na presença de ferro reativo, ou seja, quando a componente detrítica do sedimento contém fases minerais, tipicamente óxidos e hidróxidos (de ora avante denominados oxi-hidróxidos) de Fe em que o Fe³⁺ é facilmente disponibilizado e reduzido para Fe²⁺, a sua reação com H₂S resulta na precipitação de pirita. A quantidade de pirita formada em sedimentos marinhos pode ser limitada por três fatores: i) quantidade de matéria orgânica metabolizável; ii) concentração de sulfato na coluna de água e/ou águas intersticiais; e iii) quantidade de Fe reativo (Berner and Raiswell, 1984).

Estudando sedimentos atuais depositados em condições marinhas normais de vários pontos do planeta, Berner (1982) demonstrou a existência de uma correlação positiva entre o carbono orgânico total (COT) e o enxofre preservado sob a forma de pirita

(Spy), com razão $COT/Spy = 2.8 \pm 0.8$ e interceção na origem do referencial (Fig. 4.35). Apesar de esta relação parecer contraintuitiva, uma vez que a precipitação de pirita está diretamente dependente da decomposição da matéria orgânica, sugerindo uma relação inversa entre estes dois componentes, a resolução deste aparente paradoxo prende-se com o fato de grande parte desta última não ser metabolizável (C_{inerte}) e, como tal, ser preservada no sedimento (e.g. Raiswell and Canfield, 2012), sendo a razão C_{inerte}/C_{total} o principal fator limitante para a formação de pirita em sedimentos depositados em condições marinhas normais.

Por sua vez, a formação de pirita em sedimentos depositados em ambientes de baixa salinidade (água doce ou salobra) é fortemente limitada pela baixa concentração de sulfato dissolvido, o qual é rapidamente consumido e esgotado durante a decomposição da matéria orgânica por redução do sulfato nos primeiros centímetros do sedimento. A ausência de sulfato disponível no sistema e consequente limitação da formação de pirita durante o soterramento permite a acumulação de sedimentos com elevado conteúdo orgânico e muito baixo Spy, os quais apresentam razões COT/S muito mais elevadas (~10 a > 100) do que aqueles depositados em ambiente marinho normal (Berner and Raiswell 1984).

O desenvolvimento de condições euxínicas permite que a reação do H_2S com o Fe^{2+} ocorra tanto no seio dos sedimentos como na coluna de água, podendo resultar em dois cenários distintos em que a relação entre o COT e o Spy se encontra essencialmente dependente da disponibilidade de Fe reativo (o fator limitante mais comum em condições euxínicas). Quando a deposição dos sedimentos ocorre num ambiente em que não há limitação de Fe reativo (cenário 1), a presença de H_2S na coluna de água permite a precipitação de pirita (singenética) sem intermediação direta de matéria orgânica, resultando em sedimentos com baixa correlação entre o COT e o Spy e razões COT/Spy tipicamente inferiores às verificadas em sedimentos marinhos normais (Berner 1984). Da posterior precipitação de pirita nos sedimentos (diagenética), em íntima relação com a decomposição da matéria orgânica (que funciona a partir deste ponto como fator limitante), pode desenvolver-se uma correlação positiva entre o COT e o Spy, com interceto positivo no eixo deste último, projetando-se as amostras geralmente acima da linha definida pelos sedimentos depositados marinhas normais; a componente singenética do Spy pode ser identificada pelo valor do interceto nesse eixo, i.e., quando o valor de COT é igual a zero (Raiswell and Berner, 1985). Em ambientes euxínicos caracterizados

por elevado aporte de matéria orgânica metabolizável e/ou baixo aporte de material detrítico, a exaustão de Fe reativo no sistema (cenário 2) pode tornar-se no fator limitante à formação de pirita. Neste cenário os sedimentos resultantes apresentam razões COT/Spy elevadas, projetam-se tipicamente abaixo da linha definida pelos sedimentos depositados em condições marinhas normais e mostram concentrações de Spy relativamente constantes e independentes do conteúdo em matéria orgânica (Raiswell and Berner, 1985; Raiswell et al, 1988; Lyons and Berner, 1992). Nesta situação de limitação de Fe reativo uma covariação positiva entre o COT e o Spy indica formação singenética de pirita em que a deposição de Fe reativo se encontra fortemente relacionada com a deposição da matéria orgânica, sob a forma de complexos Fe^{3+} -matéria orgânica e/ou agregados de hidróxidos de Fe-matéria orgânica, da qual resulta também uma covariação positiva entre o COT e o Fe (Raiswell and Berner, 1985).

As amostras de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros caracterizam-se por valores da razão COT/S superiores aos dos sedimentos marinhos normais (Fig. 4.35A). Algumas amostras projetam-se próximo ao limite inferior do campo das condições marinhas normais, mas as razões COT/S tornam-se progressivamente mais elevadas com o aumento da razão TOC/Al, alinhando-se segundo um trend de correlação linear positiva ($r^2 = 0.86$) com interceto positivo no eixo do S/Al; esta última característica é normalmente tida como indicação da formação de pirita singenética (Raiswell & Berner 1985), sugerindo que o H_2S se encontrava presente na coluna de água pelo menos durante a deposição dos níveis que apresentam TOC/Al mais elevado. Esta tendência global positiva de aumento do COT com o aumento do S sugere associação entre os processos geoquímicos responsáveis pela preservação da matéria orgânica e de fixação de enxofre nos sedimentos. Os conteúdos relativamente baixos em S, quando comparados com os de COT, poderiam resultar de intemperismo superficial destas amostras, todavia, apesar de essa possibilidade não poder ser excluída, considero-a improvável uma vez que nesse caso dificilmente se produziria a correlação observada entre o COT e o S, dada a mais rápida oxidação da pirita relativamente à matéria orgânica durante o intemperismo químico. Posto isto, a relação de aumento da razão COT/S com o aumento do conteúdo em COT deverá resultar de uma discrepância da quantidade de matéria orgânica metabolizável relativamente à quantidade de Fe reativo no sistema, em que a primeira excede claramente a segunda, levando à exaustão do reservatório de Fe reativo por reação do Fe disponível com o abundante H_2S gerado através da redução do

sulfato durante a decomposição da matéria orgânica; esta situação conduz à preservação de matéria orgânica nos sedimentos sem que haja uma correspondente fixação de enxofre sob a forma de pirita. O desenvolvimento de condições de limitação de Fe reativo é particularmente favorecida em ambientes caracterizados por elevado aporte de matéria orgânica metabolizável (e.g. matéria orgânica amorfa), favorecendo o desenvolvimento de condições euxínicas, e/ou baixo aporte de material detrítico (como em sedimentos de elevada componente carbonática) (Berner 1984; Raiswell and Berner 1985; Lyons and Berner 1992). As condições de limitação em Fe verificadas em alguns níveis da Fm AM poderão ter sido favorecidas pela combinação de um aumento das taxas de produtividade primária e consequente maior transporte de matéria orgânica para o sedimento, associadas a uma baixa disponibilidade de Fe nos sedimentos em função do reduzido aporte detrítico resultante da acumulação preferencial dos sedimentos de natureza terrígena nos setores mais proximais do sistema de rampa carbonática. Esta situação poderá ter promovido as condições necessárias para a sulfurização da matéria orgânica e/ou difusão de H₂S das águas intersticiais para a coluna de água, com o desenvolvimento de condições euxínicas durante a deposição dos níveis mais ricos em matéria orgânica. A amostra de folhelho negro rico em pirita (AM_SPM2.4) destaca-se das restantes amostras da Fm AM por registar os valores mais elevados de COT/Al, S/Al e Fe/Al (2.07), e por apresentar uma razão COT/S mais baixa do que as restantes amostras ricas em COT, mas ainda assim menor do que o limite inferior dos sedimentos depositados em condições marinhas normais. Este nível de folhelho negro deve ter sido depositado em condições semelhantes às do grupo de amostras com razão COT/S mais elevada, mas sem limitação significativa de Fe reativo (e possivelmente com uma fonte adicional de Fe – ver discussão abaixo), permitindo a fixação de uma maior quantidade de enxofre, gerado pela redução de sulfato durante a degradação de matéria orgânica, sob a forma de pirita. Um grupo de amostras exhibe razões Fe/Al (0.39 a 0.44) mais baixas do que o Average Shale (Fe/Al = 0.54) e do que a amostra “estéril” AM_P1 (Fe/Al = 0.52), às quais se associam ainda os valores mais baixos de S/Al de entre as amostras ricas em matéria orgânica da Fm AM. Estes valores indicam que a zona de redução do sulfato não se desenvolveu na faixa mais superficial dos sedimentos, permitindo perda de Fe por difusão para a coluna de água sob condições de deficiência de oxigênio e sulfeto (zona de redução do Fe). Os valores de Fe/Al para as restantes amostras situam-se entre valores próximos ao do AS e 0.74, indicando um ligeiro incremento na fixação de ferro nos sedimentos. O trend geral de aumento do Fe/Al com o aumento do COT/Al, bem como com o S/Al, aproximando-se da linha da pirita

(Figs. 4.35B e C), sugere associação entre o transporte de Fe reativo e de matéria orgânica para os sedimentos, ou sob a forma de complexos Fe^{3+} -matéria orgânica e/ou agregados de hidróxidos de Fe-matéria orgânica ou devido à equivalência hidrodinâmica entre a matéria orgânica e as nanopartículas/colóides de oxi-hidróxidos de Fe (Berner 1984; Raiswell & Berner 1985). O posicionamento das amostras acima da linha da estequiometria da pirita é interpretado não como evidência de que a formação de pirita foi limitada pela disponibilidade de sulfato, mas sim da existência de uma fração do conteúdo em ferro total (possivelmente associada à componente aluminossilicatada) de baixa reatividade em relação ao H_2S (A. Berner 1984; Canfield et al. 1992). Desta forma a precipitação de pirita teria sido limitada não pela disponibilidade de matéria orgânica, sulfato ou ferro total, mas sim pela disponibilidade de ferro reativo.

As relações entre o COT, S e Fe das amostras da Fm VF são claramente mais heterogêneas do que as verificadas para a Fm AM. Os folhelhos ricos em pirita projetam-se nitidamente acima do campo das condições marinhas normais, indicando que a formação de pirita nestes sedimentos esteve dissociada do fornecimento de matéria orgânica e que não foi limitada pela disponibilidade de sulfato e/ou ferro reativo. Ambientes euxínicos modernos e pretéritos apresentam valores de Fe/Al que se encontram tipicamente abaixo de 2 (Raiswell et al. 2011), sendo que, a título de exemplo, Lyons and Severmann (2006) registraram um valor máximo de 1.2 nos sedimentos euxínicos do Mar Negro. Os elevados valores de Fe/Al destas amostras (tabela 4.11; Fig. 4.35B e C), que excedem largamente os valores registrados nos restantes níveis da Fm VF requerem o envolvimento de uma fonte adicional de Fe reativo. Para explicar estes enriquecimentos Lyons and Severmann (2006) propuseram um mecanismo, denominado “shelf-to-basin shuttle”, no qual os sedimentos presentes nas margens das bacias, situados abaixo da quimioclina e sob condições de redução do ferro (i.e., de deficiência em oxigênio e ausência de H_2S) liberam Fe^{2+} por dissolução redutiva de oxi-hidróxidos de Fe. O transporte do ferro liberado para a zona mais profunda da bacia é realizado ou sob a forma de nanopartículas de oxi-hidróxidos de Fe e/ou complexos organo-metálicos formados a partir da fração de Fe que escapa por difusão para a coluna de água (ambiente oxidante) ou sob a forma dissolvida (Fe^{2+}) ao longo da faixa da massa de água que se encontra sob condições de redução do ferro e que impinge na margem da bacia. Na presença de H_2S este ferro pode precipitar como pirita, conduzindo aos elevados valores de Fe/Al verificados em sedimentos depositados em ambientes euxínicos modernos e

passados (Lyons and Severmann 2006; Raiswell and Canfield 2012). Tal mecanismo poderá ter operado durante a deposição dos níveis de folhelho rico em pirita, aumentando a disponibilidade de ferro reativo no sistema que precipitou sob a forma de pirita na presença de H_2S , ou na coluna de água (condições euxínicas) ou abaixo imediatamente abaixo do interface sedimento-água (condições sulfídicas); processo semelhante é proposto para explicar os elevados valores de Fe/Al e S/Al verificados no nível de folhelho rico em pirita da Fm AM. As amostras VF_P1 e VF_P4 exibem valores de S/Al muito baixos, projetando-se no campo dos sedimentos depositados sob condições de limitação de sulfato em ambientes de água doce ou salobra. É, todavia, altamente improvável que estas amostras representem sedimentos depositados nestas condições em função da abundante presença de fósseis de amonites e belemnites na Fm VF, que constituem forte evidência para deposição em condições marinhas (Duarte and Soares 2002). Um outro grupo de amostras mostra valores de COT/S semelhantes aos evidenciados pelas amostras da Fm AM: projetam-se abaixo do campo de condições marinhas normais e apresentam valores de Fe/Al que variam desde valores próximos ao do Average Shale até 0.99 e razões S/Fe inferiores à estequiometria da pirita (S/Fe = 1.15). Com exceção dos níveis ricos em pirita, a elevada heterogeneidade das relações COT-S-Fe observada nas restantes amostras da Fm VF, particularmente no que respeita à presença de valores de Fe/Al superiores aos observados na Fm AM mas que não são acompanhados pelo esperado aumento proporcional dos valores de S/Al, poderá resultar da combinação de: i) abundância de matéria orgânica com baixo potencial de metabolização devido ou à predominância de compostos de origem continental e/ou a uma maior taxa de degradação sob condições oxidantes durante o trânsito na coluna de água e/ou no interface sedimento-água com perda dos componentes mais reativos, diminuindo o potencial para gerar condições de redução do sulfato e, conseqüentemente, de geração de H_2S e fixação de enxofre sob a forma de pirita (Berner 1984; Morse and Emeis 1990); ii) perda de enxofre por oxidação como resultado de bioturbação e/ou bioirrigação dos sedimentos (Berner and Westrich 1985); iii) deposição sob condições de deficiência em oxigênio redutoras o suficiente para permitir a preservação de conteúdos apreciáveis de matéria orgânica (COT > 6.5%) mas não o suficiente para induzir a (completa) dissolução redutiva da fração do sedimento constituída por oxi-hidróxidos de Fe, implicando condições de respiração até à zona de redução do manganês; iv) efeito de tamponização do Fe, em que a quantidade de Fe reativo transportada para o sistema excede a que pode ser aprisionada pelo H_2S gerado por redução do sulfato, resultando em

valores de Fe/Al acima da componente detrítica mas acompanhados por valores de S/Fe relativamente baixos (condições ferruginosas).

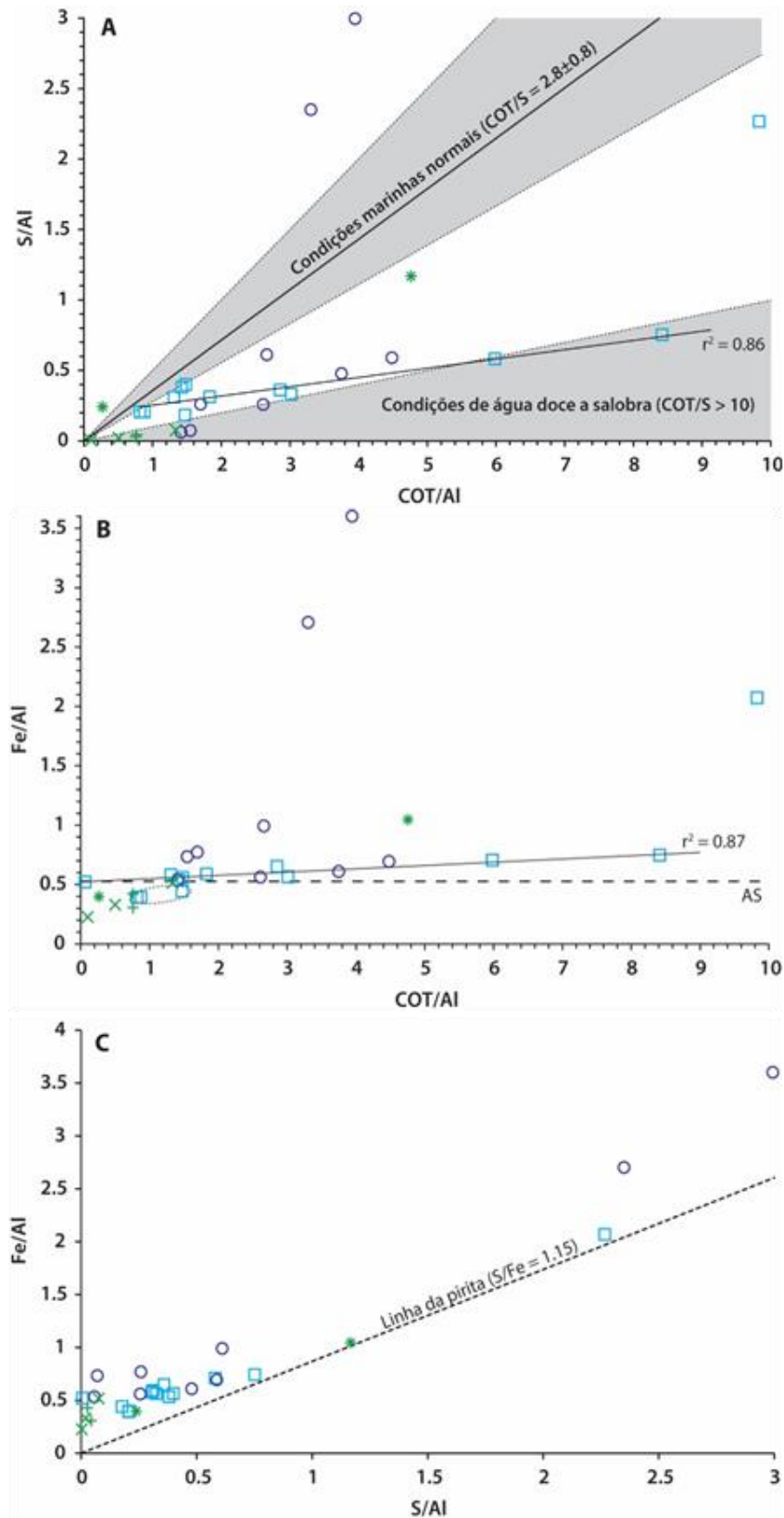


Figura 4.27: Diagramas binários do sistema COT-S-Fe. **A)** COT/Al vs S/Al. Campos de condições marinhas normais e de condições de água doce a salobra limitadas em sulfato retirados de Berner (1982) e Berner and Raiswell (1984). **B)** COT/Al vs Fe/Al. Linha a tracejado representa o valor de Fe/Al (0.54) do Average Shale (Wedepohl, 1971). **C)** S/Al vs Fe/Al. Linha da estequiometria da pirita ($S/Fe = 1.15$) apresentada para referência. Legenda: ver Fig. 4.26.

As amostras da Fm de Cab das seções de Pedrógão e Vale de Ventos (tabela 4.10; Fig. 4.35A) apresentam baixos valores de S (< 0.3%) que se traduzem em elevada razão COT/S (17 a 26), projetando-se no campo dos sedimentos depositados sob condições de limitação de sulfato em ambiente de água doce ou salobra, em concordância com o ambiente de deposição não-marinho proposto para estes níveis ricos em matéria orgânica (Azerêdo et al. 2002; Azerêdo and Cabral 2004). O valor da razão Fe/Al destas amostras é sempre inferior à dos padrões de referência para a componente detrítica do sedimento (tabela 4.11; Fig. 4.35B), o que poderá refletir ou a ausência de H₂S no sistema em quantidades suficientes para fixar sob a forma de pirita o Fe²⁺ libertado por dissolução redutiva da fração mais reativa dos sedimentos (oxi-hidróxidos de Fe), implicando redução do ferro como processo de respiração predominante durante a sua deposição, ou a presença de uma componente detrítica altamente variável e com valor Fe/Al substancialmente mais baixo do que o do AS/PAAS/UCC. As amostras da seção de Cabo Mondego exibem valores significativos de S (1.91 e 5.32%), projetando-se claramente acima das restantes amostras da Fm Cab no diagrama COT-S, sugerindo a sua deposição sob condições de ausência de limitação de sulfato, por contraponto ao verificado em Pedrógão e Vale de Ventos. Como o sistema COT-S não permite a diferenciação entre ambientes marinhos e ambientes salobros com salinidade superior a 50% do valor da água do mar (Berner and Raiswell 1984), apenas se pode sugerir que a deposição destas amostras poderá ter ocorrido ou num ambiente com salinidade superior a 50% do valor da água do mar ou sujeito a frequentes incursões marinhas. O elevado valor de Fe/Al (1.05) e o valor de S/Fe muito próximo ao da estequiometria da pirita da marga negra linhitosa (CM2), indicando a quase total conversão em pirita do ferro disponível no sistema, sugere que este nível esteve sujeito a condições de redução do sulfato pelo menos abaixo do interface água-sedimento.

4.2.3.2.2. Elementos com potencial redox e/ou formadores de sulfetos

Manganês, ferro e cobalto

Em condições marinhas oxidantes o manganês está presente sob a forma de oxi-hidróxidos de Mn (III e IV), em função da solubilidade extremamente baixa do Mn^{2+} na presença de oxigênio; sob condições redutoras o Mn (III e IV) sofre redução, conduzindo à dissolução dos oxi-hidróxidos em que se encontra incorporado e libertando Mn^{2+} para a coluna de água ou águas intersticiais abaixo do interface água-sedimento, dependendo da posição da quimioclina (Calvert & Pedersen, 1993, 2007; Brumsack, 2006; Tribovillard et al., 2006). O ciclo de oxidação-redução do Mn apresenta um papel importante no processo de *particulate shuttle*, que consiste num mecanismo que promove um incremento da transferência de determinados elementos traço para os sedimentos (e.g. Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, V) devido à sua incorporação durante a precipitação dos oxi-hidróxidos de Mn ou adsorção durante o trânsito destes na coluna de água, sendo posteriormente libertados em solução após a dissolução redutiva destas fases mineiras no ou abaixo do interface água-sedimento, ficando disponíveis para incorporação em fases minerais autigênicas ou adsorção com matéria orgânica mediante a existência de condições redox adequadas para o efeito (e.g. Tribovillard et al., 2006; Algeo & Tribovillard, 2009; Scholz et al., 2013;).

Do comportamento geoquímico do Mn resulta que sedimentos depositados em ambientes em que prevalecem condições redutoras são normalmente caracterizados por empobrecimentos em Mn, situação particularmente observada em ambientes marinhos não-restritos, como as zonas modernas de ressurgência em que o Mn^{2+} pode ser transportado lateralmente através da zona mínima de oxigênio para o oceano aberto [e.g. Golfo da Califórnia (Brumsack 1989), margens do Peru (Böning et al. 2004), Chile (Böning et al. 2005) e Namíbia (Borchers et al. 2005)], mas também em ambientes marinhos (semi)restritos caracterizados pela deposição de sedimentos com baixa componente carbonática [e.g. Unidade 2 do Mar Negro (Brumsack 2006)]. Não obstante esta tendência, enriquecimentos em Mn têm sido reportados em sedimentos depositados sob condições redutoras em bacias modernas (semi)restritas [e.g. Gotland Deep e Landsort Deep no Mar Báltico (e.g. Lepland and Stevens 1998; Jakobsen and Postma 1989; Lenz et al. 2014; Lenz et al. 2015; Lenz et al 2015b), Unidade 1 do Mar Negro (Brumsack 2006; Lyons and Severmann 2006), sapropéis do Mediterrâneo (Brumsack

2006; Oliveri et al. 2013)]. Estes enriquecimentos expressam-se essencialmente sob a forma de carbonatos de Mn (ou mistos de Ca-Mn), requerendo a existência de condições que promovam um incremento simultâneo da alcalinidade e da concentração em Mn nas águas intersticiais, por forma a exceder o produto de solubilidade dos carbonatos. Apesar da concordância na literatura quanto ao fator responsável pelo aumento da alcalinidade, atribuído à intensa decomposição da matéria orgânica sob condições de redução do sulfato, o mesmo não sucede quanto ao aumento da concentração em Mn, para a qual são propostos dois mecanismos alternativos:

- i) Breves períodos de incursão de água densa e rica em oxigênio do mar aberto para o interior da bacia perturbam a estratificação da coluna de água e promovem a oxigenação das águas anóxicas de fundo, favorecendo a oxidação do Mn^{2+} presente em solução e a consequente precipitação e acumulação de oxi-hidróxidos de Mn no fundo da bacia. O posterior restabelecimento de condições anóxicas promove a dissolução destes oxi-hidróxidos de Mn aumentando drasticamente a concentração de Mn nas águas intersticiais dos sedimentos. De acordo com este modelo enriquecimentos em Mn constituem um bom *proxy* para a deposição de sedimentos em condições oxidantes ou para períodos de oxigenação em bacias caracterizadas por estratificação da coluna de água e águas de fundo anóxicas, uma vez que o aumento da concentração deste elemento nas águas intersticiais dos sedimentos requer a acumulação prévia de oxi-hidróxidos de Mn, o que apenas é possível na presença de condições oxidantes (Calvert & Pedersen 1996; Huckriede & Meischner 1996; Neumann et al. 1997).
- ii) Dissolução de oxi-hidróxidos de Mn (e Fe) presentes nos sedimentos das margens da bacia sujeitas a condições subóxicas (i.e. déficit de oxigênio e ausência de H_2S - zona de redução do manganês ou ferro) e transporte do Mn^{2+} (e Fe^{2+}) liberado, tanto em solução por transporte lateral ao longo da faixa subóxica da coluna de água que impinge na margem da bacia como sob a forma de nanopartículas de oxi-hidróxidos reprecipitados no interface óxico-subóxico da coluna de água, para a zona mais profunda da bacia caracterizada por condições anóxicas sulfídicas (ausência de oxigênio, com H_2S restrito às águas intersticiais) ou euxínicas (ausência de oxigênio e presença de H_2S na coluna de água) permanentes. A liberação do Mn^{2+} (e do Fe^{2+}) pode ser

particularmente aumentada durante períodos de expansão da quimioclina através da ampliação da área das margens da bacia sujeita a condições subóxicas. Segundo este modelo de *shelf-to-basin shuttle* o aumento da disponibilidade de Mn (e Fe) e sua precipitação em fases autigênicas (carbonatos ± sulfetos) nos sedimentos pode ocorrer em sistemas caracterizados por condições de anoxia permanente, independentemente de eventos de incursão de águas oxigenadas (Lyons and Severmann 2006).

O ciclo geoquímico do Fe é muito semelhante ao do Mn, com exceção de que: i) o processo de dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos de Fe (III) ocorre a um potencial redox mais baixo do que a dissolução dos oxi-hidróxidos de Mn (i.e. a redução do Fe é posterior à redução do Mn, antecedendo a redução do sulfato) e ii) que o Fe^{2+} libertado durante o processo de dissolução dos oxi-hidróxidos de Fe é aprisionado sob a forma de sulfetos na presença de H_2S (condições sulfídicas ou euxínicas), enquanto a fixação de Mn^{2+} nestas fases é bastante reduzida, requerendo o desenvolvimento de condições de limitação em Fe reativo e concentrações assinaláveis de H_2S livre no sistema (Calvert & Pedersen 1993, 2007; Huerta-Diaz & Morse 1992; Lepland & Stevens 1998; Morse & Luther 1999; Tribovillard et al. 2006). A menor suscetibilidade do Mn à incorporação em sulfetos sob condições de redução do sulfato permite que seja sujeito a um maior número de ciclos de oxidação-redução, tornando-o mais eficaz no processo de particulate shuttle do que o Fe (e.g. Tribovillard et al., 2006).

O cobalto apresenta comportamento geoquímico simpatético com o Mn em ambiente oxidante, com a oxidação do Co^{2+} para Co^{3+} ocorrendo essencialmente no mesmo intervalo de pH-Eh que a oxidação do Mn^{2+} , o que promove a sua adsorção aquando da precipitação de oxi-hidróxidos de Mn (e.g. Swanner et al. 2014). Após dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos de Mn, o Co^{2+} libertado em solução apresenta comportamento idêntico ao do Fe^{2+} , podendo sofrer difusão para a coluna de água juntamente com o Mn^{2+} em condições subóxicas (i.e., sob condições de redox até à zona de redução do ferro, sem produção de H_2S) ou ser incorporado em sulfetos de Fe e/ou precipitar sob a forma de sulfeto de Co em condições anóxicas sulfídicas ou euxínicas (Huerta-Diaz & Morse, 1992; Morse & Luther, 1999; Borchers et al., 2005; Swanner et al., 2014).

A distribuição das concentrações normalizadas ao Al do Mn e do Co dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm AM mostra variação apreciável, podendo ser globalmente divididos em dois grupos (Fig. 4.36): i) um apresentando valores de Mn/Al mais baixos do que os padrões de referência e valores de Co/Al variando entre valores próximos ou mais baixos que estes; ii) e outro exibindo valores de Mn/Al e Co/Al mais elevados do que os dos padrões de referência. O empobrecimento em Mn indica a perda deste elemento dos sedimentos por dissolução redutiva das suas fases portadoras (oxi-hidróxidos de Mn) sob condições de deficiência em oxigênio na coluna de água ou abaixo do interface água-sedimento (e.g. Calvert and Pedersen 1993, 2007; Brumsack 2006).

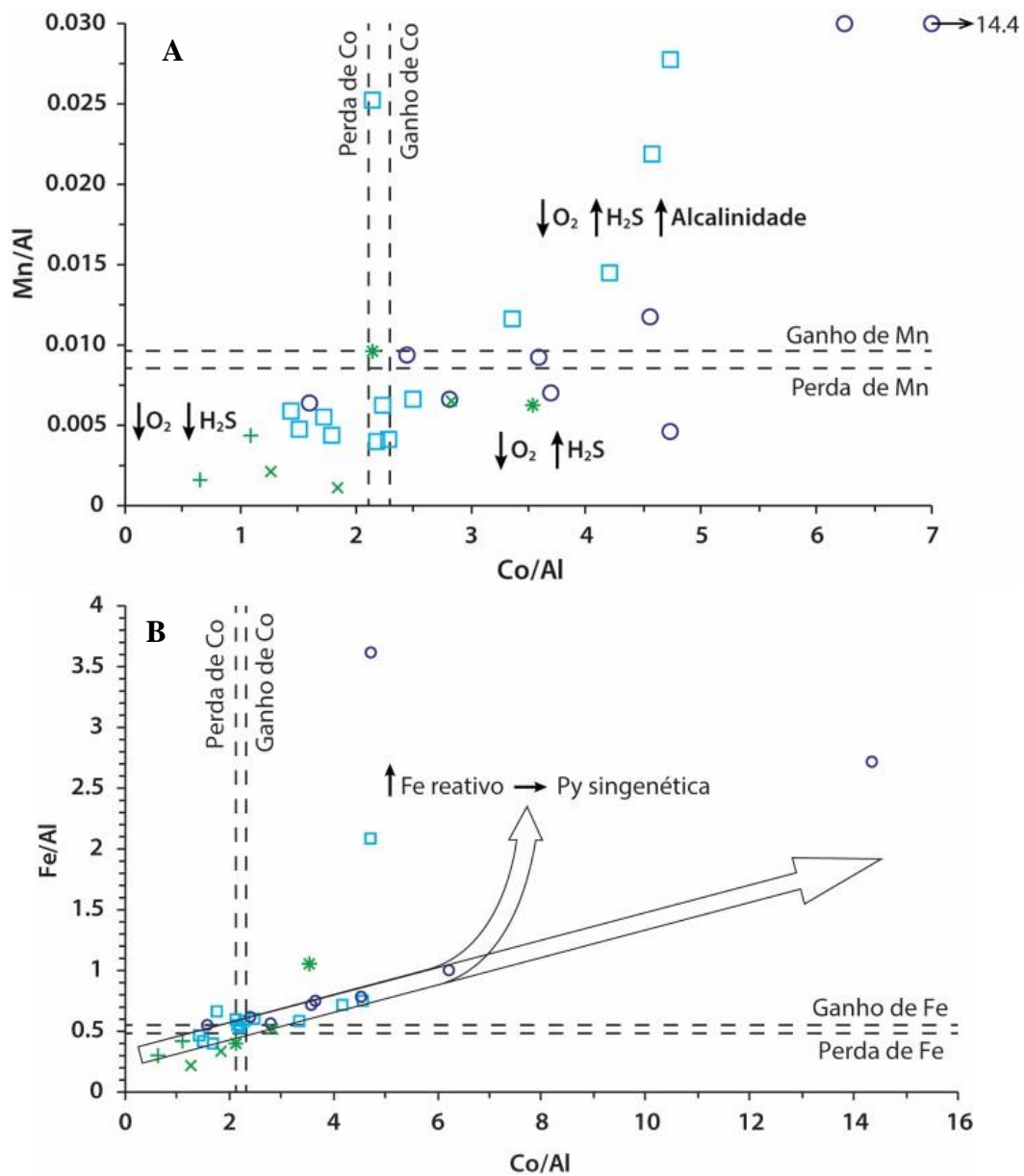


Figura 4.28: Diagramas binários Co/Al vs Mn/Al (A) e Co/Al vs Fe/Al (B) das amostras de níveis ricos em matéria orgânica da Bacia Lusitânica. As linhas a tracejado materializam os valores mínimos e máximos destas razões nos padrões de referência considerados neste estudo como representativos da componente detrítica do sedimento (AS, PAAS e UCC). O posicionamento claro acima ou abaixo destas linhas indica, respectivamente, enriquecimento ou empobrecimento no elemento em questão relativamente aos padrões de referência.

As amostras que apresentam um concomitante empobrecimento em Co e Fe (Fig. 4.36B) refletem a sua remobilização juntamente com o Mn, assinalando condições de deposição redutoras o bastante para promover a dissolução de oxi-hidróxidos de Mn e Fe mas desprovidas de H₂S em concentração suficiente para fixar o Co e o Fe liberados sob a forma de sulfetos, não sendo possível concluir se tais condições prevaleceram na coluna de água ou apenas abaixo do interface água-sedimento (Brumsack 1989; Böning et al. 2004, 2009); assim, estes níveis de folhelho negro terão sido depositados num ambiente em que a redução do ferro constituiu o processo de respiração predominante, com as bactérias redutoras do sulfato não encontrando condições favoráveis ao seu desenvolvimento na zona mais superficial dos sedimentos. Por sua vez, o empobrecimento em Mn associado a valores de Co/Al (e Fe/Al) próximos aos valores dos padrões de referência observado em algumas amostras requerem o desenvolvimento de condições de redução do sulfato próximo ao interface água-sedimento, de forma a permitir a fixação do Co (e Fe), uma vez que aprisionamento deste elemento nos sedimentos ocorre através da sua incorporação em sulfetos de Co e/ou de Fe, requerendo forçosamente a presença de H₂S no sistema (Huerta-Diaz & Morse 1992; Morse & Luther 1999; Swanner et al. 2014). Condições anóxicas sulfídicas ou euxínicas são normalmente desfavoráveis à acumulação de Mn; assim, o enriquecimento simultâneo em Co e Mn verificado em alguns dos exemplares da Fm AM requer a existência de um contexto particular que tenha permitido o aprisionamento deste último elemento sob condições anóxicas sulfídicas ou euxínicas. Tal enriquecimento requer que as águas intersticiais tenham atingido condições de: i) sobressaturação relativamente aos carbonatos de Mn (ou mistos de Ca-Mn), a qual é promovida pelo desenvolvimento de estratificação da coluna de água e restrição da massa de água anóxica de fundo, favorecendo a acumulação do Mn²⁺ libertado durante a dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos de Mn em função da maior dificuldade de perda deste elemento por transporte lateral para fora do sistema (i.e. para o oceano/mar aberto) através da massa de água redutora, e ii) elevada alcalinidade, resultante de elevadas taxas de degradação da matéria orgânica sob condições de redução do sulfato (assumindo que a alcalinidade da água do mar se manteve constante) (Jakobsen and Postma 1989; Calvert and Pedersen 1996; Huckriede and Meischner 1996; Neumann et al. 1997; Lepland and Stevens 1998; Timothy W. Lyons and Severmann 2006; Brumsack 2006; Lenz et al. 2014, 2015, 2015b). O fato de os valores mais elevados em Mn/Al serem acompanhados pelos valores mais expressivos de Ca/Al sugere a incorporação do Mn em carbonatos mistos de Ca-Mn (Tabelas 4.11 e 4.12).

De entre os níveis ricos em matéria orgânica da Fm VF o exemplar VF_P1, correspondente ao topo do Mb MCG, destaca-se por ser o único em que se observa empobrecimento em Co e Mn, ao qual se associam um valor de Fe/Al idêntico ao do AS, valor muito baixo de S/Al e, conseqüentemente, muito baixa razão S/Fe. Estes indicadores apontam para a deposição desta amostra em condições subóxicas, sob influência da zona de redução do manganês, que terão promovido a dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos de Mn (ao qual se associa o Co) e sua perda por difusão para a coluna de água; estas condições não seriam, todavia, redutoras o suficiente para induzir a redução dos oxi-hidróxidos de Fe e permitir a perda deste elemento por difusão para a coluna de água (condições de redução do Fe) ou a sua fixação sob a forma de pirita (condições de redução do sulfato, das quais resultariam valores de S/Al e S/Fe mais elevados). As restantes amostras da Fm VF (Mb MCNB) caracterizam-se por enriquecimentos em Co e Fe e por valores de Mn/Al variáveis, sugerindo deposição em ambiente anóxico e na presença de H₂S (na coluna de água ou abaixo do interface água-sedimento), sob condições que ora permitiram a difusão do Mn para a coluna de água ora favoreceram a sua fixação nos sedimentos sob a forma de carbonatos. As amostras da seção de São Pedro de Moel (VF_SPM1 e 2) destacam-se das restantes amostras da Fm VF pelo enriquecimento mais expressivo em Mn, possivelmente traduzindo condições mais favoráveis à retenção de Mn nos sedimentos neste setor da bacia relativamente ao setor de Peniche, e das amostras da Fm AM por possuírem razão Mn/Ca mais elevada, o que poderá refletir quimismo distinto dos carbonatos ou a presença de fase(s) adicional(ais) controlando o conteúdo de Mn. A tendência global de co-variação positiva entre o Co e o Fe observada na figura 4.35B sublinha a semelhança entre os processos geoquímicos responsáveis pela fixação destes elementos nos sedimentos, com os valores significativamente mais elevados em Fe/Al observados nos níveis de folhelho negro ricos em pirita evocando a necessidade da já referida fonte adicional de Fe reativo, possivelmente relacionado com o supramencionado modelo de “shelf-to-basin shuttle” proposto por Lyons and Severmann (2006).

As amostras da Fm de Cab da seção de Vale de Ventos e os argilitos da seção de Pedrógão apresentam empobrecimento em Mn, Co e Fe, indicando dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos de Mn e Fe presentes nos sedimentos por deposição em ambiente redutor e desprovido de H₂S, sob condições de redução do Fe. O empobrecimento em Mn exibido pelo calcário margoso com fragmentos linhitosos de Pedrógão (PED3) também

aponta para um ambiente deposicional caracterizado por deficiência em oxigênio, muito embora o valor de Fe/Al idêntico ao dos padrões de referência e o ligeiro enriquecimento em Co requeiram um mecanismo para a sua fixação nos sedimentos que não deverá estar exclusivamente relacionado com a formação de sulfetos, uma vez que a limitação de sulfato associada à deposição em ambiente de água doce ou salobra não favoreceria a geração de quantidades apreciáveis de H₂S (como indicado pela baixa concentração de S, elevada razão COT/S e baixa razão S/Fe); em alternativa, ou de forma complementar, estes elementos poderão ter sido incorporados em outras fases minerais autigênicas ou encontrar-se adsorvidas à matéria orgânica. As margas da seção de Cabo Mondego mostram características muito distintas, indicando deposição sob condições de redox substancialmente diferentes. A amostra CM1 apresenta valores de Mn/Al e Co/Al idênticos aos dos padrões de referência, apontando para deposição sob condições oxidantes; o empobrecimento em Fe observado é inconsistente com os valores de Mn/Al e Co/Al, uma vez que em caso de deposição sob condições de redução do Fe estes indicadores deveriam também apresentar empobrecimento uma vez que a redução do Mn ocorre a um potencial redox mais elevado do que a do Fe (i.e. sob condições menos redutoras do que as necessárias para mobilizar o Fe); assim, o empobrecimento em Fe é tomado como aparente e o valor de Fe/Al de 0.40 interpretado como correspondente à fração detrítica desta amostra, valor este mais baixo do que o do AS, PAAS e UCC, mas próximo ao limite inferior (Fe/Al = 0.41) admitido por Rudnick and Gao (2014) para este último. A marga negra linhitosa (CM2) exhibe empobrecimento em Mn e enriquecimento em Co e Fe, apresentando valor de S/Fe (1.12) próximo à estequiometria da pirita sugerindo que este último se encontra quase na sua totalidade piritizado (assumindo que todo o S presente na amostra se encontra sob a forma de sulfeto), o que aponta para que este nível tenha estado sujeito a condições de redução do sulfato pelo menos abaixo do interface água-sedimento.

Molibdênio e urânio

Em ambiente marinho oxidante o molibdênio apresenta comportamento conservativo em função do caráter muito pouco reativo dos íons molibdato (MoO₄²⁻; espécie de Mo predominante) e do envolvimento negligenciável nos processos biologicamente mediados. Nestas condições, o principal mecanismo de transferência de

Mo para o interface água-sedimento consiste na adsorção a partículas de oxi-hidróxidos de Mn em trânsito na coluna de água (*particulate shuttle*) ou na superfície do sedimento (Calvert and Pedersen 1993; Algeo and Maynard 2004; Tribovillard et al. 2004, 2006). Apesar de este ser um mecanismo eficiente de transferência e pré-concentração de Mo, os oxi-hidróxidos de Mn sofrem dissolução ao encontrar condições redutoras no ou abaixo do interface água-sedimento, libertando os íons molibdato que, na ausência de H₂S, sofrem difusão para a coluna de água; assim, sedimentos depositados sob condições oxidantes sem preservação significativa de oxi-hidróxidos de Mn-Fe apresentam baixas concentrações de Mo, que refletem exclusivamente o seu conteúdo na componente detrítica (~1-2 ppm; Wedepohl 1991; Rudnick and Gao 2014). O enriquecimento em Mo nos sedimentos requer que a concentração de H₂S_(aq) no sistema ultrapasse o valor crítico de ~11µM (“geochemical switch”), promovendo a transformação dos molibdatos presentes em solução em tiomolibdatos (MoO_xS_(4-x)²⁻, x = 0 a 3) por substituição de átomos de oxigênio por enxofre (Helz et al. 1996; Erickson & Helz 2000); contrariamente aos molibdatos, os tiomolibdatos são altamente reativos permitindo a incorporação do Mo em sulfetos de Fe e/ou matéria orgânica sulfurizada (Calvert and Pedersen 1993; Helz et al. 1996; Morford and Emerson 1999; Zheng et al. 2000; Adelson et al. 2001; Tribovillard et al. 2004; Tribovillard et al. 2006; T. J. Algeo and Tribovillard 2009; Scott and Lyons 2012).

Scott and Lyons (2012) propuseram a utilização das concentrações de Mo em sedimentos ricos em matéria orgânica como proxy para a distinção entre ambientes em que o H₂S se encontrava restrito às águas intersticiais (ambientes sulfídicos) daqueles em que o H₂S estava presente na coluna de água (ambientes euxínicos). De acordo com estes autores as concentrações em Mo de ambientes sulfídicos apresentam valores tipicamente acima da média da crosta (1-2 ppm) mas raramente excedem os 25 ppm, exibindo valor médio em torno de 10 ppm. Ambientes euxínicos são caracterizados por concentrações consistentemente acima de 60 ppm, podendo atingir centenas de ppm, sendo o valor de 100 ppm proposto como limite acima dos quais os sedimentos foram certamente depositados sob condições permanentemente euxínicas e não limitadas pela disponibilidade de Mo dissolvido na água do mar. Valores de concentração intermédios apresentam maior dificuldade de interpretação, podendo refletir um ou a combinação de vários fatores: i) forte empobrecimento das concentrações de Mo dissolvido nas águas de fundo em ambientes fortemente restritos (e.g. Mar Negro); ii) condições euxínicas

intermitentes; iii) diluição por elevadas taxas de sedimentação; iv) influência do pH na especiação do Mo.

Na figura 4.37 foram lançados os valores de concentração em Mo dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços. A análise da figura revela uma grande amplitude de variação dos valores de concentração em Mo nas formações Água de Madeiros e Vale das Fontes, e valores sistematicamente muito baixos na Fm de Cabaços.

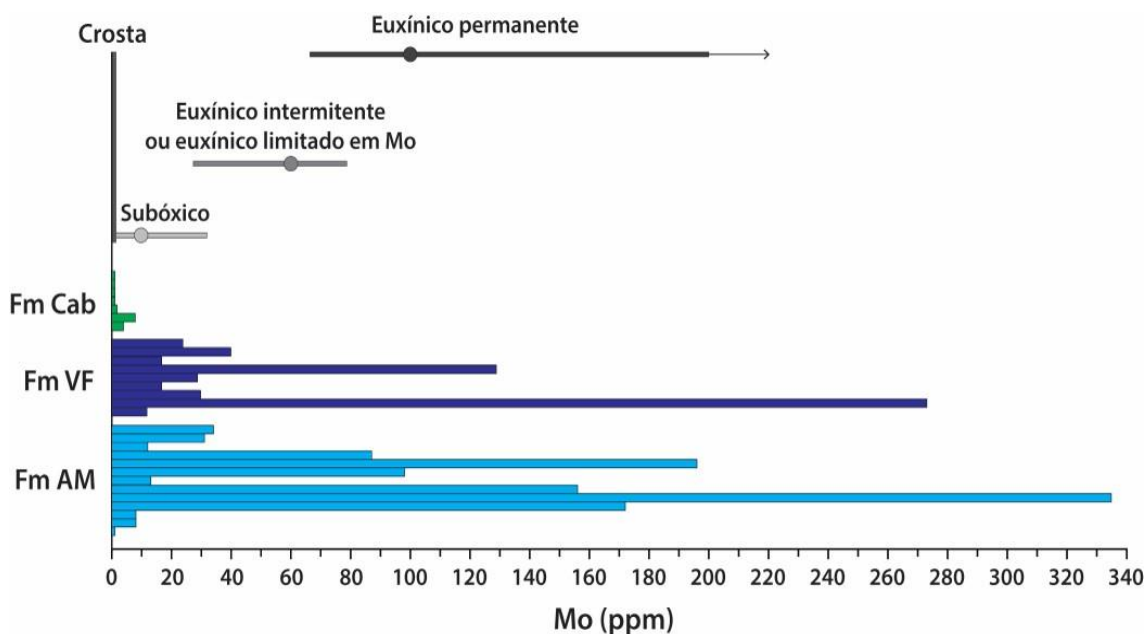


Figura 4.29: Valores de concentração em Mo das amostras de níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços da Bacia Lusitânica. Adaptado de (Lyons et al. 2009).

Atendendo aos critérios definidos por Scott and Lyons (2012), o ambiente de deposição dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm AM apresentou forte variação no tempo, oscilando entre condições subóxicas (concentrações de Mo entre 8 e 34 ppm), com a presença de H_2S limitada ao sedimento, e condições fortemente euxínicas, sugeridas por concentrações de Mo tipicamente acima de 90ppm e ultrapassando localmente os 300 ppm. As concentrações de Mo apontam para um ambiente de deposição predominantemente subóxico (Mo entre 12 e 40 ppm) para os níveis ricos em matéria orgânica da Fm Vale das Fontes, com dois dos níveis analisados denunciando deposição sob condições euxínicas. Os níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços apresentam valores de concentração em Mo típicos da crosta continental, atingindo um máximo de 8 ppm na seção de Vale de Ventos, sugerindo condições de deposição oxidantes a levemente subóxicas.

A projeção das concentrações normalizadas de Mo contra o COT e o S permite considerações adicionais relativamente às condições de deposição dos níveis ricos em matéria orgânica da Bacia Lusitânica. O ferro apresenta um papel complexo e ambivalente no enriquecimento em Mo em sedimentos ricos em matéria orgânica (Tribovillard et al. 2004). A partir do momento em que a concentração crítica de $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ dissolvido ($\sim 11 \mu\text{M}$) no sistema é excedida, devido à abundante degradação da matéria orgânica por bactérias redutoras do sulfato, o Mo é transformado da sua forma estável, molibdato, para a sua forma reativa, tiomolibdato, podendo ser enriquecido nos sedimentos por incorporação em sulfetos de Fe. Neste caso, a presença de Fe reativo tem um papel direto no enriquecimento em Mo nos sedimentos uma vez que a incorporação deste elemento está essencialmente dependente da sua incorporação nos sulfetos de Fe; por outro lado, o desenvolvimento de condições de limitação em Fe reativo, i.e., quando a quantidade de H_2S excede a quantidade de Fe disponível para formação de pirita, estimula o processo de sulfurização da matéria orgânica que, por partilha de átomos de S com os tiomolibdatos, permite uma fixação muito mais eficiente do Mo nos sedimentos (Tribovillard et al. 2004). Um grupo de amostras da Fm AM exhibe um forte aumento dos valores de Mo/Al com o aumento do COT/Al mas, comparativamente, apenas um moderado incremento nos valores de S/Al. Este facto, associado aos valores pouco elevados de Fe/Al e elevada razão COT/S, sugere que a sua deposição decorreu em condições euxínicas sujeitas a limitação da disponibilidade de Fe reativo, possivelmente devido à uma combinação de reduzido aporte detrítico e elevadas taxas de degradação de matéria orgânica por bactérias redutoras do sulfato, como consequência de elevada produtividade nas águas superficiais, resultando em extensa produção de H_2S e consequente sulfurização da matéria orgânica, estimulando dessa forma o forte aprisionamento de Mo nos sedimentos (trend euxínico, figuras 4.38A e B). Um segundo grupo de amostras, predominantemente da Fm VF, mostra incrementos de COT/Al e S/Al idênticos ao grupo anteriormente mencionado da Fm AM, mas com valores de Mo/Al muito mais baixos (< 20), aos quais se associam valores de Fe/Al geralmente mais elevados. Estas características sugerem que a sua deposição decorreu em ambiente redutor caracterizado por condições ferruginosas, i.e., em que há decomposição da matéria orgânica por bactérias redutoras do sulfato mas em o H_2S gerado é rapidamente aprisionado sobre a forma de pirita devido à elevada disponibilidade de Fe reativo disponível, não permitindo a acumulação de $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ no sistema. Neste tipo de ambiente o enriquecimento em Mo é, como sugerido por Tribovillard et al. (2004), controlado pela

fixação deste elemento em sulfetos, resultando em enriquecimentos muito menos pronunciados do que em sedimentos depositados sob condições euxínicas e limitadas em Fe, particularmente se desenvolvidas condições de sulfurização da matéria orgânica. Para as amostras de folhelho ricas em pirita (AM_SPM2.4 e VF_P2), com elevados valores de COT/Al, S/Al e Mo/Al sugere-se a deposição em ambiente euxínico não limitado em Fe, em que o aprisionamento do Mo poderia ocorrer tanto na coluna de água, sob a forma de pirita, como abaixo do interface água-sedimento por incorporação em sulfeto e em matéria orgânica.

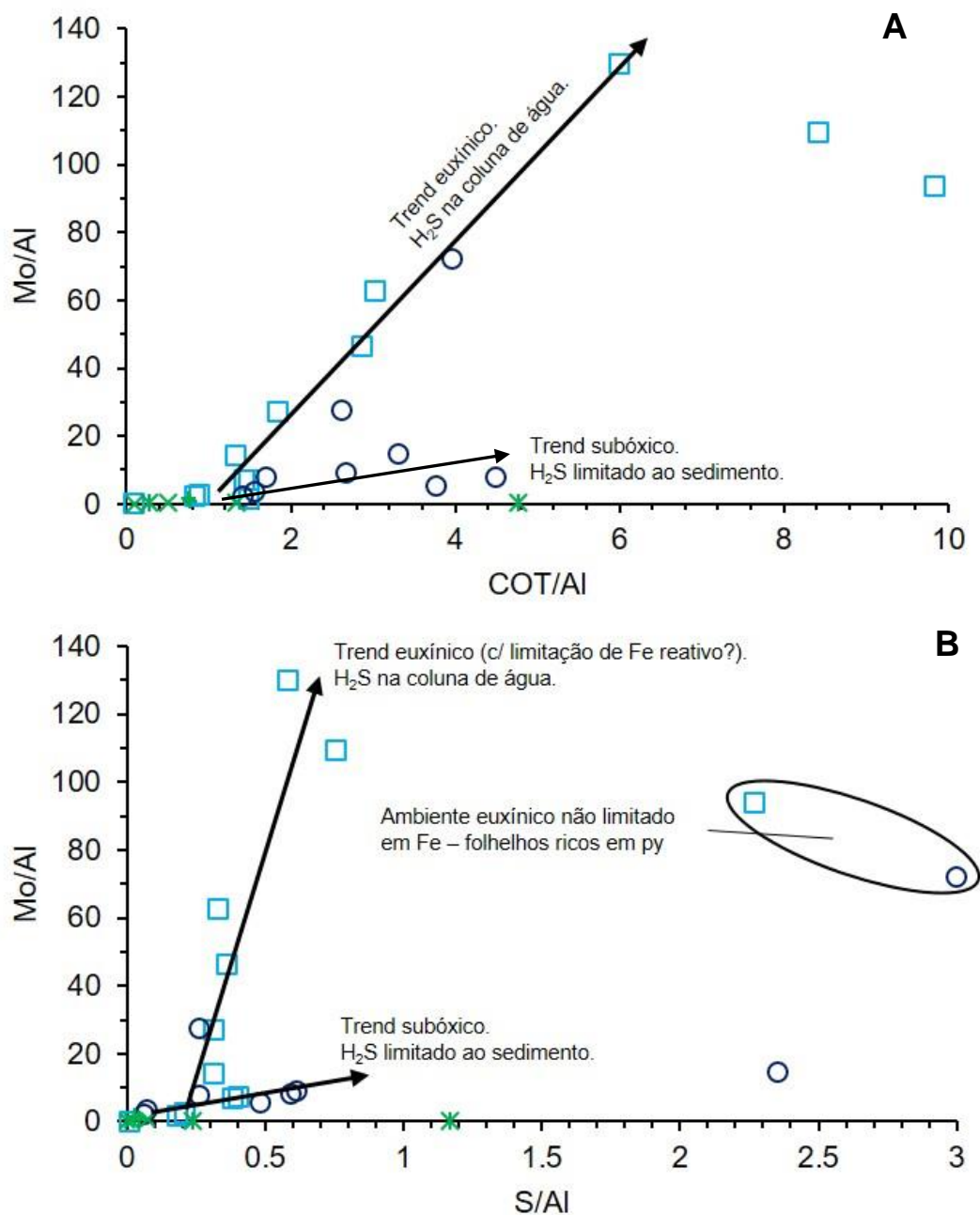


Figura 4.30: Diagramas binários mostrando a variação das concentrações normalizadas ao Al de Mo vs COT (A) e Mo vs S (B).

No caso do folhelho rico em pirita (VF_SPM1) que apresenta valores de Mo/Al típicos do trend subóxico propõe-se a deposição sob condições ferruginosas, com elevadas taxas de degradação de matéria orgânica mas acompanhadas por elevada disponibilidade de Fe reativo, explicando-se desse modo os elevados valores de S/Al, Fe/Al e generalidade dos elementos formadores de sulfeto (e.g. Co/Al, Cu/Al, Ni/Al, Pb/Al). As restantes amostras destas duas formações, bem como as amostras da Fm de Cabaços apresentam valores de Mo/Al muito baixos, para as quais se sugere deposição sob condições oxidantes ou subóxicas, em que as bactérias redutoras do sulfato não encontram condições favoráveis ao seu desenvolvimento próximo ao interface água-sedimento, pelo que a fixação de Mo esteve dependente da sua difusão, por gradientes de concentração, até ao nível abaixo deste interface onde se iniciavam as condições de redução do sulfato.

Tal como o Mo, o urânio apresenta comportamento conservativo em ambiente marinho oxidante, estando presente sob a forma de complexos carbonatados de urânio [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$]; a elevada solubilidade e estabilidade destes complexos resulta em concentrações de U próximas dos valores crustais em sedimentos depositados em condições oxidantes. Contrariamente ao Mo, o enriquecimento em urânio ocorre apenas no seio dos sedimentos e a redução do U^{6+} para U^{4+} inicia-se sob condições de redox semelhantes às da redução do Fe, promovendo a sua fixação sob a forma de complexos organo-metálicos e/ou a sua precipitação sob a forma de UO_2 , U_3O_7 ou U_3O_8 ; embora a redução do U não requeira a existência de H_2S no sistema, o seu enriquecimento nos sedimentos é acelerado na sua presença. Uma outra diferença entre o comportamento do Mo e do U prende-se com o fato de este último não ser incorporado ou adsorvido por oxihidróxidos de Mn-Fe, não sendo portanto a sua concentração nos sedimentos passível de ser incrementada pelo processo de *particulate shuttle*, podendo originar diferenças assinaláveis nos níveis de enriquecimento autigênico destes elementos em sedimentos sujeitos a este mecanismo (Calvert and Pedersen 1993; Morford and Emerson 1999; Zheng et al. 2002; Algeo and Maynard 2004; Morford et al. 2005; Tribovillard et al. 2006; Algeo and Tribovillard 2009)

Explorando as diferenças entre o comportamento geoquímico destes elementos, Algeo and Tribovillard (2009) demonstraram que os padrões de covariação entre os enriquecimentos autigênicos de Mo e U observados em sedimentos marinhos atuais estão diretamente relacionados com as características específicas do seu ambiente de

deposição. Estes autores identificaram três padrões característicos para a covariação entre os fatores de enriquecimento (EF) em Mo e U:

- i) Os sedimentos depositados em zonas de ressurgência da margem Oeste do Pacífico (América do Norte e América do Sul) exibem um padrão de variação entre os enriquecimentos em Mo e U caracterizado por um aumento progressivo da razão Mo/U com o desenvolvimento de condições progressivamente mais redutoras no ambiente deposicional, variando desde valores mais baixos (~0.1 a 0.3x) do que a razão Mo/U da água do mar em ambientes subóxicos até valores mais elevados do que esta (até ~3x) em ambientes anóxicos sulfídicos/euxínicos (Algeo and Tribovillard 2009). Este tipo de padrão está associado à deposição de sedimentos em ambientes marinhos não restritos (Fig. 4.39A). O enriquecimento mais pronunciado em U relativamente ao Mo dos sedimentos depositados em condições subóxicas traduz o fato de a redução do U^{6+} para U^{4+} se iniciar a um potencial de redox mais elevado (i.e., condições menos redutoras) do que o necessário para a conversão dos íons molibdato em tiomolibdato, que apenas ocorre na presença de quantidade apreciáveis de $H_2S(aq)$. Nesta situação, o enriquecimento em Mo está dependente da sua (lenta) difusão até ao nível de profundidade no sedimento onde se verificam condições de redução do sulfato. A expansão das condições de redução do sulfato para o interface água-sedimento (ausência de O_2 e presença de H_2S restrita às águas intersticiais) facilita a fixação de Mo nos sedimentos, levando a um aumento da razão Mo/U para valores próximos ao valor da água do mar, enquanto o estabelecimento de condições anóxicas euxínicas (presença de H_2S na coluna de água) permitem a evolução da razão Mo/U para valores superiores a esta, porquanto nestas condições o Mo pode ser imobilizado tanto na coluna de água como por difusão através do interface água-sedimento, contrariamente ao U cuja fixação ocorre apenas por este último mecanismo.
- ii) Os sedimentos da Bacia de Cariaco (Algeo and Tribovillard 2009) e do Gotland Deep do Mar Báltico (Scholz et al. 2013) exibem forte enriquecimento em Mo relativamente ao U, revelando a existência de um mecanismo de aceleração da transferência de Mo para o interface água-sedimento, que não envolve o U, relacionado com o ciclo de oxidação-redução

do Mn e do Fe (*particulate shuttle*), e sua fixação nos sedimentos na presença de H₂S após a dissolução redutiva daqueles (Fig. 4.39B). Quando depositados em condições anóxicas euxínicas estes sedimentos apresentam razões Mo/U claramente superiores à da água do mar, projetando-se num campo definido por razões entre ~3 e 9x este valor. O desenvolvimento deste mecanismo é particularmente favorecido em bacias pouco restritas sujeitas a frequentes e fortes variações das condições redox, as quais promovem ciclos de (re)precipitação-dissolução dos oxí-hidróxidos de Mn-Fe, e/ou em que a quimioclina não se desenvolve numa posição muito elevada na coluna de água, permitindo que os oxí-hidróxidos atinjam o interface água-sedimento antes da sua total dissolução redutiva, sendo esta última situação também favorecida em bacias de baixa profundidade (Algeo and Tribovillard 2009; Tribovillard et al. 2012).

- iii) Os sedimentos do Mar Negro apresentam uma tendência de decréscimo da razão Mo/U com o aumento dos valores de EF que são uma consequência do elevado grau de restrição da bacia e da reduzida taxa de renovação da massa de água de fundo (> 500 anos), não permitindo um reabastecimento em Mo que permita contrabalançar as elevadas taxas de fixação deste elemento sob as condições fortemente euxínicas desenvolvidas abaixo da quimioclina (Fig. 4.39C). Este tipo de padrão de variação é característico de sedimentos depositados em bacias fortemente restritas, estando o grau de enriquecimento em Mo e U e a relação entre estes dependentes do grau de evolução do quimismo da massa de água de fundo, que é por sua vez determinado pelo seu volume, taxa de renovação e pela intensidade das condições redox abaixo da quimioclina (Algeo and Tribovillard 2009).

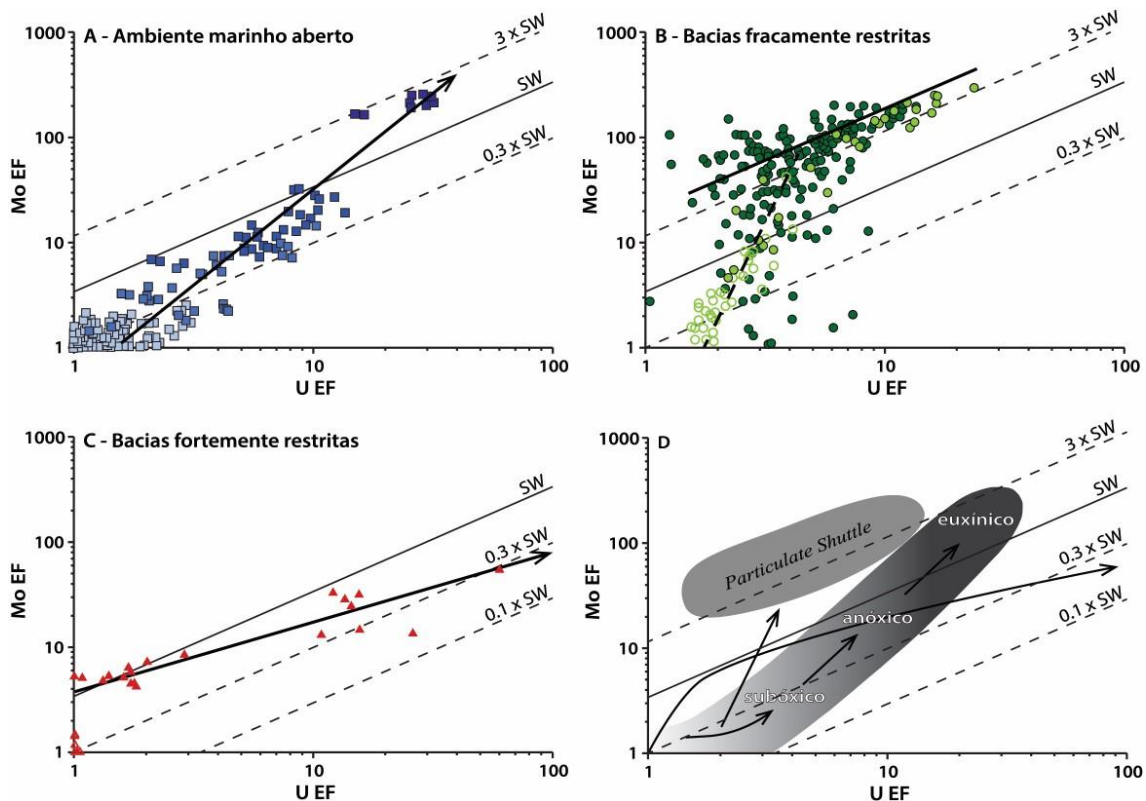


Figura 4.31: Diagrama de variação do Mo EF versus U EF em sedimentos marinhos modernos depositados em ambiente marinho aberto (A), bacias fracamente restritas (B) e bacias fortemente restritas (C). D) Esquema representativo simplificado dos padrões de variação do Mo EF versus U EF em sedimentos marinhos modernos. Legenda: A) azul claro – Golfo da Califórnia, azul intermédio – Margem do México, azul escuro – Plataforma do Perú. B) Verde escuro preenchido – Bacia de Cariaco, verde claro com preenchimento (sedimentos abaixo da quimioclina) e sem preenchimento (sedimentos acima da quimioclina) – Gotland Deep, Mar Báltico. C) Mar Negro. Adaptado de Algeo and Tribovillard (2009), com exceção dos dados do Mar Báltico adaptados de Scholz et al. (2013).

As amostras dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços foram lançadas no diagrama Mo EF vs U EF de Algeo and Tribovillard (2009) (Fig. 4.40). No que respeita às condições de paleo-redox este diagrama reforça as indicações já anteriormente discutidas. A margia cinzenta da seção de Cabo Mondego e o argilito cinzento da seção de Pedrógão não exibem enriquecimento nem em U nem em Mo, sugerindo deposição em ambiente oxidante. As restantes amostras apresentam valores de enriquecimento em U e Mo que oscilam de 2 a 4x e de 2 a 10x, respectivamente, posicionando-se no campo subóxico. A ausência de enriquecimento em Mo na margia negra linhitosa de Cabo Mondego e o reduzido enriquecimento em U são surpreendentes tendo em conta os enriquecimentos moderados em Fe, As, Co e S e o elevado valor de S/Fe que sugere uma quase total piritização do Fe presente no sedimento, não obstante a ausência de enriquecimento em Mo e o modesto enriquecimento em U apontem para condições subóxicas (défice de O₂ e ausência de H₂S).

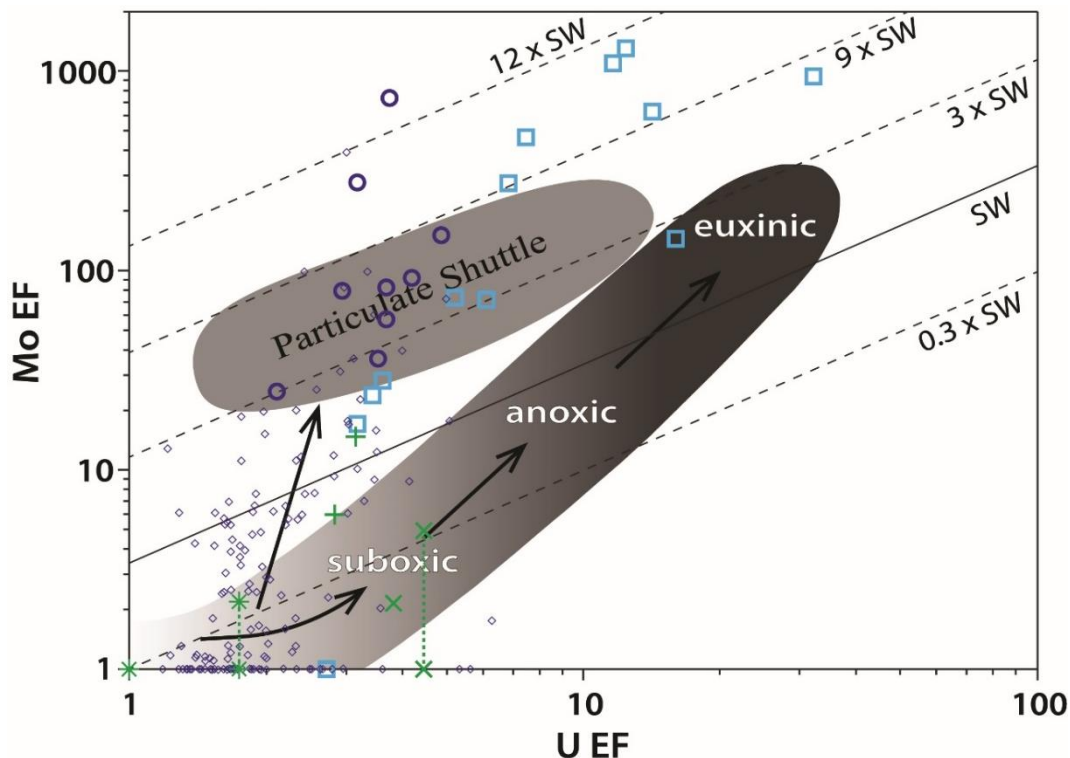


Figura 4.32: Diagrama de variação do Mo EF versus U EF nos níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros, Fm Vale das Fontes e Fm de Cabaços. Losangos a azul correspondem a dados da Fm Vale das Fontes retirados de Silva and Duarte 2015). Linhas a tracejado para as amostras da Fm de Cabaços correspondem a valores máximos dos EF se considerados valores de concentração em Mo iguais a metade do limite de detecção.

Uma possibilidade para explicar este comportamento particular seria o de deposição num ambiente subóxico sujeito a condições de redução do manganês, que permitiria a preservação dos óxidos e hidróxidos de Fe no sedimento, com posterior desenvolvimento de condições de redução de sulfato a uma profundidade à qual a difusão de Mo e U a partir da coluna de água já não se conseguia processar de forma eficiente. Assim, teríamos uma forma de conciliar o baixo enriquecimento em U e a ausência de enriquecimento em Mo com a preservação do Fe até à zona de redução do sulfato, profunda no sedimento e desconectada da coluna de água, onde após dissolução redutiva dos óxidos e hidróxidos o Fe, As e Co poderiam ser fixados sob a forma de sulfeto. As amostras da Fm AM e da Fm VF apresentam trajetórias de enriquecimento em Mo e U que bissectam o campo de *particulate shuttle* (Fig. 4.40) definido pelos sedimentos modernos da Bacia de Cariaco, indicando a existência de um processo de aceleração da transferência de Mo da coluna de água para o sedimento por adsorção a oxi-hidróxidos de Mn e Fe, resultando em razões Mo/U marcadamente elevadas quando comparadas com as de sedimentos depositados em ambiente marinho aberto (Fig. 4.39A vs B). As amostras da Fm Água de Madeiros apresentam um trend de variação que é muito semelhante ao verificado pelos sedimentos do Gotland Deep do Mar Báltico (Fig. 4.39B), mas

posicionando-se as amostras mais enriquecidas em Mo e U numa linha de Mo/U mais elevada, indicando condições de redox mais intensas do que as verificadas nesta bacia moderna. Os valores de Mo EF destas amostras, bem como das amostra mais enriquecidas em Mo da Fm Vale das Fontes, apresentam enriquecimentos que excedem os valores médios observados em nos sedimentos euxínicos atuais da Margem da Namíbia, Mar Negro, Bacia de Cariaco e sapropéis mediterrâneos (Fig. 4.29). Estas amostras posicionam-se entre valores de Mo/U que variam entre valores idênticos aos da água do mar, a valores menos elevados de EFs, até valores de cerca de 12x este valor para as amostras com os EFs mais expressivos. Estes dados são consistentes com condições de deposição em ambiente subóxico para as amostras que se projetam abaixo do campo de *particulate shuttle* e sob condições mais redutoras (anóxicas sulfídicas a intermitentemente euxínicas) para aqueles que se posicionam dentro do campo definido pelos sedimentos da Bacia de Cariaco. As amostras que apresentam valores de Mo/U entre 9 e 12x o valor da água do mar sugerem de forma inequívoca deposição sob condições fortemente euxínicas. Os exemplares de folhelhos negros da Fm Vale das Fontes posicionam-se fundamentalmente dentro do campo do *particulate Shuttle* numa posição intermédia entre as amostras depositadas em ambiente subóxico e as amostras depositadas em ambiente fortemente euxínico da Fm Água de Madeiros, sugerindo condições de deposição intermédias, possivelmente anóxicas sulfídicas a intermitentemente euxínicas. Os exemplares VF_P2 e VF_P6 posicionam-se entre 9 e 12 vezes os valores de Mo/U da água do mar, apontando para deposição sob condições fortemente euxínicas, mas a valores de U EF significativamente mais baixos do que os verificados nas amostras da Fm AM posicionadas a valores de Mo/U equivalentes. Este desvio no sentido de menor valor de U EF, observado em mais duas amostras, poderá refletir remobilização pós-deposicional de U por efeitos de bioturbação/bioirrigação imediatamente após o desenvolvimento de condições menos redutoras características dos níveis margosos que sucedem aos folhelhos. A reduzida espessura dos níveis de folhelho negro poderia facilitar este processo de perda de U, uma vez que este elemento é particularmente propenso a remobilização; a exposição ao O₂, ainda que em baixas concentrações e por breves períodos, provoca um significativo aumento da taxa de regeneração do urânio e a sua perda para a coluna de água (e.g. Algeo & Maynard 2004; Tribovillard et al. 2006).

Em suma, os níveis ricos em matéria orgânica das unidades do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica foram depositados sob condições de redox fortemente variáveis, oscilando entre condições subóxicas (zona de redução do manganês a redução do ferro) e fortemente euxínicas. O desenvolvimento de condições euxínicas foi mais frequente durante a deposição dos folhelhos da Fm Água de Madeiros, possivelmente promovida por condições de baixo aporte sedimentar acompanhadas por elevadas taxas de decomposição da matéria orgânica por bactérias redutoras do sulfato, estimuladas por elevada produtividade nas águas superficiais e consequente maior transporte de matéria orgânica para o interface água-sedimento. Estas condições favoreceram, potencialmente, a sulfurização da matéria orgânica e ainda incrementos de alcalinidade que permitiram a fixação de Mn sob a forma de carbonatos. As condições de deposição dos níveis da Fm Vale das Fontes, com exceção do folhelho colhido no topo do Mb MCG para qual se propõe deposição sob condições de redução do manganês, ocorreram predominantemente sob condições ferruginosas, isto é, sujeitas a redução do sulfato mas em que a (quase) totalidade do H₂S gerado é fixado sob a forma de sulfeto (efeito de tamponização do Fe), não permitindo a sua acumulação nas águas intersticiais e posterior difusão para a coluna de água. Estas condições são indicadas pela presença de valores sistematicamente elevados em Fe e em elementos formadores de sulfetos (e.g. Co, Cu, Ni, Pb), geralmente mais elevados do que na Fm Água de Madeiros, mas acompanhados por enriquecimentos em Mo substancialmente mais baixos do que os presentes no níveis euxínicos da Fm Água de Madeiros. Para as amostras VF_P2 e VF_P6 propõe-se deposição em condições euxínicas em função dos elevados conteúdos e fatores de enriquecimento em Mo apresentados por estas amostras. A deposição dos níveis ricos em matéria orgânica do Jurássico Inferior apresentam um padrão de variação dos enriquecimentos em Mo e U claramente consistente com a existência de um vigoroso mecanismo de *particulate shuttle* que acelerou a transferência de Mo da coluna de água para os sedimentos por adsorção a oxi-hidróxidos de Mn e Fe e sua posterior fixação nos sedimentos na presença de H₂S, por incorporação em sulfetos ou adsorção a matéria orgânica, após a dissolução redutiva destas fases, resultando em razões Mo/U marcadamente elevadas quando comparadas com as de sedimentos modernos depositados em ambiente marinho aberto, sugerindo a existência de condições de restrição da massa de água de fundo na Bacia Lusitânica durante a deposição destas unidades, possivelmente equivalentes ao atual Mar Báltico. Os indicadores de paleo-redox sugerem que os níveis ricos em matéria orgânica da Fm

de Cabaços tenham sido depositados sob condições oxidantes a subóxicas (no máximo atingindo a zona de redução do Fe).

4.3. Isótopos de Os e Pb na caracterização dos processos de geração e migração de óleo e fluidos hidrotermais da Bacia Lusitânica

As análises de Re-Os em óleos e folhelhos e de Pb-Pb em piritas da Bacia Lusitânica foram realizadas com os seguintes objetivos: i) estabelecer a composição isotópica de Os dos diversos óleos da região de Torres Vedras e verificar se estas são compatíveis entre si e com a do óleo de Benfeito-1, da mesma região, mas para o qual tem sido proposta fonte distinta (Grupo Brenha, Jurássico Inferior; Beicip-Franlab (1996)); ii) comparar a composição isotópica dos óleos da região de Torres Vedras com o óleo pesado aflorante na praia de Paredes de Vitória procurando determinar se estes óleos apresentam fonte comum ou distinta; iii) datar a geração de óleo na Bacia Lusitânica; iv) estabelecer a composição isotópica das piritas presentes em fraturas tardias que cortam a sequência do Jurássico Inferior na região de São Pedro de Moel, procurando determinar a fonte dos fluidos que estiveram na sua origem e determinar se estas documentam um ou múltiplos eventos de migração de fluidos na bacia.

4.3.1. Resultados

4.3.1.1. Re-Os

Os resultados analíticos referentes às análises de óleo e rochas com potencial gerador de idade Jurássica da Bacia Lusitânica são apresentados nas tabelas 4.18 e 1.19.

O conteúdo em asfaltenos dos óleos da região de Torres Vedras, com exceção do óleo de Benfeito-1, varia entre 3.9 e 7.3%. Do óleo de Benfeito não houve precipitação de asfaltenos, pelo que a análise deste óleo foi realizada em amostra de óleo total. A análise de frações distintas dos óleos não constitui um problema do ponto de vista analítico uma vez que as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ das frações de óleo total e dos asfaltenos são idênticas dentro do erro analítico. A análise dos asfaltenos é, todavia, normalmente privilegiada uma vez que mais de 90 e 83% do conteúdo em Re e Os dos óleos reside nesta fração, permitindo aumentar a precisão analítica (Selby et al. 2007). No caso do óleo extraído do arenito asfáltico de Paredes de Vitória não foi necessário proceder à extração dos asfaltenos uma vez que os óleos pesados já estão naturalmente enriquecidos nesta fração (Selby & Creaser 2005; Cumming et al. 2014). A fração

asfáltica dos óleos da região de Torres Vedras contém 9.25 a 11.60 ppb de Re e 157.27 a 193.49 ppt de Os. O óleo de Benfeito apresenta valores significativamente mais baixos nestes elementos, como seria de esperar tendo em conta que foi analisada a fração total do óleo: 1.53 ppb de Re e 24.51 ppt de Os. O óleo pesado extraído do arenito betuminoso de Paredes de Vitória exhibe 60.68 ppb de Re e 4922.04 ppt de Os. Os óleos de Torres Vedras têm razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ no intervalo 288.8 – 329.1 e composições atuais de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ no intervalo 1.006 – 1.048. O óleo de Benfeito-1 apresenta razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de 336.9 e razão atual $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.067, enquanto o óleo pesado de Paredes de Vitória mostra valores de 63.8 e 0.694 para as mesmas razões.

As amostras de folhelho do Mb Polvoeira da Fm Água de Madeiros apresentam concentrações em Re e Os que variam de 47.9 a 199.9 ppb e de 580.57 a 1005.40 ppt, respectivamente. A razão de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ encontra-se entre 470.7 e 1615.9 enquanto a razão atual de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ varia entre 2.569 e 5.447. Os valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculados para a idade estimada de deposição (194 Ma) mostram forte variação oscilando de 0.16 a 2.08. Os folhelhos do Mb MCNB da Fm Vale das Fontes exibem conteúdos em Re e Os no intervalo 59.7 – 102.5 ppb e 376.8 – 635.3, respectivamente. As razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ variam de 731.9 a 1453.5 e de 3.212 a 4.691, respectivamente. Os valores da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculada para a idade estimada de deposição (186 Ma) apresenta forte variação, tal como verificado para os folhelhos do Mb Polvoeira, variando entre 0.18 e 1.37. Os níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços apresentam características marcadamente distintas dos folhelhos do Jurássico Inferior. Estas amostras apresentam concentrações em Re entre 0.71 e 2.34 ppb, próximos à abundância deste elemento na crosta continental superior [0.198 – 0.4 ppb; McLennan, (2001); Rudnick & Gao, (2014)], em claro contraste com os valores fortemente enriquecidos dos folhelhos do Jurássico Inferior; as concentrações em Os são de 148.3 ppt na amostra do Vale das Rosas, 519.5 ppt em Vale de Ventos e 1468.7 ppt em Pedrógão. A razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ é manifestamente mais baixa do que a dos exemplares do Jurássico Inferior (8.54 – 24.07) e a razão atual de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ apresenta valores pouco radiogênicos (0.490 a 1.410). As razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ não são significativamente modificadas quando calculadas para a idade estimada de deposição (160 Ma) devido à baixa produção de ^{187}Os desde a deposição destas amostras em função da muito baixa razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial entre 0.43 e 1.35). Os dados obtidos estão em acordo com os resultados obtidos por Baioumy et al. (2011) que indicam que rochas sedimentares ricas em matéria orgânica depositadas em

ambiente marinho apresentam concentrações de Re e Os e razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ elevados, contrariamente àquelas depositadas em ambiente não-marinho que exibem concentrações de Re e Os próximas aos valores da crosta continental superior e razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ muito baixas.

4.3.1.2. Pb-Pb

Os resultados das análises isotópicas de Pb das piritas analisadas são apresentados na tabela 4.17. As piritas PO77 exibem razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 18.528 ± 0.041 , 15.690 ± 0.052 e 38.643 ± 0.171 , respectivamente; os valores de μ (calculados de acordo com Stacey & Kramers, 1975) variam entre 9.9 e 10.4. Os exemplares G99 apresentam valores de 18.655 ± 0.019 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.678 ± 0.024 para a razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 38.639 ± 0.081 para a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, com valores de μ entre 9.9 e 10.1. As razões isotópicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das piritas GP81 mostram valores de 18.687 ± 0.019 , 15.667 ± 0.026 e 38.596 ± 0.084 , respectivamente; os valores de μ oscilam entre 9.8 e 10.0.

Tabela 4.16: Resultados isotópicos de Pb para piritas da Bacia Lusitânica.

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	D.Padrão 2 σ %	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	D.Padrão 2 σ %	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	D.Padrão 2 σ %	μ
GP81a	18.706	0.006	15.697	0.008	38.694	0.010	10.0
GP81b	18.706	0.004	15.690	0.004	38.671	0.005	10.0
GP81c	18.699	0.006	15.682	0.007	38.647	0.009	10.0
GP81e	18.669	0.003	15.643	0.003	38.518	0.004	9.8
GP81f	18.666	0.004	15.641	0.005	38.512	0.005	9.8
GP81g	18.675	0.004	15.647	0.005	38.533	0.006	9.8
G99-a	18.656	0.005	15.682	0.006	38.655	0.007	10.0
G99-b	18.679	0.003	15.707	0.003	38.734	0.003	10.1
G99-c	18.677	0.006	15.706	0.008	38.732	0.010	10.1
G99e	18.634	0.003	15.654	0.003	38.559	0.003	9.9
G99f	18.639	0.003	15.654	0.003	38.561	0.004	9.9
G99g	18.645	0.002	15.664	0.003	38.593	0.003	9.9
PO77a	18.554	0.005	15.723	0.006	38.749	0.007	10.2
PO77b	18.504	0.003	15.660	0.004	38.547	0.004	9.9
PO77c	18.596	0.012	15.778	0.016	38.933	0.021	10.4
PO-77f	18.494	0.003	15.646	0.003	38.499	0.004	9.9
PO-77g	18.527	0.004	15.688	0.005	38.635	0.006	10.0
PO-77h	18.493	0.003	15.646	0.003	38.498	0.003	9.9

Tabela 4.17: Dados isotópicos de Re-Os para óleos da Bacia Lusitânica. Valores da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculados para as diferentes possíveis idades de geração discutidas no texto.

Material	Amostra	Asfaltenos (%)	Re (ppb)	±	Os (ppt)	±	^{192}Os (ppt)	±	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	±	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	±	rho	Osi (92Ma)	Osi (80Ma)	Osi (60Ma)
Óleo	ALD-1	4.8	11.60	0.06	193.49	2.28	71.32	1.46	323.63	6.81	1.048	0.030	0.694	0.55	0.62	0.72
Óleo	ALD-6	4.3	9.56	0.05	157.27	1.86	57.97	1.21	327.98	7.06	1.048	0.030	0.692	0.55	0.61	0.72
Óleo	ALD-9	3.9	9.25	0.05	157.60	1.85	58.27	1.21	315.89	6.75	1.021	0.029	0.692	0.54	0.60	0.70
Óleo	BAR-1	7.3	9.69	0.05	180.14	1.66	66.72	0.99	288.84	4.55	1.006	0.021	0.672	0.56	0.62	0.72
Óleo	FRAC-1	5.0	11.21	0.07	183.51	2.18	67.77	1.42	329.08	7.17	1.032	0.030	0.691	0.53	0.59	0.70
Óleo	BENF-1	0.0	1.53	0.04	24.51	0.37	9.01	0.28	336.77	13.41	1.067	0.035	0.696	0.55	0.62	0.73
Óleo	PV-1	n.a.	60.68	0.22	4922.04	24.06	1892.21	12.73	63.80	0.48	0.694	0.007	0.626	0.60	0.61	0.63

Tabela 4.18: Dados isotópicos de Re-Os para amostras de níveis ricos em matéria orgânica do Mb Polvoeira da Fm Água de Madeiros (Sinemuriano), Mb MCNB da Fm Vale das Fontes (Pliensbaquiano) e da Fm de Cabaços (Oxfordiano). Valores da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ calculados para a idade de deposição estimada para cada uma das unidades (194, 186 e 160 Ma, respectivamente) e para as diferentes possíveis idades de geração discutidas no texto.

Material	Unidade	Amostra	Re (ppb)	±	Os (ppt)	±	^{192}Os (ppt)	±	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	±	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	±	rho	Osi (XMa)	Osi (92Ma)	Osi (80Ma)	Osi (60Ma)	
Rocha total	Mb	Am-19	128.66	0.32	894.47	5.75	218.01	0.80	1174.07	5.18	5.447	0.028	0.591	1.65	3.65	3.88	4.27	
Rocha total		Polvoeira	Am-6	199.89	0.49	1005.40	6.71	246.09	0.93	1615.86	7.28	5.392	0.030	0.576	0.16	2.91	3.24	3.78
Rocha total	- Fm	Ou-28	61.27	0.15	911.82	5.32	258.97	0.96	470.69	2.10	3.605	0.019	0.584	2.08	2.88	2.98	3.13	
Rocha total		Água de	Ou-9	47.93	0.12	700.23	3.95	202.05	0.74	471.98	2.08	3.430	0.017	0.590	1.90	2.71	2.80	2.96
Rocha total	Madeiros	Ou-1	60.31	0.15	580.57	3.05	181.78	0.68	660.01	2.97	2.569	0.014	0.595	0.43	1.56	1.69	1.91	
Rocha total		72m	59.73	0.15	376.75	2.34	102.74	0.41	1156.63	5.37	4.067	0.023	0.603	0.48	2.29	2.52	2.91	
Rocha total	Mb	70m	66.16	0.16	635.31	3.63	179.85	0.65	731.85	3.18	3.641	0.018	0.588	1.37	2.52	2.66	2.91	
Rocha total		MCNB -	66m	66.93	0.16	498.57	2.76	146.78	0.54	907.18	3.98	3.212	0.016	0.592	0.40	1.82	2.00	2.30
Rocha total	Fm Vale	das	61.5m	102.52	0.25	542.15	3.39	140.31	0.52	1453.55	6.48	4.691	0.025	0.594	0.18	2.46	2.75	3.24
Rocha total		Fontes	55m	70.71	0.17	501.76	3.04	135.21	0.51	1040.37	4.65	4.206	0.022	0.598	0.98	2.61	2.82	3.17
Rocha total		51m	82.67	0.20	605.79	3.61	165.51	0.61	993.72	4.38	4.045	0.021	0.589	0.96	2.52	2.72	3.05	
Rocha total	Fm de	PED-1	2.34	0.01	1468.68	9.39	545.57	4.75	8.54	0.08	0.981	0.012	0.654	0.96	0.97	0.97	0.97	
Rocha total		Cabaços	VV-1	1.97	0.01	519.48	3.70	183.72	1.60	21.34	0.20	1.410	0.017	0.644	1.35	1.38	1.38	1.39
Rocha total			VR-1	0.71	0.01	148.27	1.54	58.45	1.19	24.07	0.53	0.490	0.014	0.648	0.43	0.45	0.46	0.47

4.3.2. Discussão

4.3.2.1. Idade de geração de óleo na Bacia Lusitânica

Desde o trabalho precursor de Selby & Creaser (2005), com a datação da idade de geração dos arenitos asfálticos de Alberta, no Canadá, o sistema Re-Os tem sido aplicado com sucesso na datação de hidrocarbonetos em diversas bacias. Procurando esclarecer se a idade obtida por Selby & Creaser (2005) refletia a idade de geração, migração ou acumulação dos hidrocarbonetos, Finlay et al. (2011) estudaram óleos da margem Atlântica do Reino Unido para os quais os modelos de geração de óleo se encontram bem definidos e a rocha geradora do óleo identificada (unidade do Jurássico Superior equivalente à *Kimmeridge Clay Formation*) tendo obtido uma idade que, apesar do elevado erro associado (cerca de 20%; 68 ± 13 Ma), apresenta excelente concordância com as idades Ar/Ar obtidas em feldspatos com inclusões de óleo e com as idades previstas pelos modelos de geração. Este trabalho, para além de confirmar que o sistema Re-Os registra a idade de geração do óleo, forneceu claras evidências de que a razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ do óleo à idade de geração reflete a composição isotópica da rocha geradora, fornecendo uma potente ferramenta de correlação óleo – rocha geradora. Cumming et al. (2014), estudando o sistema petrolífero de Green River, nos Estados Unidos, obtiveram também uma idade com significado geológico e concordante com os modelos, não obstante o elevado erro associado (19 ± 14 Ma); este trabalho confirmou a hipótese já testada por Finlay et al (2011) de que a composição do óleo à idade de geração é herdada da rocha geradora, tendo esta sido ainda corroborada pela realização de um experimento de hidropirólise em que se verificou transferência da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da rocha geradora para o petróleo gerado. Mais recentemente, Ge et al. (2016) estudaram amostras de betume do Sul da China tendo obtido uma idade de 429 ± 140 Ma que, uma vez mais, apesar do elevado erro associado, é compatível com a idade Rb-Sr dos mesmos betumes 405 ± 20 Ma e com os modelos de evolução da bacia; através do estudo de amostras de pirobetume o trabalho de Ge et al. (2016) demonstrou ainda que processo de craqueamento térmico do óleo provoca a rehomogeneização do sistema Re-Os, tendo obtido uma idade de 70 Ma para esse evento, em concordância com a idade obtida pelo método de traços de fissão em apatita.

Segundo Pimentel & Pena dos Reis (2016) tanto as unidades geradoras do Jurássico Inferior como a do Jurássico Superior da Bacia Lusitânica atingiram a janela de

geração do óleo, muito embora os valores de maturidade sejam fortemente variáveis em função de variações regionais da subsidência e soterramento. Dados de modelação da idade de maturação das unidades geradoras sugerem que as do Jurássico Inferior terão entrado na janela do óleo, ainda que em área geograficamente limitada, no Jurássico Superior, tendo atingido a sua máxima expansão no Cretáceo Inferior (idade de maturação 150 – 140 Ma: Titoniano - Berrisiano); para as do Jurássico Superior é proposto início da maturação no Cretáceo Inferior (130 – 120Ma: Hauteveriano - Aptiano), a qual pdoerá ter sido acentuada localmente no Cretáceo Superior e Terciário (Teixeira 2012; Cardoso et al. 2014; Pimentel & Pena dos Reis 2016). A modelação realizada no âmbito do relatório Beicip-Franlab (1996) mostra que apenas a hipótese de um rápido incremento do gradiente térmico associado ao evento magmático de natureza alcalina produz um ajuste satisfatório dos perfis de maturação observados e computados, sugerindo os autores deste relatório que os hidrocarbonetos terão sido gerados no Cretáceo Superior e que geração teria cessado no final deste período, não tendo ocorrido geração de hidrocarbonetos na bacia deste então.

A regressão dos dados isotópicos Re-Os obtidos para os óleos da Bacia Lusitânica produz um alinhamento que se traduz numa idade de 80.4 ± 2.4 Ma, com razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial de 0.6084 ± 0.008 e MSWD de 1.00 (Fig. 4.41).

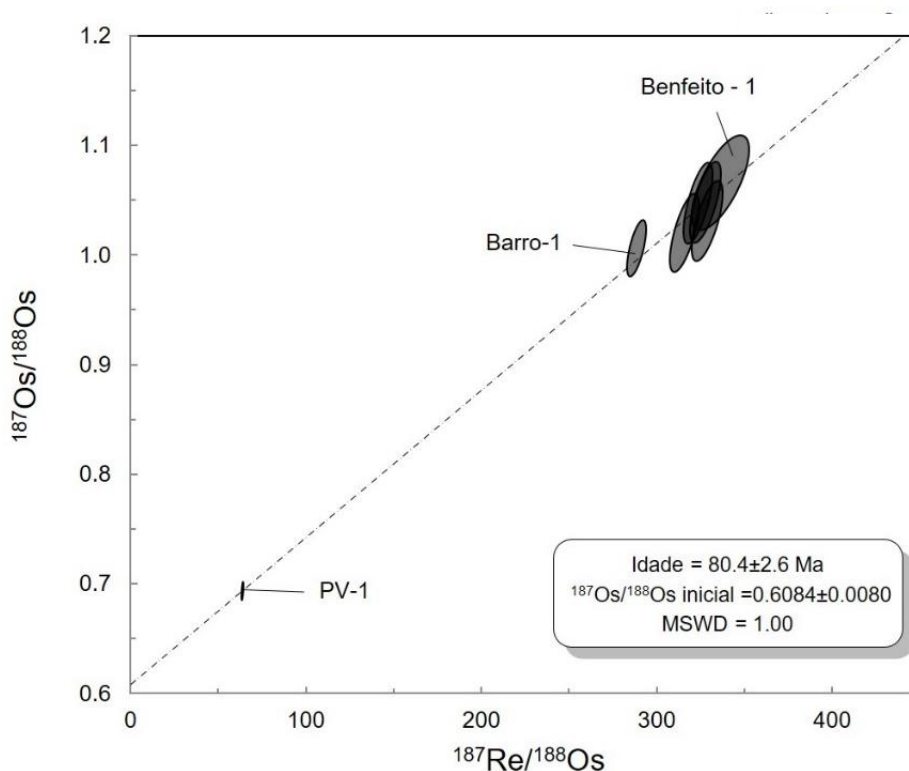


Figura 4.33: Isócrona Re-Os para os 7 óleos analisados da Bacia Lusitânica. Elipses de erro 2σ .

A idade obtida, do Campaniano, é compatível com o evento magmático alcalino da Bacia Lusitânica, datado do Cretáceo Superior (94-72 Ma) (Martins et al. 2010; Kullberg et al. 2013), que poderia, tal como sugerido pelo relatório Beicip-Franlab (1996), ter fornecido o aporte térmico necessário para promover a maturação da matéria orgânica presente nas rochas geradoras de idade Jurássica. O evento de natureza alcalina do Cretáceo Superior é o mais voluminoso dos três ciclos magmáticos mesozoicos da Península Ibérica (e.g. Martins et al. 2010; Miranda 2010). O regime térmico elevado associado a este evento magmático estaria relacionado com proximidade da placa Ibérica à plumas mantélica das Canárias durante esta época (Piromallo et al. 2008); a existência de soerguimento e erosão na região da bacia compreendida entre as falhas da Nazaré e da Arrábida sem que a mesma estivesse sujeita a esforços de carácter compressivo (Rasmussen et al. 1998; Dinis et al. 2008), assim como a existência de metamorfismo de baixo grau e hidrotermalismo na zona central da península Ibérica (Casquet et al. 1992; Tritlla & Solé 1999), precedendo e contemporaneamente ao ciclo alcalino do Cretáceo Superior, suporta a hipótese de envolvimento de uma anomalia mantélica sob a península Ibérica durante este evento. O menor volume de magma gerado no *onshore* do que no *offshore* estaria relacionado com a maior espessura da litosfera continental quando comparado com a litosfera oceânica (Miranda 2010 e referências aí citadas).

É inevitável a constatação de que a elevada precisão da isócrona se deve ao fato de estar ancorada no ponto mais distante, materializado pela amostra de óleo de Parades de Vitória (PV-1). Esta situação requer, naturalmente, um maior número de análises em óleo de diferentes pontos da Bacia Lusitânica por forma a confirmar de forma inequívoca uma idade do Cretáceo Superior para a geração de hidrocarbonetos na Bacia Lusitânica. Se removida a amostra PV-1 e regredidos apenas os dados referentes aos óleos da região de Torres Vedras o erro associado à isócrona aumenta, como seria de esperar, mas produzindo ainda assim uma idade Modelo 1 (que assume que os erros associados aos dados analíticos são a única fonte de dispersão em relação à reta) de 60 ± 32 Ma, com razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial de 0.71 ± 0.17 e MSWD de 0.85. O elevado erro associado à idade deve-se ao reduzido intervalo das razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ destes óleos, limitando o afastamento entre os pontos que definem a reta; todavia, o intervalo obtido inclui a idade de 80.4 ± 2.4 Ma conseguida quando se projetam todos os óleos, colocando o intervalo de 60 ± 32 Ma um importante constrangimento quanto à idade máxima de geração de hidrocarbonetos que não poderia ser anterior ao Turoniano.

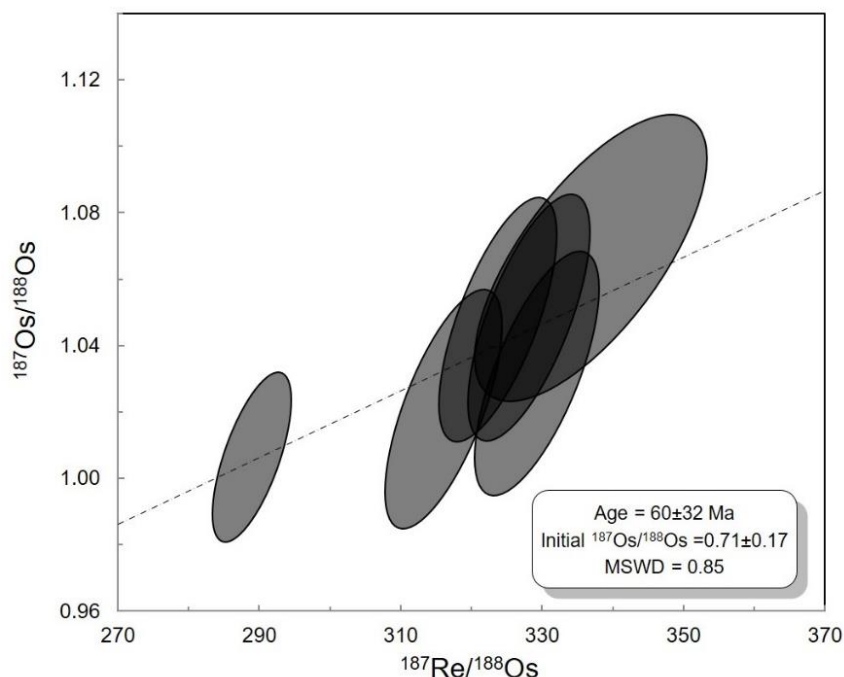


Figura 4.34: Isócrona Re-Os para os 6 óleos analisados da região de Torres Vedras (Bacia Lusitânica). Elipses de erro 2σ .

Há ainda outros dois aspectos relevantes a retirar destes dados. O primeiro prende-se com a grande afinidade do ponto de vista isotópico do óleo Benfeito-1 com os restantes óleos da região de Torres Vedras, patente não apenas nos diagramas isocrônicos mas também nas razões iniciais da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ para as possíveis idades de geração aqui obtidas (Tabela 4.18), sugerindo uma fonte e idade de geração comuns, contrariando o pressuposto do relatório Beicip-Franlab (1996) de que o óleo de Benfeito teria uma fonte distinta dos demais (Grupo Brenha, Jurássico Inferior). O segundo é o de que os dados obtidos indicam que o óleo presente nos arenitos da Praia de Paredes de Vitória tem uma fonte comum (caso a isócrona seja válida) ou de características geoquímicas idênticas à dos óleos de Torres Vedras (discussão subsequente).

4.3.2.2. Correlação óleo – rocha geradora com base na composição isotópica de Os

A composição isotópica de Os de uma determinada rocha geradora de hidrocarbonetos à idade de geração do óleo é função da sua razão inicial de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, da razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e do tempo decorrido desde a sua deposição. Assim, se não tiver ocorrido perturbação do sistema isotópico, a rocha geradora possuirá uma razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ progressivamente mais radiogénica com o passar do tempo devido ao

decaimento contínuo de ^{187}Re para ^{187}Os (Faure & Mensing 2005). Como durante o processo de geração de óleo a composição isotópica de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da rocha geradora é transferida para o óleo, quando se procede à regressão das composições $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ atuais para a idade de geração, os óleos e a rocha geradora apresentam composição isotópica de Os equivalente; se a isto associarmos o fato de os efeitos de (bio)degradação não alterarem as razões isotópicas $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, os isótopos de Re-Os constituem uma poderosa ferramenta para efeitos de correlação óleo – rocha geradora (Selby and Creaser 2005; Selby et al. 2007; Finlay et al. 2011; 2012; Rooney et al. 2012; Cumming et al. 2014).

As composições isotópicas atuais e regredidas para as idades de 92 Ma, 80 Ma e 60 Ma das amostras do Mb Polvoeira da Fm Água de Madeiros e do Mb MCNB da Fm Vale das Fontes (Jurássico Inferior), bem como da Fm de Cabaços (Jurássico Superior) são apresentadas na tabela 4.19.

Importa salientar que a amostragem não foi direcionada para a obtenção de idades isocrônicas, mas sim visando caracterizar a variabilidade das composições de Os das três unidades com potencial gerador da bacia para efeitos de correlação óleo – rocha geradora. As amostras do Jurássico Inferior de ambas as unidades (Mb Polvoeira e Mb MCNB) apresentam valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial altamente variáveis. Esta situação poderá refletir a variabilidade natural dos folhelhos, tendo em conta que as amostras (n= 5 e n=6) foram coletadas em perfis com cerca de 30 m de espessura, pelo que é natural que a composição de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ da água da bacia tenha variado durante o período de tempo representado pela sequência amostrada (recorde-se que o tempo de residência do Os na água do mar é de apenas cerca de 10000 anos, sendo altamente sensível a variações de proveniência e restrição da bacia (Peucker-Ehrenbrink & Ravizza 2000); não pode, contudo, ser descartada a hipótese de algumas das amostras refletirem perturbação do sistema Re-Os devido a efeitos de meteorização, ainda que as amostras tenham sido colhidas abaixo deste perfil, uma vez que o Re apresenta elevada mobilidade sob condições oxidantes e ganhos/perdas de Re têm sido reportados na literatura, mesmo em amostras sem sinais evidentes de alteração à escala macroscópica (e.g. Jaffe et al. 2002). Uma possibilidade alternativa para explicar os valores elevados e fortemente variáveis da razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ seria invocar o mecanismo de *particulate shuttle*, que atuou vigorosamente durante a deposição destas duas unidades, enquanto mecanismo de aceleração da transferência de Os das águas superficiais da bacia para o interface água-

sedimento, onde este elemento poderia ser adsorvido/incorporado pela matéria orgânica. De forma semelhante ao Mo, o Os é incorporado em oxi-hidróxidos de Mn e Fe aquando da sua precipitação no interface óxico-subóxico/anóxico, atingindo concentrações muito elevadas, que podem variar entre 100 e 10000 ppt, de acordo com Peucker-Ehrenbrink & Ravizza (2000) ou entre 2400 e 7700 ppt, segundo a compilação apresentada por Hein & Koschinsky (2013). Em períodos de maior restrição da bacia, em que a entrada de água na Bacia Lusitânica a partir do oceano aberto a oeste do Horst das Berlengas tenha sido limitada, poderiam gerar-se condições favoráveis para a modificação da composição de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ das águas de fundo. Sob condições fortemente euxínicas como as determinadas para alguns níveis ricos em matéria orgânica da Fm Água de Madeiros e da Fm Vale das Fontes, associado a períodos de maior restrição, o Os presente na água de fundo, com assinatura marinha, poderia ser extensivamente removido pela matéria orgânica, sendo compensado pelo transporte de Os com assinatura mais radiogénica de águas superficiais caracterizadas por mais baixa salinidade e valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ tipicamente radiogénicos. A meteorização de folhelhos e xistos negros ricos em matéria orgânica (até 47.15%) das unidades paleozóicas das zonas Centro Ibérica, de Ossa Morena e Sul Portuguesa (Uphoff 2005; Pimentel & Pena dos Reis 2016) poderiam fornecer o Os radiogénico necessário para explicar os desvios observados na composição inicial dos folhelhos. A título de exemplo, os nódulos de Mn do Mar Báltico apresentam valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ que variam de 1.04 a 7.89, dependendo da distância à ligação com o Mar do Norte e do tipo de terrenos que bordejam a bacia e são lixiviados pelos sistemas fluviais (Peucker-Ehrenbrink & Ravizza, 1996).

Posto isto, o aspecto mais importante na análise dos dados prende-se com as composições fortemente radiogénicas dos folhelhos do Jurássico Inferior, com elevada razão de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e alta concentração de Re e Os, contrariamente aos níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços que apresentam valores de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ baixos, concentrações de Re próximas dos valores crustais e de Os significativamente mais baixa do que as unidades do Jurássico Inferior, características típicas de sedimentos ricos em matéria orgânica de origem não-marinha (Baioumy et al. 2011). Os óleos analisados apresentam valor iniciais de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ entre 0.53 e 0.73 para o período compreendido entre 92 – 60 Ma, aqui considerado como período provável para a sua geração (a composição torna-se, necessariamente, menos radiogénica à medida que regredimos no tempo). Há 92 Ma os folhelhos do Jurássico Inferior apresentavam razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ entre

1.56 e 3.65, enquanto os níveis ricos em matéria orgânica da Fm de Cabaços apresentavam valor entre 0.45 e 1.38 (note-se que, em função do muito baixo valor da razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ destas amostras o valor de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ permanece praticamente imutável no tempo). Atendendo a estes valores e considerando que pelo menos uma das amostras analisadas do Jurássico Inferior seja representativa da composição destas unidades na bacia, os dados aqui apresentados excluem categoricamente a possibilidade de geração de qualquer um dos óleos analisados a partir de unidades do Jurássico Inferior, incluindo o óleo extraído dos arenitos betuminosos de Paredes de Vitória. Mesmo admitindo a possibilidade de uma idade de geração mais antiga (por exemplo, 150 Ma), como sugerido pelos dados de modelação da idade de maturação de Teixeira (2012), os níveis geradores do Jurássico Inferior apresentam valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sempre muito mais radiogênicos (0.92 – 2.51) do que os obtidos para o óleo de Paredes de Vitória para a mesma idade (0.53). Ainda que os valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dos óleos à idade de geração não sejam coincidentes com nenhuma das três amostras analisadas da Fm de Cabaços, situam-se dentro do intervalo de valores obtidos, sugerindo que esta unidade possa ser a fonte dos óleos analisados. As unidades do Jurássico Inferior foram consideradas por Spigolon et al. (2010), com base em biomarcadores e isótopos de carbono, como a fonte do óleo presente nos arenitos betuminosos da Praia de Paredes de Vitória. Os dados aqui obtidos excluem essa possibilidade, sugerindo uma fonte com características geoquímicas mais semelhantes à Fm de Cabaços, o que poderá sugerir uma correlação genética entre os óleos de Paredes de Vitória e o óleo de ~24°API recuperado no poço Moreia-1 para o qual é admitida como fonte esta mesma unidade (ENMC, 2016).

4.3.2.3. Migração de fluidos hidrotermais na Bacia Lusitânica – inferências de isótopos de Pb

A variação das razões isotópicas de Pb dos três subconjuntos de pirritas analisados assim como os seus valores de μ entre 9.8 e 10.4 indicam que o Pb presente nestas fases minerais derivou de reservatórios com razões U/Pb elevadas, ou seja, de rochas da crosta continental superior.

Quando lançados no diagrama uranogênico (Fig. 4.43A) pode-se observar que os pontos analíticos se apresentam de forma colinear, situando-se entre as curvas relativas ao orógeno e à crosta superior, umas posicionando acima e outras abaixo desta última

curva, indicando que o fluido do qual precipitaram as piritas incorporou Pb de rochas da crosta superior e de rochas resultantes de retrabalhamento durante os ciclos orogênicos. No diagrama toriogênico (Fig. 4.43B) os pontos também exibem colinearidade, posicionando-se sobre ou ligeiramente acima da linha do orógeno, com um ligeiro desvio no sentido da crosta inferior, indicando que a fonte de Pb teria uma razão Th/Pb elevada, mais compatível com a composição da crosta inferior. A colinearidade verificada nas amostras de cada subconjunto de pirita, poderá refletir a incorporação de Pb de fontes heterogêneas, com razões de U/Pb e Th/Pb muito variáveis, ou mistura entre dois componentes, um com composições menos radiogênicas do que as piritas, que se posicionaria abaixo do campo definido por estas, e outro com composições mais radiogênicas. Assim, os dados obtidos indicam que as fontes e processos conducentes à incorporação de Pb nestas piritas terão sido idênticos, mas ocorrido em épocas diferentes (sendo mais recente a formação das piritas GP81 e mais antiga a das PO77), apontando para fontes de fluidos semelhantes e interação fluido-rocha e/ou percursos de migração idênticos em três eventos de migração temporalmente distintos.

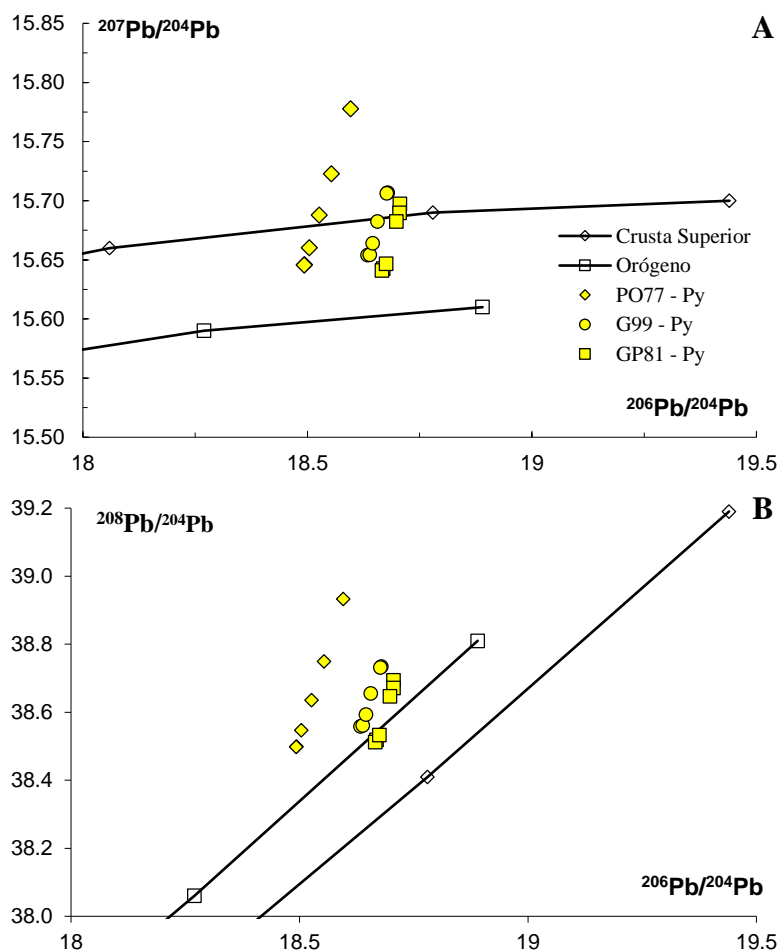


Figura 4.35: Diagrama uranogênico (A) e toriogênico (B) do modelo da plumbotectônica de Zartman & Doe (1981) para amostras de pirita da Bacia Lusitânica.

A figura 4.44 apresenta a projeção de cada um dos subconjuntos de piratas no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com a curva de evolução de Pb do modelo de Stacey-Kramers, mostrando que o alinhamento formado por cada um destes subconjunto interceta a curva SK em idades distintas. Segundo Faure & Mensing (2005) o ponto de intersecção da linha de correlação de um conjunto de amostras colineares com a curva S-K pode apresentar significado geológico, ilustrando a idade em que o Pb foi extraído do reservatório de duplo-estágio e misturado com uma fonte de composição isotópica distinta, dando origem ao alinhamento observado. As idades obtidas são correlacionáveis com eventos de evolução da bacia. A primeira idade (152Ma) poderá estar relacionada a um evento de migração de fluidos despoletado pela forte distensão e a reativação de falhas pré-existentes associada ao desenvolvimento da principal fase de rifteamento da bacia (e.g. Kullberg et al. 2013). As idades de ~60 e 30 Ma poderão estar associadas a dois eventos de migração de fluidos resultantes dos esforços compressivos gerados durante a fase pirenaica do ciclo Alpino de inversão da bacia. Aceitando esta interpretação como válida, os dados isotópicos de Pb das piratas sugerem a existência de dois eventos de migração de fluidos posteriores à idade de geração de óleo, os quais poderão ter contribuído para a migração de hidrocarbonetos na bacia. No entanto, esta interpretação leva a duas consequências contrastantes: i) se os hidrocarbonetos já tivessem sido gerados mas estivessem ainda confinados à(s) rocha(s) geradora(s), estes eventos poderão ter despoletado a sua migração e acumulação em potenciais reservatórios; ii) se os reservatórios já se encontrassem preenchidos por hidrocarbonetos, tais eventos poderão ter comprometido a integridade das rochas selantes promovendo a perda de hidrocarbonetos.

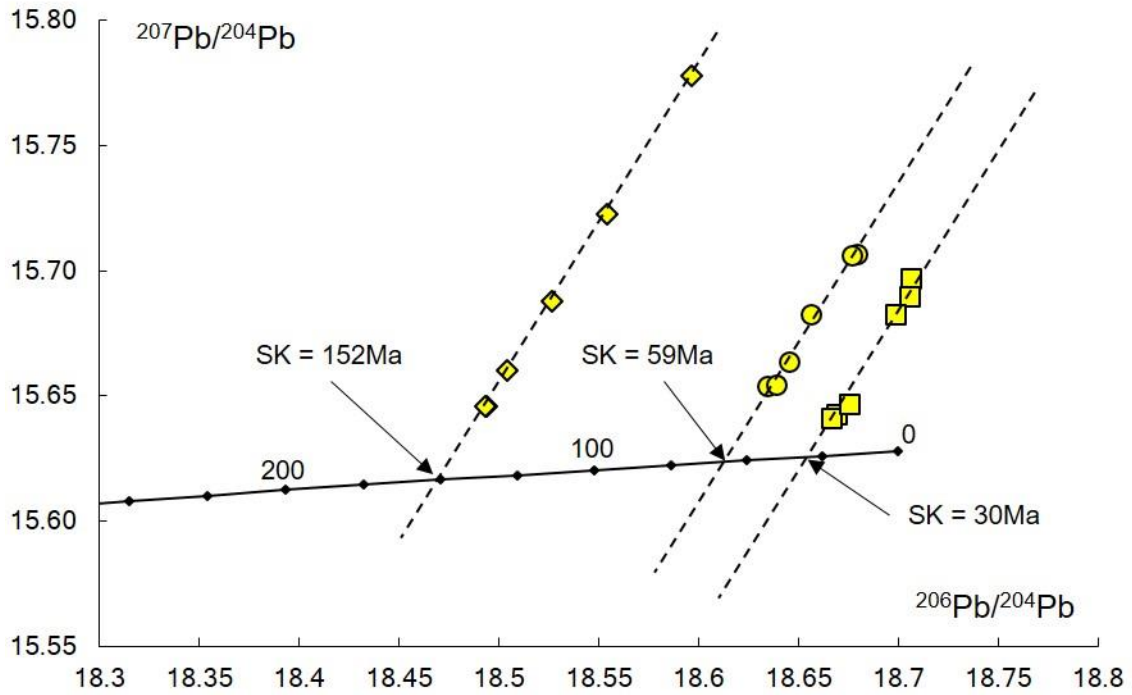


Figura 4.36: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mostrando o posicionamento das amostras de pirita PO77, G99e e GP81 em relação à curva do modelo de evolução do Pb de Stacey-Kramers (1975). Realce para a colinearidade das piritas com interceções na curva S-K na idade de 152Ma, 59Ma e 30Ma, respectivamente.

CAPÍTULO V

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho laboratorial realizado no decorrer deste projeto de doutoramento permitiu o estabelecimento de um procedimento analítico padrão a ser utilizado nos laboratórios do CPGeo para digestão ácida de rochas com potencial gerador de hidrocarbonetos, óleos e betumes para análises isotópicas de Rb-Sr, Sm-Nd e Pb-Pb. Os resultados obtidos são animadores, tendo o procedimento de ataque químico desenvolvido revelado eficiência na digestão de óleos com diferentes densidades API, produzindo resultados reproduzíveis e com baixos erros analíticos. As maiores limitações encontradas no decorrer do trabalho prendem-se com: i) a interferência de Rb durante a análise isotópica de Sr; e ii) a baixa concentração de Nd nos óleos que impediu a análise deste elemento em quase todos os óleos da Bacia Lusitânica (densidade API ~25°) e em alguns óleos da Bacia do Paraná (de densidade desconhecida, mas apresentando comportamento sólido quando expostos ao ar). Relativamente à interferência de Rb será necessário testar a possibilidade de este problema poder ser obviado através da realização de mais do que uma passagem pela coluna de separação de Sr, por forma a tentar melhorar a purificação das amostras. No que respeita às baixas concentrações de Nd nos óleos, a forma mais óbvia de ultrapassar esta limitação será a digestão de uma massa maior de amostra. No caso da digestão em bombas Parr de 23mL não é possível proceder à digestão de alíquotas superiores a 0.1g, pelo que a digestão de mais do que duas alíquotas por amostra tornará todo o processo de análise extremamente moroso, tendo em conta a limitação existente quando ao número de bombas de teflon e cápsulas metálicas disponíveis nos laboratórios do CPGeo. Quanto à digestão no sistema de micro-ondas CEM MARS 5 com tubos Easy Prep, de acordo com as indicações do fabricante, a massa máxima de amostra orgânica passível de digestão é de 0.5g. Da experiência obtida durante a digestão de alíquotas nunca maiores do que 0.2g, que a digestão de amostras de massa superior será certamente dificultada pela sobrepressurização do sistema, o que não invalida a realização de testes de digestão de amostras com o dobro da massa (0.4g) utilizando o procedimento atualmente definido; a alternativa mais indicada passa pela digestão de duas alíquotas de 0.2g por amostra, procedendo no final da digestão à sua junção.

A extração de asfaltenos dos óleos, sua digestão e comparação dos resultados com aqueles obtidos em amostras de óleo total poderá constituir um avanço muito importante

do ponto de vista analítico. Admitindo a possibilidade de, tal como no caso do Re e Os, a maior parte do Sm e Nd, assim como do Rb e Sr, presentes no óleo se encontrarem alojados na fração asfáltica e de a sua composição isotópica ser equivalente à do óleo total, a sua análise permitiria aumentar de forma muito significativa a concentração destes elementos na amostra digerida, facilitando a leitura das razões isotópicas no espectrômetro de massa. No caso do Pb este procedimento não se mostra tão crítico uma vez que foram obtidos resultados com baixos erros analíticos mesmo em óleos de baixa densidade.

As análises isotópicas de Sr, Nd e Pb realizadas em óleos extraídos de níveis calcários do Membro Assistência da Formação Irati e de arenitos asfálticos da Fm Pirambóia revelam diferenças substanciais na composição isotópica destes óleos:

- Os óleos presentes na Formação Irati apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que sugerem possível assimilação da composição isotópica do reservatório carbonático. O significado das composições isotópicas de Nd nestes óleos não são conclusivas, não permitindo retirar ilações quanto ao processo geológico responsável pela razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ medida. A composição isotópica de Pb revela boa compatibilidade com a composição isotópica de Pb dos folhelhos do Mb Assistência da Formação Irati, sugerindo que a composição isotópica do folhelho é transferida da rocha geradora para o óleo durante a geração.
- Os óleos dos arenitos asfálticos da Formação Pirambóia apresentam composições isotópicas de Sr, Nd e Pb típicas de rochas da crosta continental antiga. São propostas três hipóteses para a geração destas composições: i) a rocha geradora dos hidrocarbonetos presentes nos reservatórios areníticos da Fm Pirambóia não é a Formação Irati; ii) os hidrocarbonetos foram gerados pelos folhelhos da Formação Irati mas incorporaram Sr, Nd e Pb durante o seu percurso de migração desde os folhelhos até ao reservatório, tendo modificado drasticamente a sua assinatura geoquímica; iii) a geração dos óleos presentes na Formação Pirambóia está associado a um evento de natureza exalativo-hidrotermal de idade Permo-Triássico cuja circulação de fluidos, promovida por um gradiente geotérmico elevado, permitiu a maturação da matéria orgânica e induziu transformações mineralógicas e geoquímicas profundas nos folhelhos da Formação Irati em Anhembi, tendo as modificações ao nível

dos isótopos de Sr, Nd e Pb sido transferidas por este processo aos óleos então gerados. A atividade hidrotermal foi também responsável pela formação de saponita nos folhelhos do subdomínio de Anhembí, promovida pela reação entre um fluido marinho modificado e enriquecido em Si^{4+} , por lixiviação da sequência sedimentar e/ou embasamento, com as porções dolomíticas presentes no folhelho que forneceram o excesso de Mg necessário para formação desta fase mineral autigênica. Nos domínios de folhelho em que não existia dolomita para catalisar a formação de saponita, estes caracterizam-se por enriquecimentos menos pronunciados em Si e Mg, acompanhados por enriquecimentos em Na_2O , U, V e Sr; estes elementos também estão marcadamente mais enriquecidos nos folhelhos com dolomita.

- As composições isotópicas de Os nos óleos analisados são extremamente baixas quando comparadas com o valor esperado a partir da composição isotópica dos folhelhos da Formação Irati, apontando para a possibilidade de interação com um fluido de natureza magmática ou com um fluido intrabacinal modificado por lixiviação de rochas caracterizadas por Os não-radiogênico, como sejam os basaltos da Formação Serra Geral ou as rochas alcalinas de idade Cretácea.

Os dados de geoquímica multielementar de níveis com potencial gerador de hidrocarbonetos do Jurássico Inferior (Formação Água de Madeiros e da Formação Vale das Fontes) e do Jurássico Superior (Formação de Cabaços) da Bacia Lusitânica revelam que:

- A componente siliciclástica dos intervalos do Jurássico Inferior apresentam razões entre elementos imóveis compatíveis com protólitos sedimentares caracterizados por composições menos evoluídas do que a média da Crosta Continental Superior, apontando para um maior contributo de protólitos da Zona de Ossa Morena; as razões entre elementos imóveis dos intervalos do Jurássico Superior são mais próximas aos valores da Crosta Continental Superior, sugerindo uma maior preponderância de sedimentos terrígenos provenientes da Zona Centro Ibérica.

- A análise de múltiplos indicadores de condições de paleo-redox indicam que as condições de deposição dos níveis com potencial gerador da Formação Água de Madeiros e da Formação Vale das Fontes apresentaram fortes variações das condições de oxigenação da coluna de água e dos sedimentos, oscilando entre condições subóxicas a fortemente euxínicas na primeira, sendo predominantemente ferruginosas (anóxicas sulfídicas) na segunda, localmente pontuada por períodos euxínicos. A análise da covariação entre os fatores de enriquecimento em Mo e U destes sedimentos revela a existência de um forte mecanismo de *particulate shuttle* durante a sua deposição, o qual acelerou a transferência de Mo para o interface água-sedimento, originando sedimentos com razões Mo/U que excedem até 12 vezes o valor dessa razão na água do mar. Do ponto de vista da configuração da bacia durante a deposição destas unidades, esta apresentaria condições mais próximas a bacias pouco restritas como o Mar Báltico do que como as zonas modernas de ressurgência de ambiente marinho aberto (e.g. margem do Peru) ou fortemente restritos como o Mar Negro. A Formação de Cabaços apresenta conteúdos em elementos com potencial redox e formadores de sulfetos que permitem afirmar que a sua deposição terá ocorrido predominantemente sob condições oxidantes a subóxicas, independentemente dos subdomínios da bacia analisados.

As análises de Re-Os em óleos da Bacia Lusitânica apontam o Cretáceo Superior como principal época de geração de hidrocarbonetos. A composição isotópica de Os mostra que o óleo do poço Benfeito-1 apresenta afinidade geoquímica com os restantes óleos da região de Torres Vedras, excluindo a possibilidade de este ter sido gerado a partir das unidades do Jurássico Inferior. As unidades do Jurássico Inferior analisadas, todas provenientes do setor oeste da bacia (Peniche e São Pedro de Moel), apresentam razões isotópicas de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ que são sempre muito mais radiogénicas do que os óleos analisados, independentemente da idade utilizada para regressão. Se as amostras analisadas foram representativas destas unidades à escala bacinal, os dados aqui apresentado excluem categoricamente a hipótese de as unidades do Jurássico Inferior terem gerado os óleos presentes nos arenitos asfálticos da Praia de Paredes de Vitória. Os níveis analisados da Formação de Cabaços, apesar de não se ter obtido nenhum valor de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ inicial concordante à idade de geração dos óleos, apresentam assinatura isotópica globalmente mais compatível com todos os óleos analisados, caracterizada por

teores em Re próximos dos valores crustais e baixas razões de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ que se traduzem em valores de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pouco variáveis ao longo do tempo.

As análises isotópicas de Pb realizadas em três subconjuntos de piratas que preenchem fraturas tardias que seccionam a sequência sedimentar na região de São Pedro de Moel revelam que os fluidos que estiveram na sua origem derivam de reservatórios da crosta continental superior e que foram gerados em três momentos distintos de evolução da bacia, em função das diferenças observadas ao nível das composições isotópicas de Pb para cada um destes subconjuntos. As idades de interceção na curva de evolução do Pb do modelo de Stacey-Kramers resultantes do alinhamento formado pelas amostras de pirita de cada um dos subconjuntos são de 152 Ma, 59 Ma e 30 Ma. As idades de 59 e 30Ma poderão ter correspondido a dois importantes eventos de migração/redistribuição dos hidrocarbonetos gerados durante o Cretáceo Superior.

O presente trabalho demonstra a importância dos isótopos radiogênicos, em especial de Pb e Os, na caracterização de múltiplos eventos de geração e migração de fluidos hidrotermais e hidrocarbonetos em bacia sedimentares, particularmente quando acompanhados de trabalhos de petrografia e geoquímica multielementar detalhados, constituindo uma importante ferramenta na caracterização da evolução geodinâmica de sistemas petrolíferos, tanto envolvendo rochas geradoras e reservatórios carbonáticos como siliciclásticos.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aboarrage, A.M. & Lopes, R.C., 1986. Projeto a borda leste da Bacia do Paraná: integração geológica e avaliação econômica. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Relatório Final, 255 pp.
- Algeo, T.J. & Lyons, T.W., 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21(1), pp.1-23.
- Algeo, T.J. & Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3–4), pp.289–318.
- Algeo, T.J. & Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268(3–4), pp. 211–225.
- Alves, T.M. et al., 2002. Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 19(6), pp.727–754.
- Alves, T.M. et al., 2003. The depositional evolution of diapir- and fault-bounded rift basins: Examples from the Lusitanian Basin of West Iberia. *Sedimentary Geology*, 162(3–4), pp.273–303.
- Anjos, C.W.D. et al., 2010. Saponite-rich black shales and nontronite beds of the Permian Irati Formation: Sediment sources and thermal metamorphism (Paraná Basin, Brazil). *Clays and Clay Minerals*, 58(5), pp.606–626.
- Anthony, J.W., 1990. *Handbook of mineralogy*, Tucson, Arizona: Mineral Data Pub.
- Araújo, L. M. Triguís, J.A. Cerqueira, J.R. & Freitas, L.C. da S., 2000. The Atypical Permian Petroleum System of the Paraná Basin, Brazil. In M. R. Mello & B. S. Katz, eds. *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir 73*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, pp. 377–402.
- Araujo, A. et al., 2001. Petrology of kamafugites and kimberlites from the Alto Paranaíba Alkaline Province, Minas Gerais, Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(2), pp.163–177.
- Araújo, C.C. de, 2003. Gênese das ocorrências de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná, SP. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 147pp.
- Araújo, C.C. et al., 2005. Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: Structural and magmatic controls of hydrocarbon charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22(5), pp.671–685.
- Araújo, L.M., 2001. Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica nas sequências seposicionais Irati. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 307 pp.

- Arthur, M.A. & Dean, W.E., 1998. Organic matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea. *Paleoceanography*, 13(4), pp.395–411.
- Arthur, M.A. & Sageman, B.B., 1994. Marine Shales: Depositional Mechanisms and Environments of Ancient Deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22(1), pp.499–551.
- Arthur, M. & Sageman, B., 2004. Sea-level control on source-rock development: Perspectives from the Holocene Black Sea, the Mid-Cretaceous Western Interior Basin of North America, and the Late Devonian Appalachian Basin. *SEPM Special Publication*, 82(82), pp.35–59.
- Azerêdo, A.C. et al., 2003. Da dinâmica continental do Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. In *Cadernos de Geologia de Portugal*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro.
- Azerêdo, A.C., 2007. Formalização da litostratigrafia do Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica). *Comunicações Geológicas*, (94), pp.29–51.
- Azerêdo, A.C. et al., 2010. Subtidal stromatolites from the Sinemurian of the Lusitanian Basin (Portugal). *Facies*, 56(2), pp.211–230.
- Azerêdo, A.C. & Cabral, M.C., 2004. Bio-sedimentary signatures of high-frequency salinity/subaerial exposure changes: Examples from the Oxfordian of Portugal (Cabaços Formation). *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 110(1), pp.231–238.
- Azerêdo, A.C., Wright, V.P. & Ramalho, M.M., 2002. The Middle-Late Jurassic forced regression and disconformity in central Portugal: Eustatic, tectonic and climatic effects on a carbonate ramp system. *Sedimentology*, 49(6), pp.1339–1370.
- Baioumy, H.M., Eglinton, L.B. & Peucker-Ehrenbrink, B., 2011. Rhenium-osmium isotope and platinum group element systematics of marine vs. non-marine organic-rich sediments and coals from Egypt. *Chemical Geology*, 285(1–4), pp.70–81.
- Beicip-Franlab, 1996. Geochemical evaluation of the Lusitanian and Porto basins. *Gab. Pesq. Expl. Petróleo*, Lisboa. Relatório não publicado. 9 Vols.
- Berner, A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, pp.605–615.
- Berner, R.A. & Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5), pp.855–862.
- Berner, R.A. & Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12(June), pp.365–368.
- Berner, R.A. & Westrich, J.T., 1985. Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *American Journal of Science*, 285(3), pp.193–206.

- Bing-Quan, Z. et al., 2001. Pb, Sr, and Nd isotopic features in organic matter from China and their implications for petroleum generation and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), pp.2555–2570.
- Böning, P. et al., 2005. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220(1–4), pp.1–21.
- Böning, P. et al., 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), pp.4429–4451.
- Böning, P. et al., 2009. Trace element signatures of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 259(1–4), pp.112–121.
- Böning, P. et al., 2012. Underestimation of the authigenic fraction of Cu and Ni in organic-rich sediments. *Marine Geology*, 323–325, pp.24–28. Available at:
- Borchers, S.L. et al., 2005. Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(6).
- Bristow, T.F. et al., 2009. Mineralogical constraints on the paleoenvironments of the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(32), pp.13190–13195.
- Brumsack, H.J., 1980. Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41). *Chemical Geology*, 31, pp.1–25.
- Brumsack, H.J., 1989. Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78(3), pp.851–882.
- Brumsack, H.J., 1986. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. *Geological Society, London, Special Publications*, 21(1), pp.447–462.
- Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232(2–4), pp.344–361.
- Calvert, S.E. et al., 2015. Elemental settling and burial fluxes in the Cariaco Basin. *Marine Chemistry*, 177, pp.607–629.
- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F., 2007. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application. In C. Hillaire-Marcel & Anne De Vernal, eds. *Developments in Marine Geology*. Elsevier B.V., pp. 567–644.
- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1–2), pp.67–88.
- Calvert, S.E. & Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for the environment of formation of manganese-rich black shales.

- Economic Geology, 91(1), pp.36–47.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. & Bottrell, S., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulfides. *American Journal of Science*, 292, pp.659–683.
- Capdevila, R. & Mougnot, D., 1988. Pre-Mesozoic Basement of the Western Iberian Continental Margin and Its Place in the Variscan Belt. In G. Boillot, E. L. Winterer, & et al., eds. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*. pp. 3–12.
- Cardoso, F. et al., 2014. Avaliação da maturação térmica de potenciais geradores jurássicos , baseada na modelação de poços na Avaliação da maturação térmica de potenciais geradores jurássicos, baseada na modelação de poços na Bacia Lusitânica e pseudo-poços na Bacia de Peniche (M. Comunicacoes Geologicas, 101(Especial I), pp.397–400.
- Carlson, R.W., Esperança, S. & Svisero, D.P., 1996. Chemical and Os isotopic study of Cretaceous potassic rocks from Southern Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125(4), pp.393–405.
- Casquet, C. et al., 1992. El metamorfismo en la Cuenca de los Cameros. *Geocronología e implicaciones tectónicas*. *Geogaceta*, 11, pp.22–25.
- Castro e Brito, M.A.R. de, 2009. Aplicação do estudo de inclusões fluidas de petróleo na exploração da Bacia Lusitânica (Offshore, Portugal). Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 88 pp.
- Choffat, P., 1893. 1893a. Description de la faune jurassique du Portugal. Classe des Céphalopodes. 1ère série: Ammonites du Lusitanien de la contrée de Torres Vedras. *Dir. Trav. Géol. Portugal*, pp.1–82.
- Choffat, P., 1901. Notice préliminaire sur la limite entre le Jurassique et le Crétacique en Portugal. *Bull. Soc. Belge Géol. Paléont. Hydrol.*, XV, pp.111–140.
- Christidis, G.E. & Koutsopoulou, E., 2013. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Minerals*, 48, pp.687–696.
- Cobbold, P.R. et al., 1992. Permo-Triassic intracontinental deformation in SW Gondwana. Inversion Tectonics of the Cape Fold Belt, Karoo and Cretaceous Basins of Southern Africa, (January 1992), pp.23–26.
- Cohen, A.S. et al., 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 167(3–4), pp.159–173.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104(1–4), pp.1–37.
- Cox, R. & Lowe, D.R., 1995. A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary Research*, A65(1), pp.1–12.

- Cox, R., Lowe, D.R. & Cullers, R.L., 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14), pp.2919–2940.
- Cullers, R.L., 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4), pp.305–327.
- Cullers, R.L., 1994a. The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, 113(3–4), pp.327–343.
- Cullers, R.L., 1995. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, 123(1–4), pp.107–131.
- Cullers, R.L., 1994b. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), pp.4955–4972.
- Cullers, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51(3), pp.181–203.
- Cumming, V.M. et al., 2014. Re–Os geochronology and Os isotope fingerprinting of petroleum sourced from a Type I lacustrine kerogen: Insights from the natural Green River petroleum system in the Uinta Basin and hydrous pyrolysis experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 138, pp.32–56.
- Cumming, V.M., Selby, D. & Lillis, P.G., 2012. 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*, 359–360, pp.194–205.
- Demaison, G.J. & Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry*, 2(1), pp.9–31.
- DePaolo, D.J., 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust–mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, 291(5812), pp.193–196.
- Dinis, J.L. et al., 2008. Stratigraphy and allogenic controls of the western Portugal Cretaceous: an updated synthesis. *Cretaceous Research*, 29(5–6), pp.772–780.
- Duarte, L. V. et al., 2010. Organic-rich facies in the sinemurian and pliensbachian of the Lusitanian basin, Portugal: Total organic carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. *Geologica Acta*, 8(3), pp.325–340.
- Duarte, L.V. et al., 2012. High-resolution stratigraphy, palynofacies and source rock potential of the Água de Madeiros Formation (Lower Jurassic), Lusitanian Basin, Portugal. *Journal of Petroleum Geology*, 35(2), pp.105–126.

- Duarte, L.V. & Soares, A.F., 2002. Litoestratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89, pp.135–154.
- EPA, 1996. Method 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. , pp.1–20.
- Erickson, B.E. & Helz, G.R., 2000. Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), pp.1149–1158.
- Faure, G. & Mensing. T.M., 2005. *Isotopes: Principles and Applications*, Wiley. 928 pp.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1995. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10), pp.921–924.
- Ferreira, R., 2010a. *Composição Orgânica e Maturação Térmica da Formação Vale das Fontes (Pliensbaquiano) de Peniche. Potencial de Geração de Hidrocarbonetos*. Tese de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 70 pp.
- Ferreira, R. et al., 2010b. Hydrocarbon generation potential of the Pliensbachian organic-rich series of Peniche (Lusitanian Basin, Portugal): An organopetrographic and thermal maturation assessment integrated analysis. II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference, (December), pp.116–120.
- Finlay, A.J. et al., 2010. Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils: Insights from Re-Os isotopes. *Geology*, 38(11), pp.979–982.
- Finlay, A.J., Selby, D. & Osborne, M.J., 2012. 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*, 313–314(1), pp.95–104.
- Finlay, A.J., Selby, D. & Osborne, M.J., 2011. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems. *Geology*, 39(5), pp.475–478.
- Fouquet, R., 2010. The slow search for solutions: Lessons from historical energy transitions by sector and service. *Energy Policy*, 38(11), pp.6586–6596.
- Fouquet, R. & Pearson, P.J.G., 2012. Past and prospective energy transitions: Insights from history. *Energy Policy*, 50, pp.1–7.
- Fralick, P.W. & Kronberg, B.I., 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113(1–2), pp.111–124.
- Ge, X. et al., 2016. Apatite fission-track and Re-Os geochronology of the xuefeng uplift, China: Temporal implications for dry gas associated hydrocarbon systems. *Geology*, 44(6), pp.491–494.

- Georgiev, S. V. et al., 2016. Re–Os dating of maltenes and asphaltenes within single samples of crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 179, pp.53–75.
- Gonçalves, P.A. et al., 2015. Reprint of “Solid bitumen occurrences in the Arruda sub-basin (Lusitanian Basin, Portugal): Petrographic features.” *International Journal of Coal Geology*, 139(1), pp.217–227.
- Google, 2016. Google Earth.
- Grange, M. et al., 2010. Plume-lithosphere interaction during migration of cretaceous alkaline magmatism in SW Portugal: Evidence from U-Pb Ages and Pb-Sr-Hf isotopes. *Journal of Petrology*, 51(5), pp.1143–1170.
- Hachiro, J., 1996. O subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Tese de doutoramento. Universidade de São Paulo. 196 pp.
- Harnois, L., 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55(3–4), pp.319–322.
- Hein, J.R. & Koschinsky, A., 2013. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 13, pp.273–291.
- Helz, G.R. et al., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19), pp.3631–3642.
- Henriques, S., 2013. Magmatitos e metamorfitos de alto grau no contacto entre as zonas de Ossa Morena e Centro Ibérica: significado geodinâmico. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 241 pp.
- Hetzl, A. et al., 2006. Inorganic geochemical characterization of lithologic units recovered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 207(December), pp.1–37.
- Huckriede, H. & Meischner, D., 1996. Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), pp.1399–1413.
- Huerta-Diaz, M.A. & Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 56, pp.2681–2702.
- Hurst, R.W., 2002. Lead Isotopes as Age-Sensitive , Genetic Markers Unleaded Gasoline. *Environmental Geosciences*, 9, pp.1–7.
- IEA, 2015. *World Energy Outlook*, Paris: OECD Publishing. 200 pp.
- Jaffe, L. et al., 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 198, pp.339–353.
- Jakobsen, R. & Postma, D., 1989. Formation and solid solution behavior of Carhodochrosites in marine muds of the Baltic deeps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, pp.2639–2648.

- Kullberg, J.C. et al., 2006. A Bacia Lusitaniana: estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In R. Dias et al., eds. *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. Universidade de Évora, pp. 317–368.
- Kullberg, J.C. et al., 2013. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In R. Dias et al., eds. *Geologia de Portugal, Volume II - Geologia Meso-cenozóica de Portugal*. Escolar Editora. pp.196-347
- Lenz, C., Jilbert, T., Conley, D.J., Wolthers, M., et al., 2015. Are recent changes in sediment manganese sequestration in the euxinic basins of the Baltic Sea linked to the expansion of hypoxia? *Biogeosciences*, 12, pp.4875–4894. Available at: 10.5194/bg-12-4875-2015.
- Lenz, C., Jilbert, T., Conley, D.J. & Slomp, C.P., 2015. Hypoxia-driven variations in iron and manganese shuttling in the Baltic Sea over the past 8 kyr. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16, pp.3754–3766.
- Lenz, C. et al., 2014. Redox-dependent changes in manganese speciation in Baltic Sea sediments from the Holocene Thermal Maximum: An EXAFS, XANES and LA-ICP-MS study. *Chemical Geology*, 370, pp.49–57.
- Lepland, A. & Stevens, R.L., 1998. Manganese authigenics in the Landsort Deep, Baltic Sea. *Marine Geology*, 151, pp.1–25.
- Lisboa, A.C., 2006. Caracterização geoquímica orgânica dos folhelhos permianos da formação Irati - borda leste da Bacia do Paraná, São Paulo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 130 pp.
- Ludwig, L., 2011. Isoplot/Ex, Version 4.15: A geochronological toolkit for Microsoft Excel. , pp.1–70.
- Lyons, T.W. et al., 2009. Tracking Euxinia in the Ancient Ocean: A Multiproxy Perspective and Proterozoic Case Study. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37(1), pp.507–534.
- Lyons, T.W. & Berner, R.A., 1992. Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology*, 99(1–3), pp.1–27.
- Lyons, T.W. & Severmann, S., 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23 SPEC. ISS.), pp.5698–5722.
- Manning, L.K., Frost, C.D. & Branthaver, J.F., 1991. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: potential applications for petroleum exploration. *Chemical Geology*, 91(2), pp.125–138.
- Martín, V.P., 1999. DRXWin & CreaFit 2.0: Graphical and Analytical Tools for Powder XRD Patterns. , pp.70–73.
- Martins, L. et al., 2010. Mesozoic magmatism at the West Iberian Margins: timing and geochemistry. In *II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference*. Lisbon, pp. 172–175.

- Mata, J. et al., 2015. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and petrogenesis of the West Iberian Margin onshore magmatism at the Jurassic-Cretaceous transition: Geodynamic implications and assessment of open-system processes involving saline materials. *Lithos*, 236–237, pp.156–172.
- Mateus, A. et al., 2014. Permian-Triassic maturation and multistage migration of hydrocarbons in the Assistência Formation (Irati Subgroup), Paraná Basin, Brazil: Implications for the exploration model. *Brazilian Journal of Geology*, 44(3), pp.355–360.
- McLennan, S.M. et al., 1990. Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), pp.2015–2050.
- McLennan, S.M. et al., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In M. J. Johnsson & A. Basu, eds. *Processes controlling the composition of clastic sediments*. Colorado: Geological Society of America Special Paper 284, pp. 21–40.
- McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4). 24 pp.
- Merle, R. et al., 2006. Cretaceous seamounts along the continent-ocean transition of the Iberian margin: U-Pb ages and Pb-Sr-Hf isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19), pp.4950–4976.
- Merle, R. et al., 2009. Evidence of multi-phase Cretaceous to Quaternary alkaline magmatism on Tore-Madeira Rise and neighbouring seamounts from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages. *Journal of the Geological Society*, 166(5), pp.879–894.
- Meunier, A., 2005. *Clays*, Berlin: Springer. 472 pp.
- Meyers, P., 2006. Paleooceanographic and paleoclimatic similarities between Mediterranean sapropels and Cretaceous black shales. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 235(1–3), pp.305–320.
- Milani, E.J., Henrique, J., et al., 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), pp.265–287.
- Milani, E.J. et al., 1990. Bacia do Paraná: possibilidades petrolíferas da calha central. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4(1), pp.21–34.
- Milani, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida*. Beca, pp. 265–279.
- Milani, E.J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 255 pp.
- Milani, E.J. et al., 1998. Sequences and Stratigraphic Hierarchy of the Paraná Basin

- (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. *Bol. IG USP, Série Científica*, 29, pp.126–173.
- Milani, E.J., França, A.B. & Medeiros, R.A., 2007. Roteiros Geológicos - Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(1), pp.135–162.
- Milani, E.J. & Ramos, V.A., 1998. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4), pp.473–484.
- Milani, E.J. & De Wit, M.J., 2008. Correlations between the classic Parana and Cape-Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: du Toit revisited. In R. J. Pankhurst et al., eds. *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region*. London: Geological Society, Special Publications, pp. 319–342.
- Milani, E.J. & Zalan, P.V., 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes*, 22(3), pp.199–205.
- Miranda, R. et al., 2009. Age constraints on the Late Cretaceous alkaline magmatism on the West Iberian Margin. *Cretaceous Research*, 30(3), pp.575–586.
- Miranda, R., 2010. Petrogenesis and geochronology of the Late Cretaceous alkaline magmatism in the West Iberian Margin. Tese de doutoramento. Universidade de Lisboa. 366 pp.
- Miyoshi, Y. et al., 2013. Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an arc volcanic caldera setting. *Chemical Geology*, 355, pp.28–44.
- Moore, D.M. & Reynolds Jr., R.C., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press. 400 pp.
- Morford, J.L. et al., 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21), pp.5021–5032.
- Morford, J.L. & Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11–12), pp.1735–1750.
- Morse, J.W. & Emeis, K.C., 1990. Controls on C/S ratios in hemipelagic upwelling sediments. *American Journal of Science*, 290(10), pp.1117–1135.
- Morse, J.W. & Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20), pp.3373–3378.
- Negri, A. et al., 2009. Phanerozoic organic-carbon-rich marine sediments: Overview and future research challenges. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 273(3–4), pp.218–227.

- Nesbitt, H.W., 2003. Petrogenesis of siliciclastic sediments and sedimentary rocks. In D. R. Lentz, ed. *Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments*. Geological Association of Canada, pp. 39–52.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), pp.715–717.
- Neumann, T. et al., 1997. Geochemical records of salt-water inflows into the deep basins of the Baltic Sea. *Continental Shelf Research*, 17(1), pp.95–115.
- Nomura, S.F. et al., 2014. Paleotemperatures and paleofluids recorded in fluid inclusions from calcite veins from the northern flank of the ponta grossa dyke swarm: Implications for hydrocarbon generation and migration in the paraná basin. *Marine and Petroleum Geology*, 52, pp.107–124.
- Oliveira, L.C.V. de et al., 2006. Avaliao do potencial gerador de petróleo e interpretao paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis de carbono da seo Pliensbaquiano – Toarciano inferior (Jurássico Inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Boletim de Geociencias da Petrobras*, 14(2), pp.207–234.
- Oliveri, E. et al., 2013. Sediment geochemistry of the Thetis hypersaline anoxic basin (eastern Mediterranean Sea). *Sedimentary Geology*, 296, pp.72–85.
- Padula, V.T., 1969. Oil Shale of Permian Irati Formation, Brazil. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 53(3), pp.591–602.
- Parnell, J., 1994. Hydrocarbons and other fluids paragenesis, interactions and exploration potential inferred from petrographic studies. In J. Parnell, ed. *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*. London: Geological Society, Special Publication 78, pp. 275–292.
- Parnell, J. et al., 2003. Oil migration and bitumen formation in a hydrothermal system, Cuba. *Journal of Geochemical Exploration*, 78–79(3), pp.409–415.
- Parnell, J. et al., 2000. Significance of fibrous mineral veins in hydrocarbon migration: Fluid inclusion studies. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, pp.623–627.
- Paul, M. et al., 2010. Dissolved osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12), pp.3432–3448.
- Pedersen, T.F. & Calvert, S.E., 1990. Anoxia vs. Productivity: What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary Rocks. *AAPG Bulletin*, 74(4), pp.454–466.
- Pena dos Reis, R. & Pimentel, N., 2010. Field-Trip Guidebook, Lusitanian Basin (Portugal). In R. Pena dos Reis & N. Pimentel, eds. *II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference*. Lisbon, p. 59.
- Pereira, M.F. et al., 2007. Crustal growth and deformational processes in the northern Gondwana margin: Constraints from the vora Massif (Ossa-Morena zone,

- southwest Iberia, Portugal). In U. Linnemann et al., eds. The evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian-Cadomian active margin to Alleghenian-Variscan collision. Geological Society of America Special Paper 423, pp. 333–358.
- Peucker-Ehrenbrink, B. & Ravizza, G., 1996. Continental runoff of osmium into the Baltic Sea. *Geology*, 24(4), pp.327–330.
- Peucker-Ehrenbrink, B. & Ravizza, G., 2000. The marine osmium isotope record. *Terra Nova*, 12(5), pp.205–219.
- Peucker-Ehrenbrink, B. & Ravizza, G.E., 2012. Osmium Isotope Stratigraphy, Chapter 8, pp. 145-166. *The Geological Time Scale*. Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G. Elsevier. 1176 pp.
- Pimentel, N. & Pena dos Reis, R., 2016. Petroleum systems of the West Iberian Margin: a review of the Lusitanian Basin and the deep offshore Peniche Basin. *Journal of Petr.* 39(3), pp.305–326.
- Piper, D.Z., 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 114(1–2), pp.95–114.
- Piper, D.Z. & Calvert, S.E., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews*, 95(1–2), pp.63–96.
- Piper, D.Z. & Dean, W.E., 2002. Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, under sulfate-reducing conditions: a history of the local hydrography and global climate, 20 ka to the present. Professional Paper 1670. USGS. 45 pp.
- Piomallo, C., Gasperini, D., Macera, P., Faccenna, C., 2008. A late Cretaceous contamination episode of the European–Mediterranean mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 268 (2008), pp.15–27
- Poças Ribeiro, N. et al., 2013. Palynofacies and organic geochemistry of the Sinemurian carbonate deposits in the western Lusitanian Basin (Portugal): Coimbra and Água de Madeiros formations. *International Journal of Coal Geology*, 111, pp.37–52.
- Poirier, A. & Hillaire-Marcel, C., 2011. Improved Os-isotope stratigraphy of the Arctic Ocean. *Geophysical Research Letters*, (38). pp.1–6
- Quadros, L.P., 1982. Avaliação geoquímica da Bacia do Paraná. In *Anais XXXII Congresso Brasileiro de Geologia*. pp. 2349–2356.
- Raiswell, R. et al., 2011. Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: New insights on the patterns, controls and paleoenvironmental implications of authigenic mineral formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(4), pp.1072–1087.
- Raiswell, R. & Berner, R.A., 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285(8), pp.710–724.
- Raiswell, R. & Canfield, D.E., 2012. *The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present*.

- Geochemical Perspectives, 1(1), pp.1–220.
- Ramalho, M.M., 1970. *Cylindroporella lusitanica*, une nouvelle dasycladacée du jurassique supérieur portugais. *Bol. Soc. Geol. Portugal*, 17(2), pp.123–127.
- Ramos, 1988. Late Proterozoic - Early Paleozoic of South America - Collisional History. *Episodes*, 11(3), pp.168–174.
- Ramos, V.A., 2009. Anatomy and global context of the Andes: Main geologic features and the Andean orogenic cycle. *Backbone of the Americas: Shallow Subduction, Plateau Uplift, and Ridge and Terrane Collision: Geological Society of America Memoirs*, 1204(204), pp.31–65.
- Ramos, V.A. et al., 1986. Paleozoic Terranes of the Central Argentine-Chilean Andes. *Tectonics*, 5(6), pp.855–880.
- Rasmussen, E.S. et al., 1998. Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300(1–4), pp.199–225.
- Ravizza, G., Turekian, K.K. & Hay, B.J., 1991. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), pp.3741–3752.
- Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M., Perrin, M., 1992. The age of parana flood volcanism, rifting of gondwanaland, and the jurassic-cretaceous boundary. *Science*, 258(5080), pp. 975–979.
- Ribeiro, A. et al., 1979. *Introduction à la géologie générale du Portugal.*, Lisboa: Serv. Geol. Portugal.
- Ribeiro, A., Quesada, C. & Dallmeyer, R.D., 1990. Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In R. D. Dallmeyer & E. Martínez-García, eds. *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Berlin: Springer-Verlag, pp. 397–410.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3–4), pp.373–391.
- Rocha-Júnior, E.R. V. et al., 2012. Re-Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, 337–338, pp.164–173.
- Rock, N.M.S., 1982. The Late Cretaceous Alkaline Igneous Province in the Iberian Peninsula, and its tectonic significance. *Lithos*, 15(2), pp.111–131.
- Rooney, A.D. et al., 2012. Evaluating Re-Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, pp.275–291.
- Rudnick, R.L. & Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust. In K. K. Turekian & H. D. Holland, eds. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier Ltd, pp.

1–51.

- Ruxton, B.P., 1968. Measures of the Degree of Chemical Weathering of Rocks. *The Journal of Geology*, 76(5), pp.518–527.
- Sageman, B.B., Lyons, T.W. & Joo, Y.J., 2014. Geochemistry of Fine-Grained, Organic Carbon-Rich Facies. In Heinrich Holland & Karl Turekian, eds. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science, pp. 141–179.
- Sanabria-Ortega, G., 2012. Développement de méthodes analytiques pour la détermination de l'isotopie du plomb et des éléments traces dans des produits pétroliers (huile, asphaltène, kérogène, roche mère). Application à la datation de la génération du pétrole et du dépôt de la roche. Tese de doutoramento. Université de Pau et des Pays de l'Adour. 207 pp.
- Sant'Anna, L.G. et al., 2006. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. *Chemical Geology*, 230(1–2), pp.1–21.
- Santos, R. V. et al., 2006. Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*, 9(4), pp.456–463.
- Schneider, R.L. et al., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In *Anais do XXVIII Congresso*. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, pp. 41–65.
- Scholz, F., McManus, J. & Sommer, S., 2013. The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins. *Chemical Geology*, 355, pp.56–68.
- Scott, C. & Lyons, T.W., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324–325, pp.19–27.
- Seifert, I.A., 2013. Caracterização geoquímica e efeito térmico de intrusão de diabásio na matéria orgânica da Fm Irati, poço FP-12-SP, Bacia do Paraná. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 105 pp.
- Selby, D. & Creaser, R.A., 2005. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes, *Resource Page*. *Science*, 308(2005), pp.1293–1295.
- Selby, D., Creaser, R.A. & Fowler, M.G., 2007. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2), pp.378–386.
- Sibuet, J.C., Srivastava, S.P. & Spakman, W., 2004. Pyrenean orogeny and plate kinematics. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, 109(8), pp.1–18.
- Silva, F. et al., 2006. A Formação de Vale das Fontes no sector norte da Bacia Lusitânica (Portugal): caracterização e avaliação preliminar da distribuição do Carbono Orgânico Total. In *VII Congresso Nacional de Geologia*. Évora, pp. 669–672.

- Silva, R.L. et al., 2014. Palynofacies and TOC analysis of marine and non-marine sediments across the Middle-Upper Jurassic boundary in the central-northern Lusitanian Basin (Portugal). *Facies*, 60(1), pp.255–276.
- Silva, R.L. et al., 2011. Update of the carbon and oxygen isotopic records of the Early-Late Pliensbachian (Early Jurassic, ~187Ma): Insights from the organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). *Chemical Geology*, 283(3–4), pp.177–184.
- Silva, R.L., Duarte, L. V. & Comas-Rengifo, M.J., 2015. Facies and Carbon Isotope Chemostratigraphy of Lower Jurassic Carbonate Deposits, Lusitanian Basin (Portugal), Elsevier Inc. pp. 341–371.
- Simoneit, B.R.T., 1994. Organic matter alteration and fluid migration in hydrothermal systems. In J. Parnell, ed. *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*. London: Geological Society, Special Publication 78, pp. 261–274.
- Smoliar, M.I., Walker, R.J. & Morgan, J.W., 1996. Re-Os isotope constraints on the age of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science*, (271), pp.1099–1102.
- Solá, A.R., 2007. Relações petrogeoquímicas dos maciços graníticos do NE Alentejano. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 367 pp.
- Spigolon, A. et al., 2010. Geoquímica orgânica de rochas potencialmente geradoras de petróleo no contexto evolutivo da Bacia Lusitânica, Portugal. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 19(1–2), pp.131–162.
- Spigolon, A.L.D. et al., 2010. The Upper Jurassic Petroleum System: evidence of secondary migration in carbonate fractures of Cabaços Formation, Lusitanian Basin. In II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference. Lisbon, pp. 274–278.
- Stacey, J.S. & Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26(2), pp.207–221.
- Swanner, E.D. et al., 2014. Cobalt and marine redox evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 390, pp.253–263.
- Tatsumoto, M., Knight, R.J. & Allègre, C.J., 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science*, 180(4092), pp.1279–1283.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Oxford: Blackwell Scientific Publications. 312 pp.
- Teixeira, B. de A., 2012. Modelação da subsidência, evolução térmica e maturação de intervalos geradores do Jurássico na bacia lusitânica. Dissertação de mestrado. Universidade de Lisboa. 132 pp.
- Thiede, D.S. & Vasconcelos, P.M., 2010. Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geological Society of America*,

38(8), pp.747–750.

- Thomaz Filho, A., 1982. Ocorrência de Arenito Betuminoso em Anhembi (SP) - Cubagem e Condicionamento Geológico. In *Anais XXXII Congresso Brasileiro de Geologia*. Salvador, BA, pp. 2344–2348.
- Thomaz Filho, A., Mizusaki, A.M.P. & Antonioli, L., 2008. Magmatism and petroleum exploration in the Brazilian Paleozoic basins. *Marine and Petroleum Geology*, 25(2), pp.143–151.
- Tosdal, R.M., Wooden, J.L. & Bouse, R.M., 1999. Pb isotopes, ore deposits, and metallogenic terranes. In *Application of radiogenic isotopes to ore deposit research and exploration*. Littleton, CO: Society of Economic Geologists, pp. 1–28.
- Tribovillard, N. et al., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*, 324–325, pp.46–58.
- Tribovillard, N. et al., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213(4), pp.385–401.
- Tribovillard, N. et al., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2), pp.12–32.
- Tritlla, J. & Solé, J., 1999. A newly dated Cretaceous hydrothermal event in the Iberian ranges (Eastern Spain) and its significance within the Mesozoic thermal history in the Iberian Peninsula. *Ore Geology Reviews*, 15(4), pp.243–259.
- Turner, S. et al., 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: High precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 121, pp.333–348.
- Tyson, R. V. & Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. Geological Society, London, Special Publications, (58), pp.1–24.
- Uliana, M.A. & Biddle, K., 1988. Mesozoic-Cenozoic paleogeographic and geodynamic evolution of southern South America. *Revista Brasileira de Geociências*, 18, pp.172–190.
- Uphoff, T.L., 2005. Subsalt (pre-Jurassic) exploration play in the northern Lusitanian basin of Portugal. *AAPG Bulletin*, 89(6), pp.699–714.
- Villaseca, C. et al., 2014. Contrasting chemical and isotopic signatures from Neoproterozoic metasedimentary rocks in the Central Iberian Zone (Spain) of pre-Variscan Europe: Implications for terrane analysis and Early Ordovician magmatic belts. *Precambrian Research*, 245, pp.131–145.
- Wedepohl, K.H., 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 8(C), pp.305–333.
- Wedepohl, K.H., 1991. The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles

- of selected metals. In E. Merian, ed. *Metals and their Compounds in the Environment*. Weinheim, Germany: VCH-Verlagsgesellschaft, pp. 3–17.
- van der Weijden, C.H., 2002. Pitfalls of the normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Marine Geology*, 184, pp.167–187.
- Werne, J.P. et al., 2002. An integrated assessment of a “type eucinic” deposit: evidence for multiple controls on black shale deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation. *American Journal of Science*, 302, pp.110–143.
- Wignall, P.B., 1991. Model for transgressive black shales? *Geology*, 19(2), pp.167–170.
- Wignall, P.B. & Myers, K.J., 1988. Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach. *Geology*, 16(5), pp.452–455.
- Wilson, R.C.L., 1988. Mesozoic Development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Rev. Soc. Geol. Espanha*, I(3–4), pp.394–407.
- Wilson, R.C.L. et al., 1989. The Lusitanian Basin of West-Central Portugal: Mesozoic and Tertiary Tectonic, Stratigraphic, and Subsidence History. In A. J. Tankard & H. R. Balkwill, eds. *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the North Atlantic Margins*. Tulsa: AAPG Memoir, pp. 341–361.
- Yamamoto, J.K. et al., 2005. A record of Permian subaqueous vent activity in southeastern Brazil. *Nature*, 438(7065), pp.205–207.
- Zalan, P.V. et al., 1990. The Paraná Basin, Brazil. In M. W. Leighton et al., eds. *AAPG Special Volumes, Volume M51: Interior Cratonic Basins*. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, pp. 681–708.
- Zartman, R.E. & Doe, B.R., 1981. Plumbotectonics-the model. *Tectonophysics*, 75(1–2), pp.135–162.
- Zheng, Y. et al., 2002. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(10), pp.1759–1772.

ANEXOS

Anexo A – Introdução

A1. Cenários de demanda mundial de energia apresentados no “World Energy Outlook, 2015” da IEA.

Cenário “New Policies”: é o cenário central do relatório “World Energy Outlook (2015)” da IEA. Para além das medidas energéticas adotadas até à data do estudo (meados de 2015), entra em consideração com o impacto de novas medidas já anunciadas, visando a redução gradual da emissão de gases com efeito de estufa (GEE). Estas incluem: i) programas de apoio às energias renováveis e de eficiência energética, ii) promoção de veículos e combustíveis alternativos; iii) impostos sobre a emissão de carbono; iv) introdução, expansão ou supressão de energia nuclear.

Cenário “Current Policies”: tem em consideração apenas as medidas efetivamente implementadas até à data do estudo e considera que estas se mantêm inalteradas no futuro.

Cenário “Low Oil Price”: simula o impacto da persistência do atual baixo no preço do barril de óleo. Assume que o preço por barril se mantém estável entre \$50 e \$60 até 2020, subindo gradualmente até ao valor de \$85 em 2040.

Cenário “450S”: assume a implantação de um conjunto de medidas para a redução de emissão de GEE consistente com a meta de limitação do aumento da temperatura global do planeta em 2°C, até 2100, por comparação com o valor pré-Revolução Industrial.

Tabela 1: Previsão da demanda mundial de energia primária (Mtoe), por fonte de energia, até 2040, de acordo com o cenário "New Policies".

	Cenário "New Policies"								
	1990	2000	2013	2020	2030	2040	2040	2013	2040
	Demanda mundial de energia primária (Mtoe)						Aumento em relação a 2013	Quota (%)	
	8 772	10 063	13 559	14 743	16 349	17 934	32.3%	100%	100%
Carvão	2 221	2 343	3 929	4 033	4 219	4 414	12.3%	29%	24.6%
Óleo	3 237	3 669	4 219	4 461	4 612	4 735	12.2%	31%	26.4%
Gás	1 662	2 067	2 901	3 178	3 691	4 239	46.1%	21%	23.6%
Nuclear	526	676	646	831	1 042	1 201	85.7%	5%	6.7%
Hídrica	184	225	326	383	467	531	63.0%	2%	3.0%
Bioenergia	905	1 023	1 376	1 541	1 727	1 878	36.4%	10%	10.5%
Outras Renováveis	37	60	161	316	591	937	481.6%	1%	5.2%
Combustíveis fósseis	7 120	8 079	11 050	11 673	12 522	13 388	21.2%	81%	74.6%
Óleo e gás	4 899	5 736	7 120	7 639	8 303	8 974	26.0%	53%	50.0%
Energias não-fósseis	1 652	1 984	2 510	3 070	3 826	4 547	81.2%	19%	25.4%
Energias renováveis	1 126	1 308	1 863	2 240	2 784	3 346	79.6%	14%	18.7%

Tabela 2: Previsão da demanda mundial de energia primária (Mtoe), por fonte de energia, até 2040 de acordo com o cenário "Current Policies".

	Cenário "Current Policies"								
	1990	2000	2013	2020	2030	2040	2040	2013	2040
	Consumo total de energia primária (Mtoe)						Aumento em relação a 2013	Quota (%)	
	8 772	10 063	13 559	15 041	17 345	19 643	44.9%	100%	100%
Carvão	2 221	2 343	3 929	4 228	4 941	5 618	43.0%	29.0%	28.6%
Óleo	3 237	3 669	4 219	4 539	4 942	5 348	26.8%	31.1%	27.2%
Gás	1 662	2 067	2 901	3 233	3 878	4 610	58.9%	21.4%	23.5%
Nuclear	526	676	646	827	959	1 036	60.2%	4.8%	5.3%
Hídrica	184	225	326	380	449	507	55.7%	2.4%	2.6%
Bioenergia	905	1 023	1 376	1 537	1 702	1 830	32.9%	10.2%	9.3%
Outras Renováveis	37	60	161	296	474	693	330.0%	1.2%	3.5%
Combustíveis fósseis	7 120	8 079	11 050	12 000	13 761	15 577	41.0%	81.5%	79.3%
Óleo e gás	4 899	5 736	7 120	7 772	8 820	9 959	39.9%	52.5%	50.7%
Energias não-fósseis	1 652	1 984	2 510	3 041	3 584	4 066	62.0%	18.5%	20.7%
Energias renováveis	1 126	1 308	1 863	2 214	2 625	3 030	62.6%	13.7%	15.4%

Tabela 3: Previsão da demanda mundial de energia primária (Mtoe), por fonte de energia, até 2040 de acordo com o cenário “Low Oil Price”.

	Cenário “Low Oil Price”								
	1990	2000	2013	2020	2030	2040	2040	2013	2040
	Consumo total de energia primária (Mtoe)						Aumento em relação a 2013	Quota (%)	
	8 772	10 063	13 559	14 782	16 374	17 844	31.6%	100%	100%
Carvão	2 221	2 343	3 929	3 986	4 117	4 248	8.1%	29.0%	23.8%
Óleo	3 237	3 669	4 219	4 513	4 762	4 960	17.6%	31.1%	27.8%
Gás	1 662	2 067	2 901	3 223	3 703	4 158	43.3%	21.4%	23.3%
Nuclear	526	676	646	831	1 042	1 200	85.6%	4.8%	6.7%
Hídrica	184	225	326	383	467	531	63.0%	2.4%	3.0%
Bioenergia	905	1 023	1 376	1 531	1 698	1 821	32.3%	10.2%	10.2%
Outras Renováveis	37	60	161	315	585	926	474.5%	1.2%	5.2%
Combustíveis fósseis	7 120	8 079	11 050	11 722	12 582	13 366	21.0%	81.5%	74.9%
Óleo e gás	4 899	5 736	7 120	7 736	8 465	9 118	28.1%	52.5%	51.1%
Energias não-fósseis	1 652	1 984	2 510	3 060	3 792	4 478	78.4%	18.5%	25.1%
Energias renováveis	1 126	1 308	1 863	2 229	2 750	3 278	75.9%	13.7%	18.4%

Tabela 4: Previsão da demanda mundial de energia primária (Mtoe), por fonte de energia, até 2040 de acordo com o cenário “450S”.

	Cenário 450S								
	2020	2030	2040	2040	2013	2040			
	Consumo total de energia primária (Mtoe)						Aumento em relação a 2013	Quota (%)	
	8 772	10 063	13 559	14 308	14 673	15 197	12.1%	100.0%	85%
Carvão	2 221	2 343	3 929	3 752	2 889	2 495	-36.5%	29.0%	13.9%
Óleo	3 237	3 669	4 219	4 356	3 934	3 351	-20.6%	31.1%	18.7%
Gás	1 662	2 067	2 901	3 112	3 349	3 335	14.9%	21.4%	18.6%
Nuclear	526	676	646	839	1 267	1 627	151.7%	4.8%	9.1%
Hídrica	184	225	326	384	490	588	80.3%	2.4%	3.3%
Bioenergia	905	1 023	1 376	1 532	1 933	2 331	69.3%	10.2%	13.0%
Outras Renováveis	37	60	161	332	811	1 470	812.1%	1.2%	8.2%
Combustíveis fósseis	7 120	8 079	11 050	11 221	10 172	9 181	-16.9%	81.5%	51.2%
Óleo e gás	4 899	5 736	7 120	7 469	7 283	6 686	-6.1%	52.5%	37.3%
Energias não-fósseis	1 652	1 984	2 510	3 087	4 501	6 015	139.7%	18.5%	33.5%
Energias renováveis	1 126	1 308	1 863	2 248	3 234	4 388	135.5%	13.7%	24.5%

Anexo B – Geoquímica multi-elementar de rocha total

B1. Bacia do Paraná

Tabela 1: Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	Cr₂O₃	LOI	Total
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Lim. Det.	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002		0.01
Método	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	
FP07-01a	51.49	11.32	5.52	0.07	1.62	2	1.61	2.27	0.48	0.32	0.007	23.1	99.83
FP07-01b	53.49	10.86	5.66	0.06	1.52	1.52	1.59	2.26	0.49	0.18	0.006	22.2	99.84
FP07-01c	54.55	13.71	5	0.03	2	1.37	1.87	2.46	0.48	0.14	0.005	18.2	99.82
FP07-01d	53.5	11.82	7.5	0.03	1.68	1.66	1.75	2.41	0.52	0.25	0.006	18.7	99.82
FP07-01e	52.44	11.4	7.69	0.03	1.61	1.61	1.63	2.34	0.51	0.35	0.006	20.2	99.83
FP07-01f	45.8	10.24	9.14	0.03	1.47	1.24	1.41	2.1	0.45	0.16	0.006	27.8	99.85
FP07-14a	70.99	11.41	2.91	0.04	1.36	0.7	1.55	2.46	0.49	0.08	0.006	7.9	99.89
FP07-14b	72.77	11.66	2.59	0.02	1.27	0.34	1.4	2.5	0.48	0.06	0.007	6.8	99.9
FP07-14c	71.42	11.51	2.84	0.02	1.27	0.59	1.48	2.45	0.48	0.2	0.006	7.6	99.88
FP07-14d	71.21	10.86	4.36	0.03	1.42	0.75	1.34	2.28	0.45	0.07	0.007	7.1	99.89
FP07-14e	70.7	11.69	3.87	0.02	1.45	0.44	1.44	2.41	0.49	0.07	0.006	7.3	99.89
FP07-14f	68.45	12.64	4.62	0.04	1.59	0.69	1.62	2.54	0.58	0.08	0.007	7	99.87
FP07-14g	71.52	11.41	4.11	0.03	1.47	0.51	1.27	2.44	0.45	0.07	0.006	6.6	99.89
FP07-14h	72.32	10.89	4.33	0.03	1.42	0.66	1.33	2.29	0.45	0.07	0.006	6.1	99.89
FP07-14i	74.3	10.43	4.03	0.03	1.36	0.67	1.32	2.21	0.44	0.07	0.006	5	99.89
FP11-04a	66.43	12.82	4.59	0.03	2.56	0.46	1.77	3	0.63	0.12	0.008	7.4	99.81
FP11-04b	68.08	12.32	3.46	0.03	3.12	0.4	1.58	2.85	0.58	0.1	0.008	7.3	99.83
FP11-04c	67.18	12.2	3.74	0.03	3.44	0.39	1.55	2.83	0.57	0.09	0.007	7.8	99.84
FP11-04d	67.83	13.73	4.68	0.04	2.23	0.67	1.81	3.11	0.63	0.11	0.008	5	99.84
FP11-11a	68.01	12.74	4.54	0.05	2.83	0.79	1.47	2.75	0.57	0.2	0.008	5.9	99.86
FP11-11b	69.28	12.31	4.64	0.04	2.46	0.38	1.27	2.89	0.53	0.07	0.007	6	99.87
FP11-11c	66.99	13.09	5.18	0.05	2.24	0.75	2.15	2.59	0.58	0.12	0.006	6.1	99.86
FP11-11d	54.38	8.7	7.73	0.07	7.13	2.03	1.26	1.29	0.44	0.13	0.006	16.6	99.75
FP11-11e	68.13	13.61	4.38	0.04	2.11	0.67	1.81	3.12	0.64	0.13	0.008	5.2	99.85
FP12-1a	52.97	7.95	8.22	0.07	2.25	1.46	1.51	1.81	0.4	0.2	0.006	23	99.85
FP12-1b	61.8	7.12	6.05	0.04	3.86	0.98	1.68	1.48	0.35	0.16	0.005	16.3	99.83
FP12-1c	52.39	4.57	7.77	0.1	7.21	0.5	1.07	0.9	0.23	0.16	0.004	24.9	99.8
FP12-1d	72.32	2.53	5.37	0.03	3.23	0.27	0.61	0.5	0.13	0.11	0.003	14.8	99.91
FP12-13a	57.88	3.01	1.18	0.03	20.83	0.34	1.06	0.21	0.13	0.03	0.002	14.9	99.6
FP12-13b	56.79	4.43	1.63	0.03	20.1	0.4	1.5	0.33	0.23	0.04	0.003	14.1	99.6
FP12-13c	55.96	3.75	1.46	0.04	19.4	1.35	1.25	0.28	0.18	0.04	0.003	15.9	99.62
FP12-13d	62.03	3.13	1.3	0.03	18.33	0.32	1.11	0.2	0.15	0.03	0.003	13	99.64
FP12-13e	59.92	3.63	2.14	0.04	18.33	0.53	1.17	0.28	0.17	0.03	0.003	13.4	99.63
FP12-13f	56.61	4.22	1.63	0.03	19.78	0.41	1.4	0.31	0.19	0.04	0.004	15	99.62
FP12-13g	58.74	3.51	1.45	0.06	16.91	2.16	1.18	0.26	0.16	0.03	0.003	15.2	99.67
FP12-13h	59.45	4.2	1.99	0.04	17.52	0.68	1.46	0.28	0.2	0.04	0.003	13.8	99.65

Tabela 1 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cs	Cu	Ga
Unidade	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	0.1	0.5	0.5	1	1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5
Método	AQ200	AQ200	AQ200	AQ200	LF200	AQ200	AQ200	LF200	LF200	AQ200	LF200
FP07-01a	0.2	23	3.4	274	<1	0.6	0.8	22.9	8	70	15.1
FP07-01b	0.2	18.5	1.7	271	<1	0.6	0.9	20.6	7.8	66	14.8
FP07-01c	0.2	9.7	1.2	280	<1	0.6	0.7	15.4	7.8	54	18.8
FP07-01d	0.2	13.4	1.9	268	9	0.7	0.7	16.2	6.9	72.4	15.9
FP07-01e	0.2	11.9	1.8	261	<1	0.6	0.8	18.7	7.2	72.3	15.1
FP07-01f	0.2	104	0.6	222	3	0.5	0.4	18.8	7.1	61.4	13.1
FP07-14a	<0.1	7.4	2	238	<1	0.5	0.4	10.6	5.6	29.3	13.4
FP07-14b	<0.1	4.3	2.7	241	<1	0.5	0.2	9.5	6.9	34.1	15.1
FP07-14c	<0.1	5.9	<0.5	263	1	0.4	0.3	9.7	7.1	31.1	14.4
FP07-14d	<0.1	7.1	1.9	241	<1	0.4	0.2	9.2	6	32.2	14.2
FP07-14e	<0.1	4.6	2	263	<1	0.4	0.2	10.4	8.2	35.3	16.5
FP07-14f	<0.1	5.4	2.1	291	<1	0.4	<0.1	11.8	7.7	37	15.9
FP07-14g	<0.1	6.9	0.7	253	2	0.4	<0.1	9.3	7.5	32.8	16
FP07-14h	<0.1	6.6	2.2	235	<1	0.4	0.2	10.3	6.3	33.9	15
FP07-14i	<0.1	6.1	1.4	253	2	0.4	<0.1	8.5	6.3	32.3	14.3
FP11-04a	<0.1	11.6	2.6	304	7	0.4	1.9	10.6	9.7	25.3	16
FP11-04b	<0.1	4.7	2.1	313	<1	0.4	0.1	10.7	9.4	25.1	14.5
FP11-04c	<0.1	5.7	2.5	303	<1	0.4	0.2	10.4	9.2	28.7	15.4
FP11-04d	<0.1	4.2	1.5	306	10	0.6	0.3	10.3	9.1	30.2	17.9
FP11-11a	<0.1	4.5	2.1	243	<1	0.5	0.1	11.7	9.3	20.6	15.5
FP11-11b	<0.1	4.8	2.5	233	10	0.4	0.1	9.7	9.6	29.7	16.5
FP11-11c	<0.1	6.6	2.8	284	<1	0.6	0.2	11.7	7.5	25.7	16.7
FP11-11d	0.2	21.4	1	373	3	0.5	0.2	24.9	4.8	38.3	11.3
FP11-11e	<0.1	5.5	1.5	318	<1	0.5	0.3	11.9	10.2	26.4	17.3
FP12-1a	0.2	36.1	3.2	239	3	0.3	0.2	24.2	4.6	29.5	8.8
FP12-1b	0.2	17.2	1.3	234	<1	0.3	0.3	16.3	4.2	30.5	7.3
FP12-1c	0.1	26.7	2.9	148	<1	0.2	0.2	23.8	1.8	18	6.3
FP12-1d	<0.1	15.1	0.7	94	3	0.1	<0.1	3.6	1	14.3	2.7
FP12-13a	<0.1	13.7	1.9	36	3	0.1	0.1	7.1	1	8.9	3
FP12-13b	<0.1	13.1	2.9	50	<1	0.1	<0.1	6.7	1.4	11.7	4.6
FP12-13c	<0.1	10.2	2.2	47	<1	0.1	<0.1	5.9	1.2	11	3.9
FP12-13d	<0.1	13.9	1.3	46	<1	<0.1	0.1	8.5	0.9	8.8	3.7
FP12-13e	<0.1	12	1.7	89	<1	<0.1	0.1	5.9	1.2	20.1	3.7
FP12-13f	<0.1	11.1	1.9	53	<1	<0.1	<0.1	6	1.7	10	5.6
FP12-13g	<0.1	10.6	1.5	48	2	0.1	0.1	4.3	1	11.9	4.8
FP12-13h	<0.1	10.5	0.8	41	<1	0.1	<0.1	4.5	0.9	14.1	5.1

Tabela 1 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	Hf	Hg	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Se
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.02	1	0.5
Método	LF200	AQ200	AQ200	LF200	AQ200	AQ200	LF200	TC000	AQ200	LF200	AQ200
FP07-01a	4.1	0.63	11.5	11.6	23.8	39.5	122.9	2.75	1.9	10	2.6
FP07-01b	3.6	0.62	9.4	14.1	18.7	35.9	118	2.74	1.6	10	1.7
FP07-01c	5.8	0.43	6.1	16.3	12.8	26.8	123.6	1.99	0.7	10	1
FP07-01d	4.6	0.48	10.4	11.8	15.6	29.5	122.5	4.12	1.2	10	1.4
FP07-01e	3.7	0.51	8.2	11.1	14.9	24.9	119.7	4.2	1	10	1.2
FP07-01f	4	0.74	17	9.8	23.1	48.7	110.2	5.24	2.1	9	3.4
FP07-14a	3	0.07	3.5	10.2	21.3	16.1	131.7	1.19	0.4	10	<0.5
FP07-14b	3.1	0.09	1.5	9.9	22.1	15.6	144.2	0.97	0.4	10	0.7
FP07-14c	3.6	0.08	2.2	11.3	21.5	15.2	144.3	1.03	0.4	10	0.5
FP07-14d	3.2	0.06	1.8	10.7	21.6	19.3	131.1	0.9	0.6	10	0.8
FP07-14e	3.7	0.12	1.9	11.3	22.2	15.1	141.4	0.97	0.5	10	0.6
FP07-14f	4.8	0.16	1.2	13.1	22.5	15.5	145.5	1.11	0.5	11	<0.5
FP07-14g	3.2	0.04	1.1	10.4	19.7	23.3	148	0.78	0.6	11	<0.5
FP07-14h	3.6	0.05	1.5	10.1	20.4	18.3	131.8	0.89	0.5	10	<0.5
FP07-14i	2.9	0.03	1	10	16.6	9.2	127.4	0.58	0.3	9	<0.5
FP11-04a	6.8	0.39	8	14.2	20.7	16.9	174.4	2.3	1.4	10	1.5
FP11-04b	5.4	0.22	1.8	13.1	24.1	15.9	167.9	1.12	0.5	10	0.8
FP11-04c	5.6	0.23	2.4	12.5	24.3	15.6	159	1.22	0.5	10	1.1
FP11-04d	5.1	0.04	0.2	13.6	19.5	15.3	168	0.54	0.2	12	<0.5
FP11-11a	3.9	0.08	0.4	12	17.7	15	161.5	0.58	0.2	11	<0.5
FP11-11b	3.2	0.03	0.4	11.1	20.3	12.2	171.5	0.82	0.3	12	<0.5
FP11-11c	4.7	0.05	0.8	12.8	21.1	22.4	137.6	1.08	0.3	10	<0.5
FP11-11d	4.6	0.48	4.9	9.6	15	29.1	64.8	4.54	0.7	7	1.3
FP11-11e	4.7	0.03	0.2	13.4	22.5	14.1	167.2	0.51	0.2	12	<0.5
FP12-1a	3.5	0.33	3	9.2	14.3	15.2	82.2	5.21	0.5	7	1.7
FP12-1b	3.4	0.3	3.1	7.8	12.2	22.3	64.5	3.8	0.7	5	1.6
FP12-1c	2.1	0.29	2.2	5	8.9	15.6	37.2	5.36	0.7	4	1.7
FP12-1d	1.3	0.15	1.4	2.9	5.3	8.1	21	2.84	0.3	2	<0.5
FP12-13a	1.2	0.15	1.5	3	6.5	6.6	12.3	0.6	0.3	3	<0.5
FP12-13b	3	0.17	2.4	5.9	8.4	10.5	18.3	0.62	0.3	4	<0.5
FP12-13c	1.5	0.08	1.1	4	7.5	7.9	16.9	0.66	0.2	4	0.8
FP12-13d	1.3	0.09	1.2	3.7	8.6	8	12.1	0.61	0.4	3	0.8
FP12-13e	1.9	0.07	1.4	3.7	10.3	8.1	16.4	0.89	0.3	4	0.6
FP12-13f	1.8	0.1	1.3	4.2	7.9	7.4	18.5	0.71	0.2	4	0.7
FP12-13g	1.5	0.07	1.2	4.3	6.4	6.5	14.8	0.68	0.3	3	0.7
FP12-13h	1.8	0.11	1.4	4.2	8.1	7.3	16.2	0.91	0.3	4	<0.5

Tabela 1 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	Sn	Sr	Ta	Th	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	8	0.5	0.1	1	0.1
Método	LF200	LF200	LF200	LF200	AQ200	LF200	LF200	LF200	LF200	AQ200	LF200
FP07-01a	3	197.8	0.9	12.3	0.2	10.6	100	2.4	39.5	107	158.3
FP07-01b	2	166.4	0.7	8.9	0.2	9	99	1.7	30.6	105	157.3
FP07-01c	4	227.6	1.1	16.5	0.2	9.2	87	1.3	30.8	102	205.1
FP07-01d	2	180.8	0.8	11.7	0.2	12.2	95	2	35	100	157.3
FP07-01e	2	168	0.9	10.4	0.2	14.4	100	1.9	48.3	94	148.9
FP07-01f	2	148.2	0.8	9.7	1.6	8.4	90	1.3	28	63	141.1
FP07-14a	2	115.8	0.8	8.4	0.4	1.9	82	2	15.3	123	105.6
FP07-14b	3	112.8	0.9	8.4	0.4	1.5	79	0.9	14.5	80	109
FP07-14c	3	129.7	0.7	9.4	0.4	1.7	77	0.9	23.7	68	123.3
FP07-14d	2	103.6	0.6	8.3	0.4	1.5	75	1.2	16.7	106	115.8
FP07-14e	3	126.1	0.9	10.8	0.4	2.1	73	2.1	15.9	76	130.8
FP07-14f	3	136.5	0.8	9.8	0.4	1.7	83	1.9	20	47	168.3
FP07-14g	2	107.4	0.8	9.3	0.5	1.6	81	1.3	16.3	55	118.6
FP07-14h	2	103.2	0.9	8.1	0.5	1.7	74	1.1	12.9	97	112.2
FP07-14i	2	98.9	0.5	8.6	0.3	1.3	72	1.7	15.5	76	117.2
FP11-04a	2	135.1	1.1	11.9	1.4	4.6	121	1.6	24.9	262	238.8
FP11-04b	3	134.5	1.1	11.4	0.6	2.8	79	2.1	23.9	50	212.1
FP11-04c	2	137.2	0.9	11.8	0.6	2.4	81	1.6	22	49	209.3
FP11-04d	3	142.1	0.7	13.1	0.2	2.1	83	1.6	22.9	80	172.1
FP11-11a	3	128.7	0.9	10.5	0.2	1.5	80	1.5	21.1	77	136.4
FP11-11b	3	119.7	1	9.5	0.2	1.1	89	1.8	14.1	72	117.4
FP11-11c	2	137.1	0.8	12.3	0.2	3	71	1.8	22.2	95	169.2
FP11-11d	2	123.8	0.7	8.7	1.4	7.8	118	1	29.5	52	170.1
FP11-11e	3	146.1	1	11.5	0.2	2	85	1.4	23.1	72	175.3
FP12-1a	1	198.1	0.8	7.2	1.1	4.6	97	2.1	21.7	34	128.9
FP12-1b	2	224.5	0.5	6.9	0.2	5.9	90	1	19.5	50	138.4
FP12-1c	1	227.9	0.4	4.5	0.3	5.8	68	0.6	19.2	30	79.1
FP12-1d	<1	139.5	0.3	2	0.2	2.3	42	<0.5	6.4	17	59.2
FP12-13a	<1	210	0.1	2.5	0.8	8.8	64	<0.5	8.7	14	48.8
FP12-13b	<1	257.4	0.5	4.1	0.8	6.3	61	1	13.2	20	125.4
FP12-13c	<1	277	0.2	4	0.7	10.5	83	0.9	10.4	19	57.5
FP12-13d	<1	211	0.3	2.7	0.6	11.3	94	<0.5	7.7	16	50.8
FP12-13e	1	265.4	0.5	3.3	0.5	11.1	84	0.6	7.7	26	69.4
FP12-13f	<1	277	0.5	3.4	0.6	7.4	85	0.7	7	20	65.5
FP12-13g	<1	269.1	0.3	2.8	0.6	7	78	0.6	9.1	18	54.7
FP12-13h	1	298.4	0.5	3.6	0.5	6.8	69	0.6	7	26	66.3

Tabela 1 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det	0.1	0.1	0.02	0.3	0.05	0.02	0.05	0.01	0.05	0.02	0.03
Método	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200
FP07-01a	46.9	85.3	9.51	36.3	7.29	1.47	7.39	1.18	6.87	1.36	4.13
FP07-01b	38	72.8	8.24	32.2	6.69	1.02	6.48	1.04	6.25	1.2	3.47
FP07-01c	47	92.7	10.46	39.4	8.67	0.99	6.87	1.09	6.16	1.16	3.56
FP07-01d	45.9	92.6	10.26	37.9	8.15	1.38	8.1	1.24	6.98	1.35	3.74
FP07-01e	52.3	109.8	12.33	47.9	10.02	1.78	9.68	1.57	8.84	1.58	4.48
FP07-01f	34.3	63	7	26.5	5.76	0.99	5.38	0.8	4.9	0.84	2.81
FP07-14a	21.7	42.1	4.45	14.4	2.99	0.64	2.7	0.44	2.28	0.5	1.58
FP07-14b	21.3	41.1	4.19	14.5	2.51	0.52	2.19	0.35	2.36	0.4	1.45
FP07-14c	28	62.7	7.76	35.1	7.35	1.25	6.46	0.91	4.63	0.81	2.08
FP07-14d	22.2	43.6	4.85	18.7	3.7	0.63	3.01	0.46	2.67	0.49	1.58
FP07-14e	25.4	49.5	5.33	18.9	3.74	0.72	2.97	0.47	2.68	0.59	1.92
FP07-14f	31.4	59.9	6.26	22.4	4.47	0.85	3.52	0.62	4.1	0.71	2.05
FP07-14g	20.7	37.4	4.2	15.5	3.16	0.59	2.79	0.45	2.73	0.54	1.63
FP07-14h	21.4	41.2	4.37	15.7	3.16	0.65	2.64	0.4	2.52	0.47	1.45
FP07-14i	22.4	44.1	4.7	17.6	3.28	0.63	3.09	0.46	2.61	0.54	1.32
FP11-04a	35.9	71.3	7.57	26.1	5.08	0.97	4.5	0.69	4.24	0.89	2.68
FP11-04b	36.2	67.7	7.81	27.4	4.94	0.96	4.36	0.69	4.05	0.85	2.54
FP11-04c	26.5	48.3	5.61	19.4	3.96	0.75	3.32	0.55	3.38	0.72	2.35
FP11-04d	30.7	60.5	6.75	26	4.86	0.99	4.77	0.74	4.4	0.82	2.16
FP11-11a	27.8	58.4	6.35	24.2	5.04	0.9	4.68	0.68	3.94	0.73	2.28
FP11-11b	18.6	34.8	3.72	13.4	2.59	0.59	1.97	0.36	2.3	0.5	1.51
FP11-11c	28.3	54.2	5.94	23	4.69	0.88	3.81	0.61	3.73	0.77	2.09
FP11-11d	35.7	63.8	7.15	27.3	5.43	0.95	5.29	0.84	4.56	0.96	2.79
FP11-11e	28	58.7	6.23	26.1	5.03	0.94	4.44	0.7	4.21	0.83	2.28
FP12-1a	26.6	43.5	5.09	20	4.18	0.81	3.89	0.57	3.25	0.63	2.07
FP12-1b	23.4	41.4	4.91	19.8	3.74	0.65	3.33	0.48	2.97	0.64	1.75
FP12-1c	23.8	35.8	4.22	17.6	2.84	0.55	3.1	0.44	2.82	0.5	1.53
FP12-1d	14.4	20.1	1.8	6.5	1.11	0.23	1.23	0.14	1.01	0.2	0.68
FP12-13a	12.8	27.9	2.61	9.7	2.02	0.38	2.1	0.31	1.84	0.3	0.9
FP12-13b	18	37.4	3.65	14.9	2.88	0.52	2.79	0.38	2.62	0.48	1.39
FP12-13c	10.2	22.6	2.35	9	1.77	0.33	1.74	0.26	1.47	0.31	1
FP12-13d	16.6	35.8	3.33	11.8	2.34	0.33	1.92	0.25	1.37	0.23	0.76
FP12-13e	10.3	20.5	2.24	8.5	1.87	0.31	1.67	0.21	1.29	0.3	0.83
FP12-13f	9.3	17.4	2.25	8.8	1.57	0.25	1.55	0.21	1.4	0.24	0.94
FP12-13g	6.9	14.5	1.98	7.6	1.65	0.29	1.68	0.27	1.52	0.34	0.98
FP12-13h	8.2	16.6	1.81	7.9	1.54	0.25	1.65	0.2	1.33	0.23	0.82

Tabela 1 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Fm Irati, Bacia do Paraná.

Elemento	Tm	Yb	Lu
Unidade	ppm	ppm	ppm
Lim. Det	0.01	0.05	0.01
Método	LF200	LF200	LF200
FP07-01a	0.57	3.68	0.56
FP07-01b	0.55	3.33	0.53
FP07-01c	0.49	3.48	0.52
FP07-01d	0.52	3.28	0.54
FP07-01e	0.63	3.83	0.58
FP07-01f	0.42	2.66	0.42
FP07-14a	0.23	1.34	0.24
FP07-14b	0.24	1.49	0.23
FP07-14c	0.33	1.8	0.28
FP07-14d	0.23	1.63	0.24
FP07-14e	0.28	1.71	0.26
FP07-14f	0.35	2.16	0.34
FP07-14g	0.24	1.62	0.28
FP07-14h	0.24	1.48	0.23
FP07-14i	0.24	1.52	0.26
FP11-04a	0.39	2.79	0.37
FP11-04b	0.38	2.45	0.42
FP11-04c	0.37	2.35	0.38
FP11-04d	0.39	2.33	0.35
FP11-11a	0.32	2.12	0.35
FP11-11b	0.23	1.46	0.22
FP11-11c	0.32	2.36	0.34
FP11-11d	0.39	2.55	0.42
FP11-11e	0.35	2.41	0.39
FP12-1a	0.29	1.76	0.3
FP12-1b	0.23	1.61	0.26
FP12-1c	0.22	1.55	0.26
FP12-1d	0.1	0.6	0.11
FP12-13a	0.15	1.09	0.15
FP12-13b	0.2	1.35	0.26
FP12-13c	0.12	0.93	0.12
FP12-13d	0.14	0.78	0.14
FP12-13e	0.12	0.94	0.13
FP12-13f	0.14	1.03	0.19
FP12-13g	0.14	1.13	0.18
FP12-13h	0.12	0.87	0.16

Tabela 2: Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Lim. det.	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002
Método	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200
SO-18_STD	58.47	14.23	7.67	0.39	3.35	6.42	3.71	2.17	0.69	0.83	0.550
SO-18_REP	57.94	14.19	7.61	0.4	3.39	6.43	3.67	2.16	0.69	0.78	0.556
SO-18_REP	58.18	14.14	7.62	0.39	3.37	6.33	3.65	2.13	0.69	0.78	0.550
SO-18_REP	58.02	14.15	7.64	0.39	3.37	6.34	3.71	2.15	0.69	0.8	0.555
SO-18_REP	58.01	14.11	7.64	0.4	3.36	6.36	3.72	2.18	0.69	0.81	0.551
SO-18_REP	58.13	14.09	7.65	0.4	3.35	6.36	3.68	2.13	0.69	0.78	0.553
SO-18_REP	58.25	13.98	7.61	0.39	3.32	6.42	3.69	2.14	0.69	0.77	0.544
DS10_STD											
DS10_REP											
DS10_REP											
GS311-1_STD											
GS311-1_REP											
GS311-1_REP											
GS910-4_STD											
GS910-4_REP											
GS910-4_REP											
OREAS45EA_STD											
OREAS45EA-REP											
OREAS45EA-REP											
FP12-13a	57.88	3.01	1.18	0.03	20.83	0.34	1.06	0.21	0.13	0.03	0.002
FP12-13a_REP	58.04	3.01	1.15	0.03	20.72	0.34	1.06	0.2	0.13	0.03	0.003

Tabela 2 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cs	Cu
Unidade	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. det.	0.1	0.5	0.5	1	1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Método	AQ200	AQ200	AQ200	LF200	AQ200	AQ200	AQ200	LF200	LF200	AQ200
SO-18_STD				514				26.2	7.1	
SO-18_REP				510				25.5	6.9	
SO-18_REP				503				25.7	7.4	
SO-18_REP				501				26.5	6.8	
SO-18_REP				482				26.1	7.3	
SO-18_REP				510				30	6.6	
SO-18_REP				528				30.3	7.6	
DS10_STD	2.02	43.7	91.9			11.65	2.49			154.61
DS10_REP	2.1	46.1	84.5			12.4	2.5			148.8
DS10_REP	2.2	48.8	89.9			12.1	2.8			152.4
GS311-1_STD										
GS311-1_REP										
GS311-1_REP										
GS910-4_STD										
GS910-4_REP										
GS910-4_REP										
OREAS45EA_STD	0.26	9.1	53			0.26	0.02			709
OREAS45EA-REP	0.3	10	50.2			0.2	<0.1			634.2
OREAS45EA-REP	0.3	10.8	54.3			0.2	<0.1			695
FP12-13a				36				7.1	1	
FP12-13a_REP				41				7.1	1	

Tabela 2 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	Ga	Hf	Hg	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	TOT/S	Sb
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm
Lim. det.	0.5	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.1
Método	LF200	LF200	AQ200	AQ200	LF200	AQ200	AQ200	LF200	TC000	AQ200
SO-18_STD	17.6	9.8			19.3			28.7		
SO-18_REP	16.1	9.7			19.9			28.4		
SO-18_REP	17.3	10			20.8			27.3		
SO-18_REP	16.4	9.3			20.2			28.9		
SO-18_REP	17.9	9.5			19.4			27.2		
SO-18_REP	16.8	9.9			20.8			28.4		
SO-18_REP	17.8	9.9			22.3			29.5		
DS10_STD			0.3	14.69		74.6	150.55			8.23
DS10_REP			0.36	13.1		69.3	155.8			8
DS10_REP			0.29	13		71	140			8.7
GS311-1_STD									2.35	
GS311-1_REP									2.47	
GS311-1_REP									2.32	
GS910-4_STD									8.27	
GS910-4_REP									8.64	
GS910-4_REP									8.34	
OREAS45EA_STD				1.39		381	14.3			0.2
OREAS45EA-REP				1.5		348.6	15			0.3
OREAS45EA-REP				1.5		368.8	14.7			0.3
FP12-13a	3	1.2			3			12.3		
FP12-13a_REP	4.1	1.4			3.2			12.3		

Tabela 2 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Th	Tl	U	V	W
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. det.	1	0.5	1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	8	0.5
Método	LF200	AQ200	LF200	LF200	LF200	LF200	AQ200	LF200	LF200	LF200
SO-18_STD	25		15	407.4	7.4	9.9		16.4	200	14.8
SO-18_REP	24		15	404.1	6.8	9.5		15.8	197	15.4
SO-18_REP	24		15	403.6	6.4	9.4		15.7	202	12.8
SO-18_REP	24		13	409	7.5	9.8		15.8	204	14.2
SO-18_REP	24		13	401.3	6.7	9.5		15.5	200	13.4
SO-18_REP	26		15	430.8	6.5	10.4		16.3	208	15.1
SO-18_REP	25		15	449.1	6.4	10.5		16.5	204	15.2
DS10_STD		2.3					5.1			
DS10_REP		3.4					5.3			
DS10_REP		2.1					4.9			
GS311-1_STD										
GS311-1_REP										
GS311-1_REP										
GS910-4_STD										
GS910-4_REP										
GS910-4_REP										
OREAS45EA_STD		0.6					0.072			
OREAS45EA-REP		0.6					<0.1			
OREAS45EA-REP		<0.5					<0.1			
FP12-13a	3		<1	210	0.1	2.5		8.8	64	<0.5
FP12-13a_REP	3		<1	209.7	0.2	2.6		8.3	65	0.6

Tabela 2 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	Y	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. det.	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.3	0.05	0.02	0.05
Método	LF200	AQ200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200
SO-18_STD	29		290	12.3	27.1	3.45	14	3	0.89	2.93
SO-18_REP	31.5		306.7	12	28.3	3.2	13.5	3.17	0.94	3.06
SO-18_REP	29.9		304.7	13.8	26	3.2	12.8	3.03	0.78	3.2
SO-18_REP	31.2		299.1	12.8	27.2	3.31	13.3	3.04	0.87	3.06
SO-18_REP	29		287.7	12.6	26.7	3.21	13.3	2.88	0.83	2.9
SO-18_REP	29.4		315.9	14.1	27.5	3.52	13.1	2.61	0.97	3.13
SO-18_REP	30.6		321.9	13.8	28.1	3.33	13.2	2.92	0.84	3.19
DS10_STD		370								
DS10_REP		356								
DS10_REP		372								
GS311-1_STD										
GS311-1_REP										
GS311-1_REP										
GS910-4_STD										
GS910-4_REP										
GS910-4_REP										
OREAS45EA_STD		28.9								
OREAS45EA-REP		32								
OREAS45EA-REP		33								
FP12-13a	8.7		48.8	12.8	27.9	2.61	9.7	2.02	0.38	2.1
FP12-13a_REP	8.8		47.5	13.1	26.8	2.67	10.3	1.92	0.33	2.13

Tabela 2 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo AcmeLabs para as amostras de rocha total da Bacia do Paraná.

Elemento	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. det.	0.01	0.05	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01
Método	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200	LF200
SO-18_STD	0.53	3	0.62	1.84	0.27	1.79	0.27
SO-18_REP	0.45	3.01	0.63	1.83	0.26	1.88	0.3
SO-18_REP	0.47	2.92	0.6	1.8	0.26	1.72	0.25
SO-18_REP	0.51	3.15	0.62	1.9	0.28	1.81	0.28
SO-18_REP	0.49	3.09	0.56	1.75	0.27	1.79	0.25
SO-18_REP	0.52	3.15	0.68	1.76	0.3	1.78	0.29
SO-18_REP	0.51	3.15	0.63	1.89	0.29	1.87	0.29
DS10_STD							
DS10_REP							
DS10_REP							
GS311-1_STD							
GS311-1_REP							
GS311-1_REP							
GS910-4_STD							
GS910-4_REP							
GS910-4_REP							
OREAS45EA_STD							
OREAS45EA-REP							
OREAS45EA-REP							
FP12-13a	0.31	1.84	0.3	0.9	0.15	1.09	0.15
FP12-13a_REP	0.31	1.63	0.28	0.93	0.15	1.01	0.16

B2. Bacia Lusitânica

Tabela 3: Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Bacia Lusitânica; n.a.: não analisado.

Elemento	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total	C-Total
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Lim. Det.	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01		0.01	0.01
Método	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	CS
CM2	22.20	8.61	6.81	0.037	1.08	12.92	0.52	0.71	0.451	0.17	39.29	92.80	23.00
CM1	29.53	15.13	4.55	0.099	2.30	18.38	0.17	1.37	0.725	0.12	26.29	98.65	6.51
PED3	7.96	3.80	1.48	0.017	0.99	40.88	1.04	0.44	0.146	0.08	41.75	98.59	11.60
PED2	35.42	19.04	3.22	0.027	1.18	13.78	0.45	1.66	0.518	0.03	24.67	99.99	3.65
PED1	36.60	17.53	4.38	0.013	1.14	8.27	0.50	1.60	0.503	0.11	28.17	98.81	8.90
VV-2	13.47	10.32	3.29	0.031	0.56	33.00	0.07	0.47	0.376	0.11	37.78	99.49	11.00
VV-1	18.09	12.63	2.91	0.014	0.78	27.98	0.11	1.14	0.651	0.07	34.88	99.27	10.60
VR-1	1.00	0.32	0.15	0.012	0.79	53.23	0.02	0.07	0.013	0.08	43.74	99.43	12.20
VF_SP2	14.87	4.95	3.71	0.101	1.29	29.06	0.37	1.28	0.235	0.10	36.40	92.37	13.20
VF_SP1	16.77	5.05	10.34	0.102	1.90	23.35	0.64	0.87	0.242	0.24	30.28	89.79	14.30
VF_P6	17.12	5.68	2.61	0.036	1.07	30.97	0.44	1.43	0.239	0.16	38.60	98.35	17.30
VF_P5	24.30	8.83	3.73	0.039	1.51	18.95	0.79	1.75	0.352	0.21	35.69	96.14	17.50
VF_P4	20.24	6.70	3.51	0.042	1.27	25.36	0.53	1.72	0.304	0.13	38.56	98.38	20.60
VF_P3	27.55	8.91	4.94	0.042	1.33	20.48	0.94	2.38	0.368	0.23	30.69	97.86	11.70
VF_P2	20.88	7.20	4.19	0.057	2.96	26.71	0.58	2.03	0.294	0.11	33.41	98.42	12.70
VF_P1	25.67	7.13	19.43	0.022	1.19	3.90	0.60	2.11	0.333	0.15	37.80	98.33	20.10
VF_P0	25.95	9.20	3.73	0.039	1.68	21.12	0.76	2.69	0.448	0.12	34.07	99.82	11.20
Po_SP2.7	25.82	9.00	3.66	0.024	1.32	23.87	0.78	2.55	0.426	0.13	31.44	99.03	11.30
Po_SP2.6	23.21	8.01	3.39	0.022	1.49	25.75	0.31	2.33	0.359	0.13	31.41	96.41	11.80
Po_SP2.5	4.13	1.57	0.69	0.027	1.21	48.56	0.19	0.45	0.058	0.05	41.84	98.78	11.60
Po_SP2.4	5.02	1.75	2.74	0.033	0.93	38.32	0.49	0.49	0.072	0.20	43.05	93.11	17.20
Po_SP2.3	23.24	7.94	3.91	0.023	1.87	21.41	0.35	2.42	0.356	0.20	35.99	97.71	16.60
Po_SP2.2	20.51	6.76	3.00	0.030	2.08	28.99	0.50	2.09	0.307	0.12	34.53	98.91	12.90
Po_SP2.1	26.15	8.77	2.59	0.032	3.03	25.96	0.22	2.93	0.353	0.14	30.00	100.20	9.68
Po_SP1.4	13.47	4.69	2.00	0.037	2.36	34.20	0.51	1.63	0.208	0.23	39.26	98.59	15.30
Po_SP1.3	14.11	4.87	2.60	0.048	1.64	25.60	0.43	1.51	0.234	0.20	42.89	94.12	20.90
Po_SP1.2	8.17	2.96	1.66	0.044	1.33	35.98	0.54	0.87	0.153	0.11	46.73	98.55	20.80
Po_SP1.1	25.74	8.91	2.98	0.035	3.01	20.32	0.46	2.85	0.427	0.11	31.54	96.38	11.30
Po_P2	16.95	6.39	1.90	0.020	1.14	35.21	0.52	1.77	0.249	0.06	35.11	99.33	10.10
Po_P1	26.15	9.84	3.87	0.041	1.35	27.72	0.47	2.73	0.438	0.17	27.03	99.81	6.18

Tabela 3 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Bacia Lusitânica; n.a.: não analisado.

Elemento	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Hg	In	Ir	Mo	Nb
Unidade	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm
Lim. Det.	0.5	1	1	1	1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.5	1	1	0.5	1	0.1	1	2	0.2
Método	TD-ICP	INAA	INAA	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-MS	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	TD-ICP	FUS-MS	FUS-MS	INAA	FUS-MS	INAA	INAA	FUS-MS
CM2	<0.5	32	<1	74	3	0.4	35.6	<0.5	16.1	57.8	15	12	2.7	<1	0.2	<1	<2	7.6
CM1	<0.5	14	<1	102	3	<0.1	5.5	<0.5	17.2	88.5	13	10	0.8	<1	<0.1	<1	<2	11.9
PED3	<0.5	9	<1	78	2	<0.1	64.0	<0.5	5.7	20.5	14	<1	0.9	<1	<0.1	<1	5	2.3
PED2	<0.5	5	<1	185	6	<0.1	14.0	<0.5	12.7	90.4	47	23	1.1	<1	<0.1	<1	<2	9.8
PED1	<0.5	74	<1	352	9	<0.1	80.0	<0.5	17.2	97.7	61	19	2.4	<1	<0.1	<1	2	8.2
VV-2	<0.5	6	<1	75	4	<0.1	101.0	<0.5	6.0	58.3	14	5	6.1	<1	<0.1	<1	8	6.9
VV-1	<0.5	3	<1	121	3	<0.1	31.4	<0.5	4.3	64.6	12	7	2.6	<1	<0.1	<1	4	8.1
VR-1	<0.5	3	<1	31	<1	<0.1	1.7	<0.5	<0.1	1.9	5	<1	<0.5	<1	<0.1	<1	<2	<0.2
VF_SP2	<0.5	8	<1	135	1	n.a.	21.7	1.8	16.4	52.8	48	n.a.	n.a.	<1	n.a.	<1	24	n.a.
VF_SP1	0.5	44	<1	165	1	0.3	29.1	0.6	38.5	41.0	121	8	1.6	<1	0.2	<1	40	4.3
VF_P6	<0.5	5	<1	207	1	<0.1	6.0	<0.5	7.4	45.9	45	7	<0.5	<1	<0.1	<1	17	3.4
VF_P5	<0.5	6	1	246	2	n.a.	17.1	8.6	13.2	62.9	71	n.a.	n.a.	<1	n.a.	<1	129	n.a.
VF_P4	<0.5	8	2	259	1	<0.1	8.9	0.5	12.8	47.9	59	9	<0.5	<1	<0.1	<1	29	4.4
VF_P3	<0.5	12	<1	303	2	<0.1	66.5	<0.5	17.5	66.9	52	13	0.5	<1	<0.1	<1	17	5.7
VF_P2	<0.5	9	<1	207	1	0.2	15.4	1.0	17.4	55.6	37	10	<0.5	<1	<0.1	<1	30	5.0
VF_P1	<0.5	38	<1	1396	2	0.4	50.2	5.3	17.9	62.1	107	12	1.9	<1	0.2	<1	273	5.6
VF_P0	1.9	7	<1	167	2	8.4	40.1	4.2	7.9	70.3	74	11	0.8	<1	<0.1	<1	12	7.1
Po_SP2.7	2.5	26	12	172	2	<0.1	25.9	31.0	10.5	95.3	79	13	0.8	<1	<0.1	<1	34	7.5
Po_SP2.6	1.2	17	11	168	2	<0.1	17.7	3.3	9.8	75.2	85	13	<0.5	<1	<0.1	<1	31	4.0
Po_SP2.5	<0.5	4	<1	39	<1	<0.1	10.2	<0.5	1.8	15.8	12	2	<0.5	<1	<0.1	<1	12	0.4
Po_SP2.4	<0.5	7	1	105	<1	n.a.	24.3	8.8	4.4	16.0	35	n.a.	n.a.	<1	n.a.	<1	87	n.a.
Po_SP2.3	0.9	21	7	694	2	<0.1	16.2	15.2	7.6	69.8	88	14	<0.5	<1	<0.1	<1	196	4.1
Po_SP2.2	<0.5	11	<1	151	1	<0.1	15.2	<0.5	9.0	62.4	60	11	<0.5	<1	<0.1	<1	98	5.4
Po_SP2.1	<0.5	10	15	164	2	<0.1	10.4	<0.5	8.1	77.7	62	13	<0.5	<1	<0.1	<1	13	5.3
Po_SP1.4	<0.5	6	7	100	1	<0.1	29.9	<0.5	8.4	42.3	54	3	0.6	<1	<0.1	<1	156	3.5
Po_SP1.3	<0.5	7	4	109	1	n.a.	13.0	32.8	10.9	43.1	82	n.a.	n.a.	<1	n.a.	<1	335	n.a.
Po_SP1.2	<0.5	4	<1	83	<1	<0.1	23.0	2.3	7.2	25.6	71	8	<0.5	<1	<0.1	<1	172	2.0
Po_SP1.1	<0.5	6	<1	185	2	<0.1	23.9	<0.5	6.9	62.2	30	7	0.9	<1	<0.1	<1	8	5.7
Po_P2	1.0	4	1	163	1	n.a.	28.3	1.2	5.2	57.5	43	n.a.	n.a.	<1	n.a.	<1	8	n.a.
Po_P1	<0.5	13	<1	223	2	0.1	20.3	<0.5	11.7	71.6	28	5	0.7	<1	<0.1	<1	<2	7.1

Tabela 3 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Bacia Lusitânica; n.a.: não analisado.

Elemento	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Th	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr
Unidade	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	1	5	1	0.001	0.1	0.01	0.5	1	2	0.01	0.05	0.05	0.01	5	1	1	1	1
Método	TD-ICP	TD-ICP	FUS-MS	TD-ICP	INAA	INAA	INAA	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP	INAA	FUS-ICP	TD-ICP	FUS-ICP
CM2	32	59	37	5.32	0.6	9.87	< 0.5	4	147	0.71	8.74	< 0.05	2.47	53	10	23	16	129
CM1	42	17	83	1.91	0.8	15.10	< 0.5	3	229	0.99	11.20	0.36	1.96	99	10	28	33	144
PED3	17	< 5	33	0.154	0.5	4.00	< 0.5	1	512	0.19	2.25	0.19	2.78	53	< 1	7	48	31
PED2	60	11	137	0.043	1.5	16.90	< 0.5	5	133	0.82	9.34	1.89	2.03	188	< 1	20	47	89
PED1	95	17	127	0.178	2.4	11.70	< 0.5	4	147	0.73	9.59	1.77	11.00	271	< 1	16	326	98
VV-2	34	12	49	0.159	1.1	10.40	< 0.5	2	798	0.42	6.39	0.75	5.34	86	< 1	17	15	66
VV-1	36	13	129	0.299	1.8	9.98	< 0.5	2	443	0.57	8.18	0.88	5.88	104	< 1	17	12	114
VR-1	2	< 5	3	0.1	0.3	0.43	< 0.5	< 1	390	0.03	< 0.05	0.11	1.47	8	< 1	7	6	6
VF_SP2	87	30	60	1.6	2.5	7.69	< 0.5	n.a.	1279	n.a.	4.00	n.a.	3.40	77	< 1	17	272	47
VF_SP1	227	158	26	6.28	7.5	6.40	6.0	1	1326	0.31	4.04	< 0.05	4.03	97	< 1	19	43	52
VF_P6	51	27	50	1.44	1.0	9.31	< 0.5	< 1	998	0.27	3.51	0.79	3.43	55	< 1	29	67	64
VF_P5	113	43	140	1.2	2.0	11.10	< 0.5	n.a.	705	n.a.	6.10	n.a.	4.60	252	< 1	24	3180	87
VF_P4	105	38	59	2.09	1.7	10.10	< 0.5	< 1	690	0.36	4.45	0.97	4.04	76	< 1	25	207	76
VF_P3	123	40	86	0.333	2.0	12.10	< 0.5	2	383	0.44	5.58	0.45	5.16	102	< 1	33	155	87
VF_P2	116	33	73	0.987	1.9	9.29	17.5	1	718	0.43	4.19	0.52	3.48	89	< 1	23	210	69
VF_P1	222	290	75	11.3	7.3	9.59	19.0	3	192	0.49	5.90	< 0.05	4.38	206	< 1	14	2940	92
VF_P0	84	27	91	0.282	1.2	11.20	< 0.5	3	290	0.59	5.49	0.48	3.19	163	< 1	23	668	95
Po_SP2.7	100	16	97	1.82	8.8	10.50	15.3	1	254	0.67	5.52	2.70	9.03	331	< 1	15	2140	90
Po_SP2.6	79	12	81	1.69	4.9	9.09	11.4	2	567	0.46	5.12	4.78	6.85	274	< 1	12	201	71
Po_SP2.5	16	< 5	17	0.257	1.3	1.78	< 0.5	< 1	297	0.08	0.79	0.28	4.11	83	< 1	15	7	15
Po_SP2.4	42	6	30	2.1	2.4	2.07	< 0.5	n.a.	290	n.a.	1.50	n.a.	9.20	76	< 1	9	732	18
Po_SP2.3	125	14	84	1.51	5.9	9.44	< 0.5	1	300	0.43	4.64	4.58	9.73	296	< 1	14	1010	67
Po_SP2.2	70	11	79	1.11	2.6	8.31	< 0.5	1	368	0.54	3.99	2.59	7.58	119	< 1	18	25	64
Po_SP2.1	44	9	93	0.959	1.8	10.30	< 0.5	1	568	0.50	5.58	1.53	5.19	139	< 1	19	23	65
Po_SP1.4	60	6	52	0.811	1.2	6.58	< 0.5	< 1	265	0.17	3.13	0.93	10.90	74	< 1	17	17	46
Po_SP1.3	74	14	60	1.5	2.4	7.52	< 0.5	n.a.	438	n.a.	3.60	n.a.	9.90	192	< 1	14	2510	54
Po_SP1.2	58	6	31	1.18	0.5	3.75	< 0.5	< 1	289	0.16	1.91	0.69	5.64	66	< 1	16	179	40
Po_SP1.1	42	8	108	0.839	0.6	9.50	< 0.5	2	243	0.68	6.14	0.43	4.65	60	< 1	13	24	78
Po_P2	25	7	80	0.7	0.3	7.57	< 0.5	n.a.	295	n.a.	3.90	n.a.	3.60	68	< 1	16	88	51
Po_P1	44	9	92	0.043	0.7	11.40	< 0.5	2	205	0.53	5.89	0.48	4.39	71	< 1	18	47	94

Tabela 3 (cont.): Resultados de geoquímica multi-elementar de rocha total das amostras da Bacia Lusitânica; n.a.: não analisado.

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	0.05	0.05/1	0.01	0.05/1	0.01	0.005/0.05	0.01	0.01/0.1	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01/0.05	0.002/0.01
Método	FUS- MS/INAA	FUS- MS/INAA	FUS- MS	FUS- MS/INAA	FUS- MS/INAA	FUS- MS/INAA	FUS- MS	FUS- MS/INAA	FUS- MS	FUS- MS	FUS- MS	FUS- MS	FUS- MS/INAA	FUS- MS/INAA
CM2	25.70	51.3	6.68	26.6	5.56	1.52	5.66	0.86	4.67	0.90	2.50	0.363	2.37	0.363
CM1	37.40	72.9	8.19	30.2	5.93	1.4	5.45	0.84	5.14	1.02	2.89	0.421	2.59	0.385
PED3	5.80	11.4	1.38	5.05	1.06	0.251	0.96	0.15	0.86	0.17	0.49	0.072	0.42	0.065
PED2	31.50	54.2	5.88	22.4	4.46	0.986	3.38	0.57	3.35	0.65	1.78	0.251	1.68	0.294
PED1	17.70	32.2	3.64	13.2	2.56	0.548	2.09	0.33	1.87	0.40	1.23	0.182	1.18	0.18
VV-2	20.60	40	4.51	16.6	3.37	0.735	2.76	0.42	2.59	0.51	1.58	0.230	1.40	0.205
VV-1	19.10	35.4	4.24	15.4	3.07	0.73	2.68	0.42	2.85	0.57	1.80	0.263	1.73	0.254
VR-1	1.02	0.54	< 0.01	< 0.05	< 0.01	0.038	0.11	0.01	0.07	0.01	0.05	0.011	0.07	0.01
VF_SP2	19.20	33	n.a.	21	4.61	0.98	n.a.	0.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.57	0.23
VF_SP1	16.60	38.5	5.36	22.3	5.00	1.34	5.22	0.77	4.06	0.76	2.05	0.284	1.70	0.263
VF_P6	22.30	38.7	5.67	26.3	5.95	1.45	5.66	0.83	4.62	0.82	2.17	0.291	1.80	0.276
VF_P5	21.60	37	n.a.	23	6.14	1.35	n.a.	0.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.97	0.3
VF_P4	20.90	36.3	5.20	23.7	5.65	1.28	4.97	0.79	4.34	0.76	2.00	0.282	1.92	0.303
VF_P3	25.00	48.8	6.90	30.9	8.21	1.86	7.70	1.03	5.67	1.03	2.73	0.362	2.25	0.339
VF_P2	18.80	34.2	4.13	18.2	4.40	1.01	4.04	0.65	3.47	0.66	1.64	0.234	1.54	0.256
VF_P1	13.10	25.7	3.75	15.7	4.09	1.18	4.21	0.63	3.37	0.65	1.89	0.271	1.82	0.31
VF_P0	24.30	39.9	5.20	20.4	5.03	0.997	4.02	0.61	3.49	0.68	1.83	0.268	1.81	0.281
Po_SP2.7	18.50	32.5	3.56	13.6	2.99	0.565	2.23	0.39	2.40	0.44	1.26	0.186	1.31	0.204
Po_SP2.6	16.00	29.6	3.74	14.6	2.93	0.617	2.58	0.4	2.36	0.47	1.36	0.195	1.21	0.192
Po_SP2.5	11.30	16.8	1.92	8.33	1.83	0.38	1.60	0.24	1.39	0.26	0.70	0.100	0.65	0.097
Po_SP2.4	8.51	15	n.a.	11	2.06	0.43	n.a.	0.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.61	0.1
Po_SP2.3	16.10	29	4.00	15.5	3.33	0.743	2.92	0.43	2.45	0.46	1.35	0.191	1.12	0.162
Po_SP2.2	16.60	29.2	3.49	13.1	2.72	0.671	2.59	0.44	2.63	0.48	1.33	0.198	1.25	0.199
Po_SP2.1	18.80	36.2	5.02	19.2	4.25	0.932	3.83	0.58	3.23	0.60	1.82	0.250	1.62	0.225
Po_SP1.4	12.00	23	3.24	12.7	2.77	0.624	2.56	0.41	2.44	0.47	1.32	0.191	1.17	0.179
Po_SP1.3	12.20	20	n.a.	14	3.48	0.69	n.a.	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.24	0.18
Po_SP1.2	9.42	18.8	2.10	8.82	2.23	0.458	1.99	0.29	1.69	0.34	0.97	0.145	0.94	0.138
Po_SP1.1	13.00	23.6	2.89	10.4	2.11	0.463	1.78	0.29	1.85	0.39	1.24	0.180	1.17	0.166
Po_P2	16.80	22	n.a.	14	3.43	0.79	n.a.	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.34	0.2
Po_P1	19.70	32.9	4.29	16.1	3.37	0.776	2.86	0.47	2.95	0.60	1.82	0.262	1.67	0.256

GBW 07113 Meas			505	4				
GBW 07113 Cert			506	4				
GXR-1 Meas	31.5					2.9		1110
GXR-1 Cert	31					3.3		1110
GXR-4 Meas	3.1					< 0.5		6020
GXR-4 Meas	3.5					0.6		6520
GXR-4 Cert	4					0.86		6520
GXR-6 Meas	< 0.5					< 0.5		70
GXR-6 Meas	< 0.5					0.7		72
GXR-6 Cert	1.3					1		66
SDC-1 Meas								30
SDC-1 Cert								30
LKSD-3 Meas						16.1		
LKSD-3 Meas	27	< 1				16	29.3	86.9
LKSD-3 Cert	27	3					30	87
TDB-1 Meas								
TDB-1 Meas								
TDB-1 Cert								
NOD-A-1 Meas								
NOD-A-1 Cert								
NOD-P-1 Meas								
NOD-P-1 Cert								
W-2a Meas	< 1	175	< 1	< 0.1		44.3	92.1	1.6
W-2a Meas		174	< 1	< 0.1				18
W-2a Cert	1.2	182	1.3	0.03		43	92	17
SY-4 Meas		359	3					
SY-4 Meas		339	3					
SY-4 Cert		340	2.6					
CTA-AC-1 Meas								
CTA-AC-1 Meas								
CTA-AC-1 Cert								
BIR-1a Meas		7	< 1					17
BIR-1a Cert		6	0.58					16
NCS DC86312 Meas								
NCS DC86312 Meas								
NCS DC86312 Cert								
ZW-C Meas								106
ZW-C Cert								99
NCS DC86316 Meas								
NCS DC86316 Cert								
GBW 07239 Meas	< 1					13.9		
GBW 07239 Cert	1					13.5		
NCS DC70009 Meas								18
NCS DC70009 Meas								17
NCS DC70009 Cert								16.5
SGR-1b Meas	27.2							
SGR-1b Meas	27.1							
SGR-1b Cert	28							
OREAS 100a Meas								
OREAS 100a Meas								
OREAS 100a Cert								
OREAS 101a Meas								
OREAS 101a Meas								
OREAS 101a Cert								
OREAS 101b Meas								
OREAS 101b Meas								
OREAS 101b Cert								
JR-1 Meas					0.4			17

GS311-4 Cert																				
GS900-5 Meas																				
GS900-5 Meas																				
GS900-5 Cert																				
SBC-1 Meas								89	28											
SBC-1 Meas								86	27											
SBC-1 Cert								82.8	35											
SdAR-M2 Meas								52	828											
SdAR-M2 Cert								48.8	808											
PE 590 Orig																				
PE 590 Dup																				
PED-2 Orig	1.1	0.10			< 2	9.9	59	11	137	0.043			5	134	0.83					
PED-2 Dup	1.1	< 0.1			< 2	9.6	60	11	136	0.043			5	133	0.81					
AM 15 Orig																				
AM 15 Dup																				
51M Orig	1.7	0.20			>100	5.7				75			3	193	0.48					
51M Dup	2.1	0.20			>100	5.6				75			3	191	0.5					
AMN28 Orig								103	231		0.015									
AMN28 Dup								102	235		0.016									

Tabela 4 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo ActLabs para as amostras de rocha total da Bacia Lusitânica. Métodos: 1. FUS-ICP; 2. TD-ICP; 3. INAA; 4. FUS-MS; 5. FUS-MS/INAA.

Elemento	U	V	W	Y	Zn	Zr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	0.01	5	1	1	1	1	0.05	0.05/1	0.01	0.05/1	0.01	0.005/0.05	0.01	0.01/0.1
Método	4	1	3	1	2	1	5	5	4	5	5	5	4	5
DNC-1 Meas		145		17		35	3.63			4.79		0.578		
DNC-1 Meas		144		17		38				5.7				
DNC-1 Cert		148		18		38	3.6			5.2		0.59		
GBW 07113 Meas		5		44		380								
GBW 07113 Meas		6		53		398								
GBW 07113 Cert		5		43		403								
GXR-1 Meas						729								
GXR-1 Cert						760								
GXR-4 Meas						73								
GXR-4 Meas						72								
GXR-4 Cert						73								
GXR-6 Meas						135								
GXR-6 Meas						131								
GXR-6 Cert						118								
SDC-1 Meas						99								
SDC-1 Cert						103								
LKSD-3 Meas								84.2		41.7	7.53	1.4		
LKSD-3 Meas	4.6		< 1					85.3		42.8	7.8	1.5		
LKSD-3 Cert	4.6		2					90		44	8	1.5		
TDB-1 Meas										23				
TDB-1 Meas							17.3	40.3		24.3		2.1		
TDB-1 Cert							17	41		23		2.1		
NOD-A-1 Meas														
NOD-A-1 Cert														
NOD-P-1 Meas														
NOD-P-1 Cert														
W-2a Meas	0.48	264	< 1	20	< 1	86	9.99	21.7		12.4	3.11	1.04		0.59
W-2a Meas	0.53	263		20		98		25.1		13.5	3.5			0.63
W-2a Cert	0.53	262	0.3	24	0.3	94	10	23		13	3.3	1		0.63

SY-4 Meas	6	127	548																	
SY-4 Meas	7	117	530																	
SY-4 Cert	8	119	517																	
CTA-AC-1 Meas				2130	>3000		1140	162		44.6	130	14.3								
CTA-AC-1 Meas	4.1			2110	>3000		1120	162		46	128	15.1								
CTA-AC-1 Cert	4.4			2176	3326		1087	162		46.7	124	13.9								
BIR-1a Meas	319	13	17	0.6	2		2.5	1		0.54	1.9									
BIR-1a Cert	310	16	18	0.63	1.9		2.5	1.1		0.55	2									
NCS DC86312 Meas				2240			1540				233	31.2								
NCS DC86312 Meas				2340	175		1600				244	34.8								
NCS DC86312 Cert				2360	190		1600				225	34.6								
ZW-C Meas																				
ZW-C Cert																				
NCS DC86316 Meas																				
NCS DC86316 Cert																				
GBW 07239 Meas		1110																		
GBW 07239 Cert		1000																		
NCS DC70009 Meas				21.7		7.24	30.8	11.7			14.2	2.99								
NCS DC70009 Meas				22.9	58.2	8	32.7	12.5			15.5	3.2								
NCS DC70009 Cert				23.7	60.3	7.9	32.9	12.5			14.8	3.3								
SGR-1b Meas																				
SGR-1b Meas																				
SGR-1b Cert																				
OREAS 100a Meas	131			255	461	46.5	151	23.8		3.61	21.9	3.72								
OREAS 100a Meas	141			256	456	46.9	151	24.5		3.78	21.7	3.77								
OREAS 100a Cert	135			260	463	47.1	152	23.6		3.71	23.6	3.8								
OREAS 101a Meas	416			815	1430	134	415	51.5		8.26		5.52								
OREAS 101a Meas	432			774	1330	129	395	50.5		8.23		5.56								
OREAS 101a Cert	422			816	1396	134	403	48.8		8.06		5.92								
OREAS 101b Meas	363			726	1280	119	364	46.1		7.48		5.02								
OREAS 101b Meas	401			809	1390	127	388	50		8.24		5.41								
OREAS 101b Cert	396			789	1331	127	378	48		7.77		5.37								
JR-1 Meas	8.03			19.3	45.3	5.64	22.9	5.7		0.287		0.98								
JR-1 Meas	8.8			18.4	43.7	5.7	22.5	5.54		0.28		1								
JR-1 Cert	8.88			19.7	47.2	5.58	23.3	6.03		0.3		1.01								
SAR-M Meas			1010																	
SAR-M Cert			930																	
DNC-1a Meas			61																	
DNC-1a Meas			60																	
DNC-1a Cert			70																	
AMIS 0104 Meas																				
AMIS 0104 Cert																				
GS311-4 Meas																				
GS311-4 Meas																				
GS311-4 Meas																				
GS311-4 Cert																				
GS900-5 Meas																				
GS900-5 Meas																				
GS900-5 Cert																				
SBC-1 Meas			188																	
SBC-1 Meas			184																	
SBC-1 Cert			186																	
SdAR-M2 Meas			782																	
SdAR-M2 Cert			760																	
PE 590 Orig																				
PE 590 Dup																				
PED-2 Orig	2.03	188	20	47	90	32.4	55.9	6.11	23	4.49	0.987	3.37	0.58							
PED-2 Dup	2.04	187	20	47	89	30.6	52.5	5.64	21.9	4.43	0.985	3.39	0.56							

AM 15 Orig												
AM 15 Dup												
51M Orig	4.38	205	13	90	13.1	25.7	3.75	15.7	4.03	1.16	4.12	0.61
51M Dup	4.39	207	14	94	13	25.6	3.75	15.7	4.15	1.2	4.3	0.64
AMN28 Orig												128
AMN28 Dup												128

Tabela 4 (cont.): Controle de qualidade realizado pelo ActLabs para as amostras de rocha total da Bacia Lusitânica. Métodos: 1. FUS-ICP; 2. TD-ICP; 3. INAA; 4. FUS-MS; 5. FUS-MS/INAA.

Elemento	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Det.	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01/0.05	0.002/0.01
Método	4	4	4	4	5	5
DNC-1 Meas					1.97	
DNC-1 Meas						
DNC-1 Cert					2	
GBW 07113 Meas						
GBW 07113 Meas						
GBW 07113 Cert						
GXR-1 Meas						
GXR-1 Cert						
GXR-4 Meas						
GXR-4 Meas						
GXR-4 Cert						
GXR-6 Meas						
GXR-6 Meas						
GXR-6 Cert						
SDC-1 Meas						
SDC-1 Cert						
LKSD-3 Meas	4.86				2.82	
LKSD-3 Meas	5				2.8	
LKSD-3 Cert	4.9				2.7	
TDB-1 Meas					3.16	
TDB-1 Meas					3.2	
TDB-1 Cert					3.4	
NOD-A-1 Meas						
NOD-A-1 Cert						
NOD-P-1 Meas						
NOD-P-1 Cert						
W-2a Meas	3.72	0.77			1.99	0.305
W-2a Meas		0.8	2.3		2.1	0.32
W-2a Cert	3.6	0.76	2.5		2.1	0.33
SY-4 Meas						
SY-4 Meas						
SY-4 Cert						
CTA-AC-1 Meas					10.8	1.18
CTA-AC-1 Meas					11.1	
CTA-AC-1 Cert					11.4	1.08
BIR-1a Meas					1.8	0.29
BIR-1a Cert					1.7	0.3
NCS DC86312 Meas	179	34.1	99	13.3	84.2	12.3
NCS DC86312 Meas	195	37.2	105	14.6	90.6	
NCS DC86312 Cert	183	36	96.2	15.1	87.79	11.96
ZW-C Meas						
ZW-C Cert						

NCS DC86316 Meas						
NCS DC86316 Cert						
GBW 07239 Meas						
GBW 07239 Cert						
NCS DC70009 Meas	19.9	4.1	13	2.11	15.1	2.22
NCS DC70009 Meas	22.1	4.5	14.2	2.4	16.3	2.5
NCS DC70009 Cert	20.7	4.5	13.4	2.2	14.9	2.4
SGR-1b Meas						
SGR-1b Meas						
SGR-1b Cert						
OREAS 100a Meas	23.4	4.98	15.7	2.42	15.7	2.31
OREAS 100a Meas	24.2	5.12	16.1	2.47	16.1	2.37
OREAS 100a Cert	23.2	4.81	14.9	2.31	14.9	2.26
OREAS 101a Meas	33.1	6.71	21.2	3		2.78
OREAS 101a Meas	33.5	6.67	20.9	3	19.2	2.79
OREAS 101a Cert	33.3	6.46	19.5	2.9	17.5	2.66
OREAS 101b Meas	30.6	6.22	19.3	2.73	17.5	2.52
OREAS 101b Meas	32.1	6.42	19.2	2.74	17.8	2.66
OREAS 101b Cert	32.1	6.34	18.7	2.66	17.6	2.58
JR-1 Meas				0.7	4.7	0.722
JR-1 Meas				0.7	4.67	0.75
JR-1 Cert				0.67	4.55	0.71
SAR-M Meas						
SAR-M Cert						
DNC-1a Meas						
DNC-1a Meas						
DNC-1a Cert						
AMIS 0104 Meas						
AMIS 0104 Cert						
GS311-4 Meas						
GS311-4 Meas						
GS311-4 Meas						
GS311-4 Cert						
GS900-5 Meas						
GS900-5 Meas						
GS900-5 Cert						
SBC-1 Meas						
SBC-1 Meas						
SBC-1 Cert						
SdAR-M2 Meas						
SdAR-M2 Cert						
PE 590 Orig						
PE 590 Dup						
PED-2 Orig	3.38	0.68	1.88	0.259	1.72	0.294
PED-2 Dup	3.32	0.62	1.68	0.243	1.65	0.295
AM 15 Orig						
AM 15 Dup						
51M Orig	3.37	0.64	1.87	0.266	1.83	0.315
51M Dup	3.37	0.66	1.9	0.276	1.8	0.306
AMN28 Orig						
AMN28 Dup						

Anexo C – Geoquímica de isótopos radiogênicos

C1. Separação química de Pb, Rb, Sr, Sm e Nd em colunas por troca iônica

Separação Química de Pb

Montagem das colunas

1. Adicionar 5 gotas de resina AG1-X8 (Biorad);
2. Adicionar 2 ml de HCl 6N;
3. Adicionar 0.3 ml de H₂O milliQ;
4. Adicionar 0.3 ml de HBr 0.7N.

Deposição e eluição

1. Colocar savillex para coleta de matriz para análise de Rb-Sr e Sm-Nd (quando aplicável);
2. Depositar as amostras (previamente dissolvidas em 1mL HBr 0.7N);
3. Realizar limpeza dos savillex que continham as amostras, colocando-os em chapa aquecedora dentro de “clean-box” a $\approx 100^{\circ}\text{C}$, fechados, com umas gotas de HNO₃ 7N e HCl 6N;
4. Adicionar 0.3 ml de HBr 0.7N (3 a 5x, dependendo da complexidade da matriz);
5. Retirar os béqueres de descarte ou savillex para coleta de matriz para análise de Rb-Sr e Sm-Nd (neste caso colocar a secar em chapa aquecedora dentro de “clean-box”) e substituí-los pelos savillex limpos na etapa 3;
6. Adicionar 1 ml de HCl 6N em cada coluna;
7. Secar em chapa aquecedora dentro da “clean-box” a 80°C ;
8. Amostra pronta para espectrometria.

Separação Química de Sr

Montagem das colunas

1. Retirar as colunas imersas em HNO_3 50%;
2. Enxaguar as colunas com H_2O *milliQ*;
3. Adicionar 1 cm de resina Sr SPEC (Eichrom) a cada coluna;
4. Adicionar 0.4 ml HNO_3 2N (2x).

Deposição e eluição

1. Dissolver o material proveniente da etapa 5 da coluna de separação de Pb em 1 ml de HNO_3 2N;
2. Colocar savillex para coleta da matriz para separação de ETR;
3. Depositar 0.5 ml de amostra (2x);
4. Realizar limpeza dos savillex que continham as amostras, colocando-os em chapa aquecedora dentro de “clean-box” a $\approx 100^\circ\text{C}$, fechados, com umas gotas de HNO_3 7N e HCl 6N;
5. Adicionar 0.2 ml de HNO_3 2N (2x);
6. Retirar savillex com a matriz para separação das ETR em coluna RE (ou análise de Rb, quando aplicável) e colocar a secar em chapa aquecedora;
7. Posicionar béqueres de descarte debaixo das colunas;
8. Adicionar 0.2 ml HNO_3 7N (5x) para eluição de Ba;
9. Adicionar 0.2 mL HNO_3 2N (3x);
10. Retirar béqueres de descarte e substituí-los pelos savillex limpos na etapa 4 para coleta de Sr;
11. Adicionar 0.5 ml HNO_3 0.05N (6x);
12. Adicionar 10 μl de H_3PO_4 0.1N diretamente no savillex (sem passar na coluna);
13. Colocar a secar na chapa aquecedora dentro da “clean-box” a 80°C ;
14. Amostra pronta para espectrometria de massa.

Separação Química de ETR

Montagem das colunas

1. Retirar as colunas imersas em HNO₃ 50%;
2. Enxaguar as colunas com H₂O *milliQ*;
3. Adicionar 1 cm de resina RE Spec (Eichrom);
4. Adicionar 0.5 ml HNO₃ 1N (2x);

Deposição e eluição

1. Dissolver o material proveniente da etapa 6 da coluna de separação de Sr em 2 ml de HNO₃ 1N;
2. Depositar 0.5 ml de amostra (4x);
3. Realizar limpeza dos savillex que continham as amostras, colocando-os em chapa aquecedora dentro de “clean-box” a ≈100°C, fechados, com umas gotas de HNO₃ 7N e HCl 6N;
4. Adicionar 0.5 ml HNO₃ 1N (6x);
5. Adicionar 0.25 ml HNO₃ 0.05N;
6. Retirar béqueres de descarte (ou savillex para coleta de Rb, quando aplicável) e substituí-los pelos savillex limpos na etapa 3 para coleta de ETR;
7. Adicionar 0.2 ml HNO₃ 0.05N (6x);
8. Colocar a secar na chapa aquecedora dentro da “clean-box” a 80°C.

Separação Química de Nd e Sm

Deposição e eluição

1. Adicionar 0.2 ml HCl 0.26N ao material proveniente da etapa 8 da coluna de separação de ETR;
2. Adicionar 2mL de HCl 6N à coluna (2x);
3. Depositar a amostra;
4. Adicionar 0.2 ml HCl 0.26N (3x);
5. Adicionar X mL (depende do valor calibrado para cada coluna) de HCl 0.26N;
6. Retirar béquer de descarte e substituí-lo pelo saviillex para coleta de Nd;
7. Coletar Nd com X mL (depende do valor calibrado para cada coluna) de HCl 0.26N;
8. Colocar béquer de descarte;
9. Adicionar X mL (depende do valor calibrado para cada coluna) de HCl 0.55N;
10. Retirar béquer de descarte e substituí-lo pelo saviillex para coleta de Sm;
11. Coletar Sm com X mL (depende do valor calibrado para cada coluna) de HCl 0.55N;
12. Colocar a secar na chapa aquecedora dentro da “clean-box” a 80°C;
13. Amostra pronta para espectrometria de massa.

Limpeza e acondicionamento de cada coluna

1. Adicionar 10 ml HCl 6N (2x);
2. Adicionar 4 ml HCl 0.26N;
3. Adicionar 0.5 ml HCl 0.26N e acondicionar a coluna no tubo centrífuga contendo HCl 0.26M.

C2. Preparação de amostras de rocha total e óleo/asfalteno para análises isotópicas de Re-Os

Transferência e ataque químico das amostras

1. Num recipiente térmico de Derwar preparar uma mistura de gelo seco e etanol.
2. Cortar a ponta e o topo de uma pipeta de 1mL e colocá-la no tubo de Carius. É importante que a ponta da pipeta ultrapasse o gargalo do tubo, para garantir que não haverá contato entre este e a amostra aquando da sua transferência.
3. Pesagem e transferência da amostra para o tubo de Carius:
 - 3.1. Pesar 0.2 a 1g de rocha total pulverizada em papel de pesagem. Enrolar o papel e transferir a amostra para o tubo de Carius através da pipeta colocada no ponto anterior.
 - 3.2. Pesar 0.1 a 0.2g de óleo (fração total) ou asfaltenos. A amostra é inicialmente pesada em frascos de 3mL, dissolvida em CHCl_3 ($\approx 0.25\text{mL}$, repetindo se necessário) e transferida com auxílio de pipeta para os tubos de Carius. Estes são colocados na horizontal em chapa quente a 70°C até que todo o CHCl_3 tenha evaporado.
4. A quantidade total de spike a ser utilizada para o conjunto de amostras em análise deve ser colocada num savillex de 7mL, sendo cada alíquota de spike pesada num savillex de 3mL. Adicionar a alíquota de spike de Re-Os à parede da pipeta colocada no tubo de Carius.
5. Colocar o tubo dentro da mistura de gelo seco-etanol preparada no ponto 1.
6. Numa capela de exaustão:
 - 6.1. Rocha total: adicionar 8mL de solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (0.2g de CrO_3 por cada 1 mL de H_2SO_4 4N). Adicionar a solução em várias etapas por forma a transportar amostra que tenha eventualmente ficado agarrada às paredes da pipeta.
 - 6.2. Óleo/asfaltenos: adicionar 6mL de HNO_3 16N e 3mL de HCl 12N (água-régia invertida).
7. Retirar a pipeta e cobrir a abertura do tubo de Carius com película tipo Parafilm.
8. Permitir que a solução de digestão congele dentro da mistura de gelo seco-etanol.

Selagem dos tubos de Carius

1. Abrir as válvulas de gás de oxigénio e hidrogénio, acender o maçarico e ajustar o fluxo de óxigénio e hidrogénio até se obter uma chama de cor azul (utilizar viseira de proteção!).
2. Retirar o tubo de Carius da mistura de gelo seco-etanol e prendê-lo no braço metálico do suporte colocado atrás da estrutura de proteção.
3. Aquecer levemente o gargalo do tubo de Carius para remover qualquer humidade presente.
4. Aquecer a ponta de uma vareta de vidro com a ponta da chama. Quando o vidro começar a fundir colocá-lo na ponta do gargalo do tubo de Carius. À medida que arrefece a vareta de vidro vai ficando unida ao tubo de Carius.
5. Segurando a vareta de vidro com uma mão, utilizar a outra para aquecer uma área do gargalo do tubo de Carius a cerca de 1.5cm do seu topo com a ponta da chama, em movimentos lentos, circulares, de forma a garantir que o tubo é aquecido de forma homogénea. À medida que o tubo é aquecido começa a fundir, das paredes para o centro. Em função dos movimentos circulares em torno da área aquecida, o material em fusão selará por completo o gargalo do tubo. Quando isso acontece, puxa-se muito lentamente a vareta de vidro até que esta se separe do tubo de Carius. Este movimento arranstará consigo a parte do gargalo do tubo que fica acima da zona fundida.
6. Deixar o tubo de Carius selado atingir a temperatura ambiente.
7. Colocar o tubo de Carius dentro da capsula de aço inoxidável e fechá-la. Esta capsula garante um aquecimento mais homogéneo do tubo, tendo ainda uma importante função de segurança não permitindo que os vidros e soluções se espalhem em caso de explosão do tubo.
8. Colocar o tubo de Carius no forno e aumentar gradualmente a temperatura até 220°C (incrementos de 50°C a cada 30m).
9. Deixar o tubo no forno por 24h (óleo/asfaltenos) ou 48h (rocha total).

Abertura dos tubos de Carius e extração de Os por intermédio de solvente

1. Utilizando uma lâmina fazer um risco em torno do corpo principal do tubo de Carius, cerca de 5cm abaixo da zona em que o tubo afunila (utilizar viseira de proteção e realizar atrás da estrutura de proteção!).
2. Colocar os tubos dentro de uma mistura de gelo seco-etanol para congelar a solução resultante da digestão.
3. Aquecer lentamente a ponta do tubo de Carius (o local que foi fundido para selar o tubo) até que se forme um pequeno orifício, pelo qual será libertada a pressão de gás existente dentro do tubo.
4. Aquecer a ponta de uma vareta de vidro com a chama até que entre em fusão, colocando-a contra o risco feito no corpo do tubo no ponto 1. Se necessário realizar várias vezes até que o tubo estale em torno da marca.
5. Utilizar um pedaço de madeira (ou algo similar) para arrancar a parte do tubo de Carius acima da marca, através de uma pancada. Colocar imediatamente o tubo na mistura de gelo seco-etanol.
6. Numa capela de exaustão adicionar 3mL de CHCl_3 à solução resultante da digestão da amostra para extração do Os. É crítico que o CHCl_3 seja adicionado enquanto a solução ainda se encontra congelada para evitar perda de Os por evaporação.
7. Quando a solução descongelar, transferir para um tubo de centrifugação de 50mL e agitar durante 1m num agitador automático (Vortex).
8. Colocar o tubo de centrifugação contendo a solução em banho de água, à temperatura ambiente, por 15m.
9. Agitar novamente por 1m e centrifugar por 1m a 3500rpm. No final desta etapa estaremos na presença de uma solução constituída por duas fases imiscíveis: uma mais clara e uma mais escura, sendo o CHCl_3 , contendo o Os extraído, a primeira.
10. Adicionar 3mL de HBr 9N a um frasco de borossilicato de 22mL.
11. Transferir o CHCl_3 o auxílio de pipeta para o frasco contendo o HBr 9N.
12. Repetir o procedimento de adição de CHCl_3 por 2 vezes (totalizando 9mL). Estas duas últimas aliquotas de CHCl_3 são utilizadas para limpar as paredes do tubo de Carius, recuperando solução resultante da digestão que não tinha sido transferida aquando da primeira adição de CHCl_3 .
13. Preservar a solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (no caso de rocha total) ou água-régia invertida (no caso dos óleos/asfaltenos) no tubo de centrifugação para posterior extração de Re.

14. Colocar o frasco de 22mL contendo a mistura HBr (9N)-CHCl₃, em posição horizontal, num oscilador durante uma noite.
15. Descartar com auxílio de pipeta o CHCl₃:
 - 15.1. Nas amostras digeridas em CrO₃-H₂SO₄: o CHCl₃ é a fase que fica no topo da solução (menos densa do que a mistura CrO₃-H₂SO₄);
 - 15.2. Nas amostras digeridas em HNO₃-HCl: o CHCl₃ é a fase que fica na base da solução (mais densa que a água-régia invertida).
16. Transferir o HBr (que contém o Os) para um savillex de 7mL e colocar a evaporar até secura a 80°C.
17. Adicionar 50µL de HBr 9N ao resíduo e transferir meticulosamente para a tampa de um savillex (Tristar) de 3ml (garantir que todo o resíduo contendo o Os é transferido e que não se formam bolhas!).

Microdestilação de Os

1. Colocar 20µL de HBr 9N no fundo do savillex (Tristar) utilizado no ponto 17 da etapa anterior. Virar o savillex ao contrário e colocá-lo sobre um lenço de papel tipo Kimwipe (a tensão superficial entre o savillex e o HBr permite que este se mantenha na fundo daquele).
2. Ao resíduo de HBr na tampa (contendo o Os) adicionar 30µL de solução CrO₃-H₂SO₄ 12N (garantir que não se forma bolhas!).
3. Fechar cuidadosamente o savillex, sempre com a tampa para baixo, e colocá-lo em aquecimento a 80°C durante 3 a 4h. Durante este procedimento o Os será volatilizado pelo CrO₃ e reduzido pelo HBr.
4. Retirar a tampa do savillex e colocar a solução de HBr (contendo o Os) a secar a 60°C.
5. Tapar o savillex com película tipo Parafilm. Amostra pronta para espectrometria de massa.

Extração de Re por intermédio de solvente

1. Centrifugar a solução de CrO₃-H₂SO₄ (no caso de rocha total) ou água-régia invertida (no caso de óleo/asfalteno) por 1m a 3500rpm.
2. Transferir 1mL da solução de CrO₃-H₂SO₄ (rocha total) ou solução total no caso da água régia invertida (óleo/asfalteno) para um béquer de polimetilpenteno (PMP).
3. Colocar a evaporar até secura a 90°C.

4. Amostra (óleo/asfalteno) pronta para separação de Re por coluna de troca aniônica (tapar béquer com película tipo Parafilm).
5. Ao resíduo da solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ adicionar 5mL de NaOH 5N. Deixar reagir, à temperatura ambiente, por 30 a 60m.
6. Transferir para um tubo de centrifugação de 15mL e adicionar 5mL de acetona.
7. Lavar o béquer de PMP com H_2O Milli-Q e colocar em refluxo com HCl 1.5N.
8. Agitar o tubo de centrifugação contendo a mistura NaOH-acetona durante 5m, seguido de centrifugação por 10m a 3500rpm. A acetona é menos densa do que o NaOH, ficando no topo da solução.
9. Transferir a acetona (contendo o Re), com auxílio de pipeta, para o béquer de PMP e colocar a evaporar a 60°C .
10. Amostra (rocha total) pronta para separação de Re por coluna de troca aniônica (tapar béquer com película tipo Parafilm).

Testes de Re

Esta etapa de trabalho, optativa, precede a análise final de Re-Os. Trata-se de uma forma relativamente expedita para se estimar a concentração de Re presente na amostra, permitindo uma spikagem adequada aquando da análise final (o spike é conjunto, de Re e Os). É seguido um procedimento de transferência e digestão das amostras tal como acima descrito, utilizando-se todavia uma quantidade menor de amostra (0.05g de óleo/asfalteno ou 0.1g de rocha total). O procedimento de extração do Re é ligeiramente modificado ao acima exposto:

1. Centrifugar a solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (no caso de rocha total) ou água-régia invertida (no caso de óleo/asfalteno) por 1m a 3500rpm.
2. Transferir 1mL da solução de $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (rocha total) ou solução total no caso da água régia invertida (óleo/asfalteno) para um béquer de polimetilpenteno (PMP).
3. Colocar a evaporar até secura a 90°C .
4. Ao resíduo adicionar 5mL de NaOH 5N. Deixar reagir, à temperatura ambiente, por 30 a 60m.
5. Transferir para um tubo de centrifugação de 15mL e adicionar 5mL de acetona.
6. Lavar o béquer de PMP com H_2O Milli-Q e colocar em refluxo com HCl 1.5N.

7. Agitar o tubo de centrifugação contendo a mistura NaOH-acetona durante 5m, seguido de centrifugação por 10m a 3500rpm. A acetona é menos densa do que o NaOH, ficando no topo da solução.
8. Transferir a acetona (contendo o Re), com auxílio de pipeta, para o béquer de PMP e colocar a evaporar a 60°C.
9. Adicionar 1mL de HNO₃ 0.8N ao resíduo. Após dissolvido transferir para um frasco de 1mL. Amostra pronta para determinação de Re no ICP-MS.

Separação de Re em colunas de troca iônica

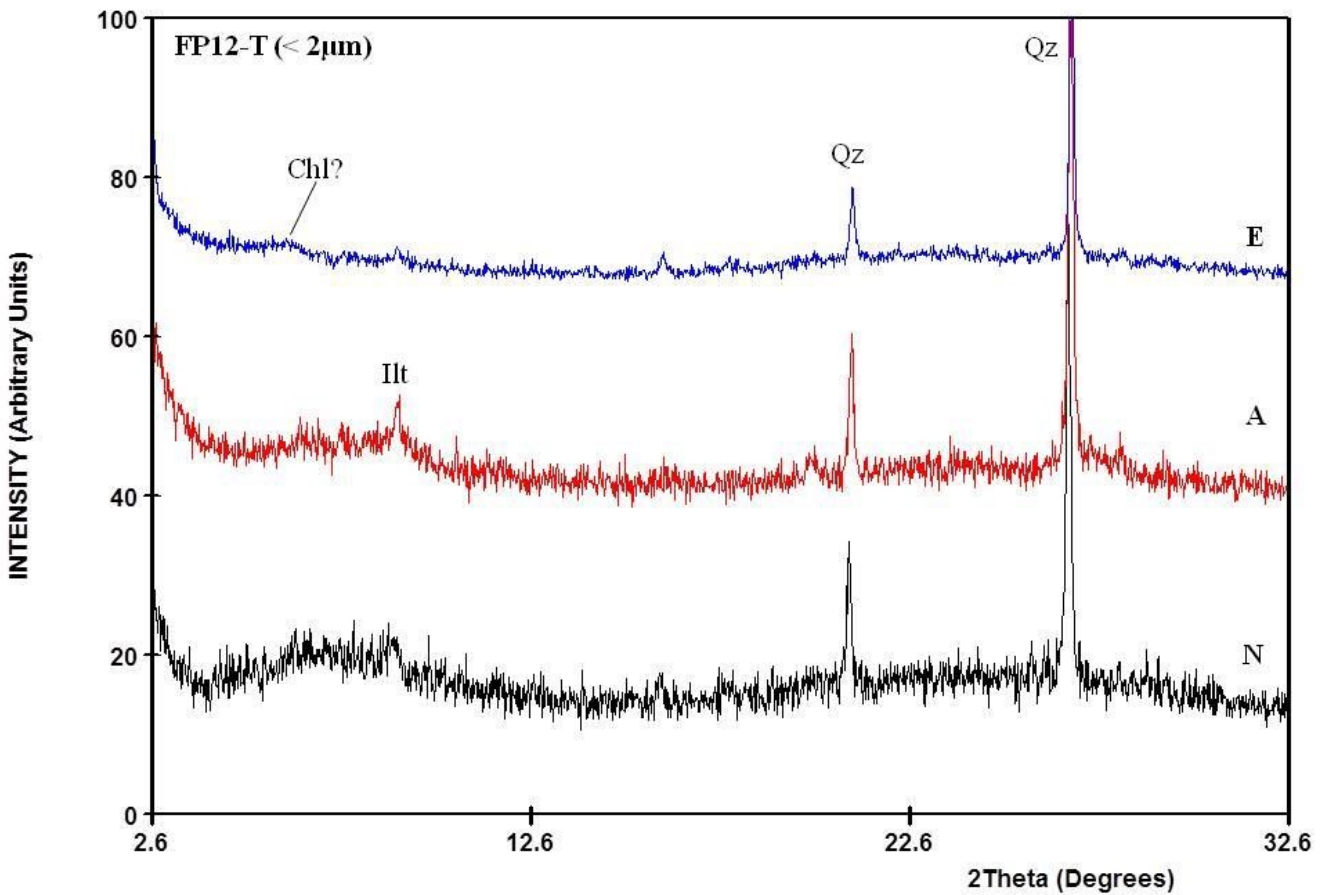
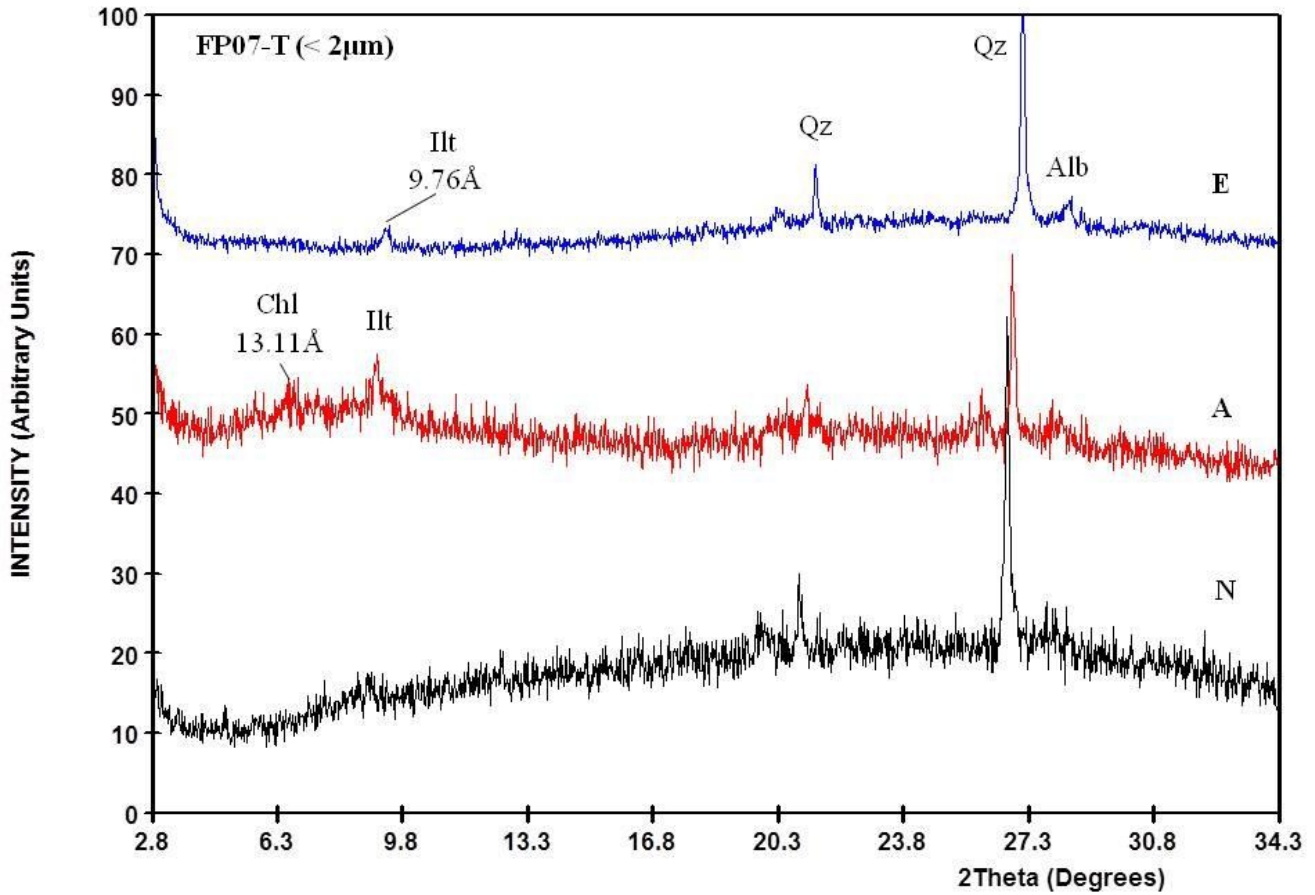
Montagem das colunas

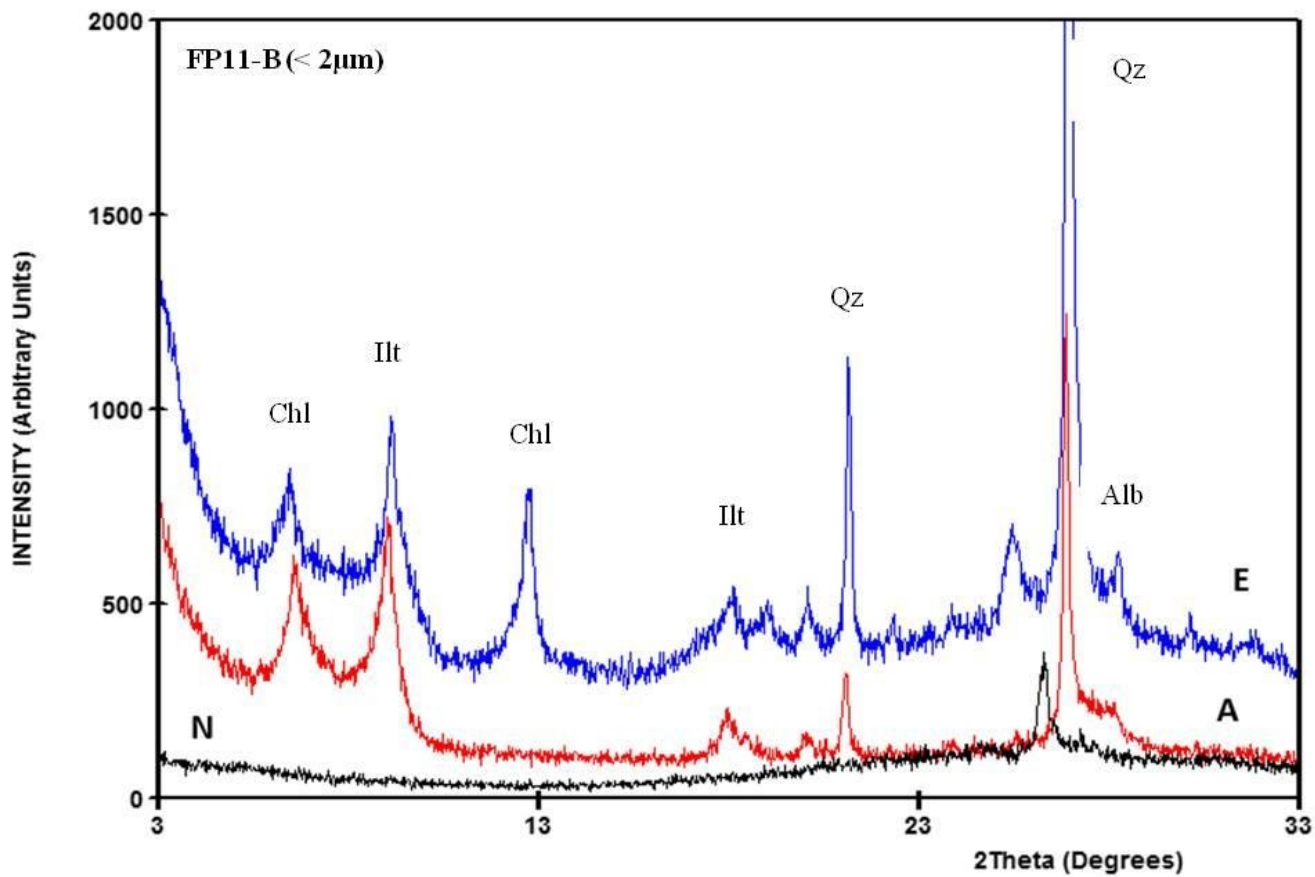
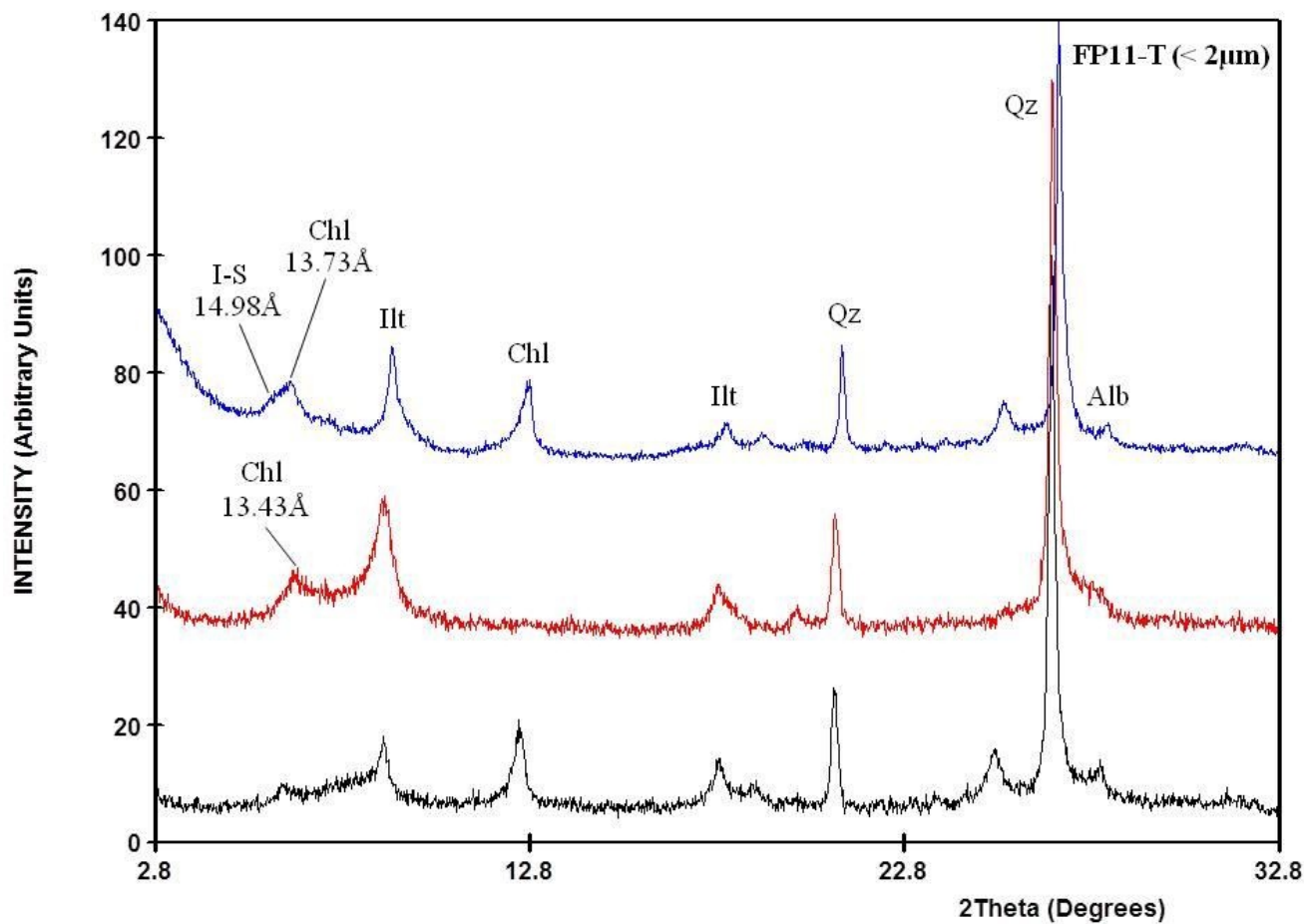
1. Cortar a ponta e abrir o topo de uma pipeta graduada de 1mL.
2. Colocar um poupo de lã de quartzo na pipeta para que funcione como *frit*.
3. Encher a pipeta com H₂O Milli-Q e adicionar resina 1X8 100-200mesh (Eichrom) até que preencha a coluna graduada da pipeta.
4. Lavar a coluna com 4mL de HNO₃ 8N.
5. Equilibrar a coluna com 4mL de HNO₃ 0.2N.

Deposição e eluição

1. Dissolver o resíduo resultante da extração de Re por intermédio de solvente em 3mL de HNO₃ 0.2N (se necessário colocar em chapa quente a 80°C por 1 a 2h).
2. Centrifugar a amostra por 10m a 3500rpm (se necessário).
3. Depositar a totalidade da amostra.
4. Enxaguar as paredes da coluna com 0.2mL de HNO₃ 0.2N (4x).
5. Enxaguar as paredes da coluna com 1mL de HNO₃ 0.2N (2x).
6. Lavar a amostra com 1mL de HCl 0.2N (2x);
7. Lavar a amostra com 2mL de HNO₃ 6N.
8. Retirar o béquer de descarte e colocar o béquer de PMP de coleta.
9. Coletar Re com 4mL de HNO₃ 6N.
10. Colocar a evaporar até seca a 80°C. Tapar o béquer de PMP com película tipo Parafilm.
11. Amostra pronta para espectrometria de massa.

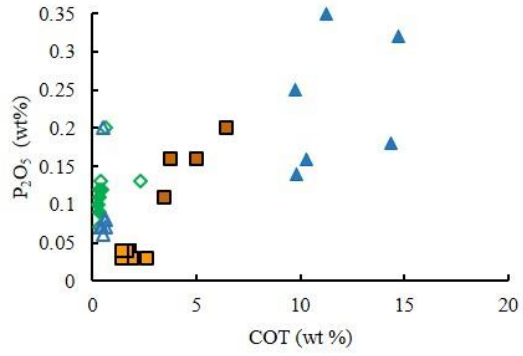
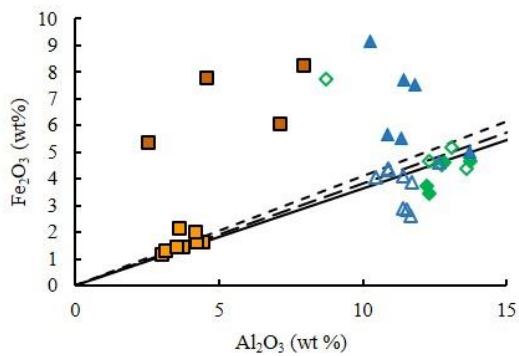
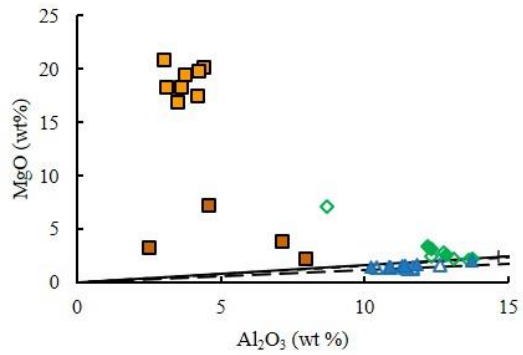
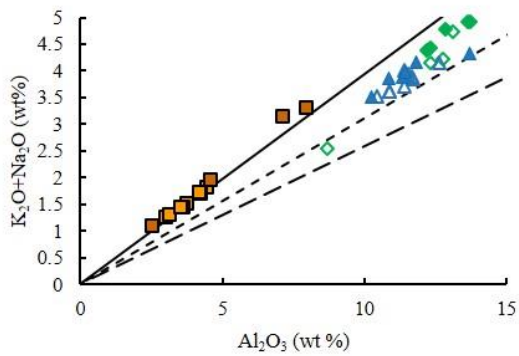
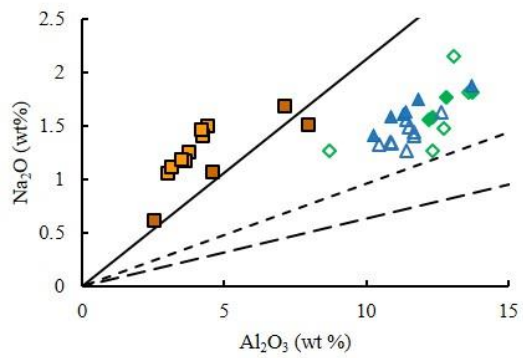
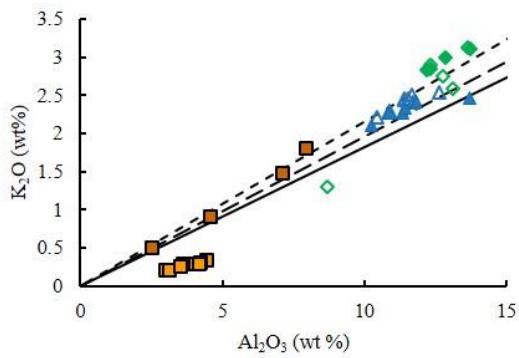
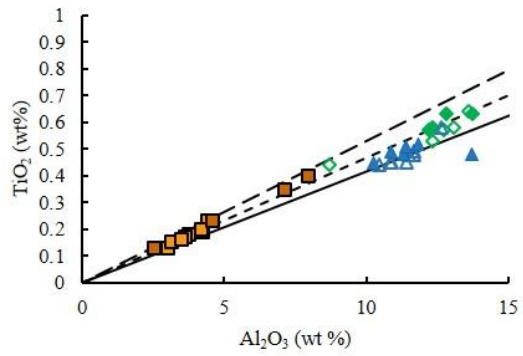
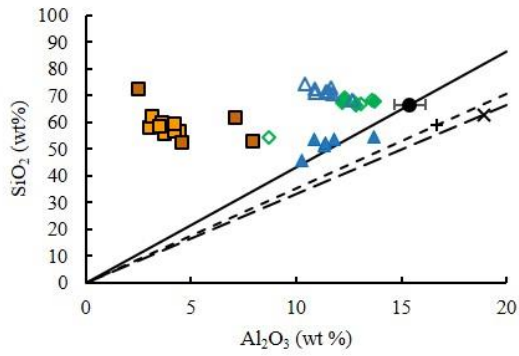
Anexo D – Difração de raios-x





Anexo E – Gráficos de litogeoquímica (Bacia do Paraná)

Elementos maiores vs Al₂O₃



Elementos menores de natureza detrítica

