



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
Departamento de Ciências da Terra

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA SÉRIE CARBONATADA DA
BASE DA FORMAÇÃO DO CABO CARVOEIRO
(TOARCIANO INFERIOR) DA REGIÃO DE PENICHE
AMBIENTE DEPOSICIONAL E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA**

Bruno Miguel Coelho Pina

MESTRADO EM GEOCIÊNCIAS - RAMO DE GEOLOGIA DO PETRÓLEO

Julho, 2015





UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
Departamento de Ciências da Terra

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DA SÉRIE CARBONATADA DA BASE
DA FORMAÇÃO DO CABO CARVOEIRO (TOARCIANO INFERIOR)
DA REGIÃO DE PENICHE
AMBIENTE DEPOSICIONAL E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA**

Bruno Miguel Coelho Pina

MESTRADO EM GEOCIÊNCIAS
Ramo de Geologia do Petróleo

Orientadores científicos:

Prof. Doutor Luís Vítor da Fonseca Pinto Duarte, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor João Graciano Mendonça Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Julho, 2015

Dedico este trabalho
aos meus pais

*"Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter
paciência do que qualquer outro talento."*

(Isaac Newton)

Agradecimentos

Gostaria de expressar aqui a minha gratidão a todos aqueles que de alguma forma apoiaram, incentivaram e colaboraram na realização deste trabalho.

Nesta oportunidade, dedico um especial agradecimento:

- ao Prof. Doutor Luís Vítor Duarte (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra), que teve a coragem de aceitar o meu desafio e sugeriu o tema desta dissertação. Agradeço a confiança que sempre depositou em mim, o acompanhamento rigoroso e os ensinamentos que transmitiu não só ao longo deste trabalho, mas ao longo de todo o meu percurso académico.

- ao Prof. Doutor João Graciano Mendonça Filho (Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil), que me fez sentir "em casa" durante as semanas que passei no seu laboratório. Os seus conhecimentos e experiência foram extremamente valiosos para o meu desenvolvimento científico.

- à Doutora Taís Freitas (LAFO) e ao Assistente Técnico Guilherme Nascimento (LAFO) pelas explicações e apoio em todo o trabalho laboratorial realizado.

- à Doutora Joalice de Oliveira Mendonça (LAFO) pela amizade e carinho para comigo, pela hospitalidade, simpatia e por todos os momentos divertidos. O seu "sorriso" ficará sempre na minha memória.

- à Unidade de Exploração & Produção da Galp Energia, na pessoa do Diretor de Exploração Roland Muggli, que permitiu e apoiou a realização deste trabalho, nomeadamente a possibilidade de viajar até ao Rio de Janeiro para a realização do trabalho laboratorial.

- aos colegas de trabalho da Galp que durante estes últimos meses demonstraram toda a disponibilidade para ajudar. Gostaria de destacar o Francisco Silva e a Ana Carina pela leitura dos textos, Christian Niño pelas discussões sobre geoquímica orgânica e Gil Machado pelas sugestões e ajuda na pesquisa bibliográfica.

- à minha família, principalmente aos meus Pais, que sempre me apoiaram e que investiram em mim com tudo o que estava ao seu alcance.

- por último, a ti, minha melhor amiga, meu amor... fazes parte da minha vida e tudo o que sou e serei devo a ti... nunca estarei só pois estás sempre comigo!

Resumo

Na região de Peniche os sedimentos do Toarciano inferior estão inseridos na Formação do Cabo Carvoeiro, uma unidade margo-calcária alternante, de origem marinha que apresenta uma sedimentação siliciclástica em grande parte da Zona Levisoni e que se diferencia no contexto da Bacia Lusitânica. O registo sedimentar deste local testemunha alterações da interação atmosfera - oceano ocorridas durante um período de profundas transformações ambientais, marcado pela deposição de sedimentos ricos em conteúdo orgânico e uma elevada taxa de extinções no registo paleontológico - Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior. Neste contexto estratigráfico e sedimentológico foi realizado um estudo de matéria orgânica (MO) em 30 amostras, que envolveu análises de geoquímica orgânica, baseada no registo do conteúdo de carbono orgânico total (COT) e na correlação de parâmetros geoquímicos envolvendo compostos orgânicos moleculares (biomarcadores).

A análise de geoquímica orgânica em rocha total revelou que praticamente a totalidade das amostras analisadas apresenta níveis baixos de conteúdo orgânico, semelhantes aos registados noutras secções do domínio tetsiano, com teores de COT inferiores a 1%, com exceção de uma amostra com 2,72%, posicionada na parte intermédia da Zona Levisoni.

Os resultados de análise da composição química e os vários parâmetros moleculares aplicados providenciaram evidências de um ambiente marinho carbonatado dominado por matéria orgânica de origem terrestre, com uma menor contribuição aquática. Esta conclusão é suportada pela distribuição de *n*-alcanos, razões entre isoprenóides e *n*-alcanos, valores de CPI, e as razões TAR e nC_{31}/nC_{19} . Vários parâmetros foram ainda aplicados utilizando a concentração relativa de esteranos e terpanos, que confirmam estas indicações, nomeadamente a concentração relativa de esteranos regulares, com domínio de C_{29} , baixa concentração de diasteranos, concentrações elevadas de hopanos (H_{30} , H_{29} e Tm) e a identificação de terpanos tetracíclicos. Contudo, foi possível reconhecer níveis com maior influência marinha, sugerindo uma origem algal/bacterial do material orgânico. Com base nos parâmetros indicadores de nível de oxigénio disponível no sistema deposicional é proposta uma alternância entre condições anóxicas e períodos mais aeróbicos. Estas indicações são verificadas pela relação S/C, valores maioritariamente baixos da razão Pr/Fi, variações na concentração relativa de TNH e pela razão elevada de H_{29}/H_{30} .

A maturação térmica das amostras foi analisada com base em várias razões entre compostos moleculares geoquímicos, sendo que os resultados comprovam que a MO analisada encontra-se termicamente imatura para gerar hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Matéria Orgânica, Biomarcadores, Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior, Peniche, Bacia Lusitânica.

Abstract

In the Peniche region, the Lower Toarcian sediments comprise the Cabo Carvoeiro Formation, composed by alternating marls and limestones deposited in a marine setting. The siliciclastic sediments that spans through most of the Levisoni Biozone stand out in the context of the Lusitanian Basin. The local sedimentary record shows evidence of atmosphere-ocean interactions that occurred during a period of profound environmental transformations, marked by the deposition of organic-rich sediments and high extinctions rates - Early Toarcian Oceanic Anoxic Event. In this stratigraphical and sedimentological context, the organic matter content from 30 samples was studied, based on the total organic carbon (TOC) content and the correlation of geochemical parameters such as molecular organic compounds (biomarkers).

The whole rock organic geochemistry analysis revealed that nearly all samples have low levels of organic content, similar to other sections in the Tethyan realm, with TOC values lower than 1%, except one sample with 2,72% from the middle part of the Levisoni biozone.

The chemical composition results and the molecular parameters used provide evidence for a carbonate marine environment, dominated by terrestrial-derived organic matter with a minor marine contribution. This conclusion is supported by the *n*-alkane distribution, isoprenoid to *n*-alkanes ratios, CPI values, TAR and nC_{31}/nC_{19} ratios. Several parameters were also applied, using relative concentrations of steranes and terpanes that confirm the results, namely the regular steranes concentration, with a dominant C₂₉, low diasterane concentration, high hopanes (H₃₀, H₂₉ and Tm) concentration and the identification of tetracyclic terpanes. However, some levels with greater marine influence were recognized, suggesting an algal/bacterial origin for the organic material. Based on the available depositional system oxygen level indicators, an alternation between anoxic and somewhat aerobic periods is proposed. These indications are verified by the S/C ratio, essentially low Pr/Fi ratio, variations in the TNH relative concentration and high H₂₉/H₃₀ ratio.

The sample's thermal maturation analysis was based on several ratios between molecular geochemical compounds, indicating that the organic matter is thermally immature in terms of hydrocarbon generation.

Keywords: Organic Matter, Biomarkers, Early Toarcian Oceanic Anoxic Event, Peniche, Lusitanian Basin.

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Resumo.....	iv
<i>Abstract</i>	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas.....	xii
Capítulo I - Introdução.....	1
1.1 - Objetivos	2
1.2 - Área de Estudo.....	3
Capítulo II - Enquadramento Geológico	5
2.1 - A Bacia Lusitânica.....	5
2.1.1 - Definição	5
2.1.2 - Evolução tectono-sedimentar.....	7
2.2 - Enquadramento Estratigráfico: A sedimentação margo - calcária do Pliensbaquiano e do Toarciano.....	9
2.3 - O Toarciano inferior de Peniche: O perfil estratigráfico estudado	11
Capítulo III - Evento Anóxico Oceânico do Toarciano	14
3.1 - O Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior.....	15
3.2 - Dados Geoquímicos do Norte da Europa e Mediterrâneo	16
3.3 - Anoxia Global <i>vs.</i> Anoxia Regional.....	18
3.4 - Mecanismos de Controlo.....	19
3.5 - Registo em Portugal	21
Capítulo IV - Geoquímica Orgânica Molecular.....	23
4.1 - Origem e Preservação da Matéria Orgânica.....	24
4.1.1 - Fontes de Matéria Orgânica.....	24
4.1.2 - Acumulação e Preservação da Matéria Orgânica	24
4.1.3 - Maturação Térmica.....	25
4.1.3.1 - Diagénesese	26
4.1.3.2 - Catagénesese.....	27
4.1.3.3 - Metagénesese.....	27
4.2 - Deposição em Ambientes Óxicos <i>vs</i> Ambientes Anóxicos	27

4.3 - Indicadores Geoquímicos Moleculares (Biomarcadores)	29
4.3.1 - Biomarcadores Acíclicos	30
4.3.1.1 - <i>n</i> -Alcanos	30
4.3.1.2 - Isoprenóides.....	31
4.3.2 - Biomarcadores Cíclicos.....	31
4.3.2.1 - Terpanos.....	32
4.3.2.2 - Esteranos	34
4.4 - Parâmetros Geoquímicos Moleculares.....	35
4.4.1 - Indicadores de Origem e Ambiente Depositional.....	36
4.4.2 - Indicadores de Maturação Térmica	37
Capítulo V - Materiais e Métodos	39
5.1 - Amostragem.....	39
5.2 - Procedimentos Analíticos.....	39
5.2.1 - Determinação do Carbono Orgânico Total e Enxofre Total	40
5.2.2 - Determinação do Resíduo Insolúvel	41
5.2.3 - Extração por Solventes Orgânicos	42
5.2.4 - Cromatografia Líquida	43
5.2.5 - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas.....	44
Capítulo VI - Resultados e Interpretação	47
6.1 - Geoquímica Orgânica em Rocha Total.....	47
6.1.1 - Carbono Orgânico Total, Enxofre Total e Resíduo Insolúvel	47
6.1.2 - Composição das Frações Solúveis (Betume).....	52
6.2 - Geoquímica Orgânica Molecular (Biomarcadores).....	52
6.2.1 - Indicadores Moleculares de Origem e Ambiente Depositional	54
6.2.2 - Indicadores de Variação do Potencial Redox	60
6.2.3 - Avaliação do Grau de Evolução Térmica.....	61
Capítulo VII - Conclusões	64
Referências Bibliográficas	68
Anexo A - Descrição Sumária das Amostras.....	79
Anexo B - Guia de Interpretação de Biomarcadores	80
Anexo C - Fragmentogramas de Massa	97

Índice de Figuras

- Figura 1 - Localização da Praia do Abalo no contexto de Portugal (**A**), da Península de Peniche (**B**) e Praia do Abalo (**C**); Vista geral da enseada da Praia do Abalo com indicação do limite Pliensbaquiano - Toarciano, recentemente ratificada pela IUGS - *International Union of Geological Sciences* (dezembro, 2014) como *Global Stratotype Section and Point* (GSSP) do Toarciano, e que marca a base do perfil estudado (**D**).. 4
- Figura 2 - **A**: Localização geográfica no contexto regional; **B**: Enquadramento geográfico e tectónico da BL e de outras bacias da Margem Ocidental Ibérica (adaptado de Kullberg *et al.*, 2013).; **C**: Mapa geológico simplificado dos afloramentos jurássicos na BL (Duarte *et al.*, 2010b), definição de setores na BL e principais limites estruturais (modificado de Kullberg *et al.*, 2013)..... 6
- Figura 3 - Quadro simplificado das unidades litostratigráficas da BL e relações entre eventos sedimentares, tectónicos e magmáticos no período de *sin-rift* (in Kullberg *et al.*, 2013). 8
- Figura 4 - Estratigrafia sequencial e evolução da rampa carbonatada para o Pliensbaquiano e Toarciano da BL. SP - Sequência pliensbaquiana; ST - Sequência toarciana; St1 a St4 - sequência de 3ª ordem; ET - Evento Tectónico; DT1 a DA1 - Limites sequenciais de 3ª ordem (modificado de Duarte & Soares, 2002, Duarte, 2007 e Duarte *et al.*, 2013)..... 10
- Figura 5 - Perfil genérico do Pliensbaquiano superior - Toarciano inferior na Praia do Abalo (adaptado de Hesselbo *et al.*, 2007), onde se pode observar a distribuição da amostragem realizada. Zoneamento de amonites (**1**) baseados em Mouterde (1955) e Comas-Rengifo *et al.* (2015). Distribuição estratigráfica de depósitos turbidíticos e de *debris flows* (**2**) baseados em Hesselbo *et al.* (2007)..... 13
- Figura 6 - Vários indicadores de alterações globais, assinalando as variações climáticas, geológicas e paleontológicas durante o Fanerozóico (in Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012, modificado)..... 15
- Figura 7 - Reconstrução paleogeográfica do Toarciano. **A**: Localização da plataforma continental Neo-tétis e da província magmática Karoo-Ferrar. **B**: Reconstrução paleogeográfica da Europa, principais sub-bacias da plataforma do Neo-tétis e terrenos cratónicos. Localização da zona euxínica do Norte da Europa (ZENE) e distribuição geográfica de *black shales* (in Gómez & Goy, 2011, modificado). Numeração 1 a 5: locais referidos na Figura 8. Alguns nomes geográficos abreviados - BL: Bacia Lusitânica; LBM: Maciço Londres - Brabant, CSH: Córsega - Sardenha, FC: Flamish Cap, GB: Grandes Bancos, hA e mA: Alto e Médio Atlas, MC: Maciço Central. 16
- Figura 8 - Registos isotópicos de carbono do Pliensbaquiano superior - Toarciano inferior do Oeste da América, da Europa do Norte e Mediterrâneo, e da Ásia

Oriental. Perfis correlacionados na transição Pliensbaquiano - Toarciano (a), início da EIC (b), máximo negativo da EIC (c), fim da EIC (d), e na transição entre as zonas correlativas Falciferum (Levisoni) - Bifrons (e). Numeração (1 a 5) refere-se à localização paleogeográfica exibida na Figura 7. **1:** Al-Suwaidi *et al.*, 2010; **2:** Caruthers *et al.*, 2011; **3:** Cohen *et al.*, 2004, Kemp *et al.*, 2005; **4:** Hesselbo *et al.*, 2007; **5:** Izumi *et al.*, 2012)..... 17

Figura 9 - Modelo ilustrativo da variedade de processos geoquímicos característicos de Eventos Anóxicos Oceânicos (*in* Jenkyns, 2010, modificado). 20

Figura 10 - Diagrama esquemático ilustrando alterações ambientais, estratificação da coluna de água, desenvolvimento de ambiente anóxico (ou euxínico) marinho e subsequente deposição de *black shales* em bacias restritas do noroeste da Europa durante o Toarciano (modificado de McArthur *et al.*, 2008)..... 21

Figura 11 - Evolução da MO durante e após a sedimentação. **A:** Processos de transformação da MO; **B:** Hidrocarbonetos formados e a sua abundância relativa. Muitos biomarcadores resistem durante a diagénese e grande parte da catagénese antes da sua completa destruição. A escala de profundidade pode variar dependendo de diversos fatores, incluindo o gradiente geotérmico e o tipo de MO. **C:** Alta produtividade primária por plantas, anoxia (ausência de oxigénio), e outros fatores favorecem a preservação de MO durante a diagénese (adaptado de Tissot & Welte, 1994 e Peters *et al.*, 2005). 26

Figura 12 - Degradação da MO em ambientes deposicionais óxicos (**A**) e anóxicos (**B**), ilustrando, respetivamente, má e boa preservação da MO depositada (modificado de Demaison & Moore, 1980)..... 28

Figura 13 - Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol, representação das suas estruturas químicas e identificação dos seus sistemas de numeração (modificado de Peters *et al.*, 2005). 31

Figura 14 - Representação da estrutura química dos três principais grupos dos terpanos com identificação dos seus anéis e sistema de numeração (modificado de Peters *et al.*, 2005). 32

Figura 15 - **A:** Esquema da estrutura química dos esteranos e seu sistema de numeração; **B:** Estrutura do Colestano (C₂₇), Ergostano (C₂₈) e Sitostano (C₂₉) (adaptado de Waples & Machihara, 1991)..... 35

Figura 16 - Fluxograma dos processos analíticos envolvidos na preparação e análise das amostras. ASE: *Accelerated Solvent Extraction* - extrator de solvente acelerado; CG-EM: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas..... 40

Figura 17 - Analisador LECO® SC-144DR (LAFO/UFRJ)..... 41

- Figura 18 - **A:** Extrator de solvente acelerado Dionex® ASE 350 (LAFO/UFRJ); **B:** Esquema de funcionamento da extração por solvente acelerado com indicação da duração de cada etapa (adaptado de Dorich *et al.*, 2008). 42
- Figura 19 - Esquemas da separação das frações na coluna. **A:** configuração da coluna (Degani *et al.*, 1998); **B:** eluição sucessiva através de solventes com incremento de polaridade (modificado de Arsenault & McDonald, 2014); dcm = diclorometano. 44
- Figura 20 - Funcionamento típico de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrómetro de massas (modificado de Peters *et al.*, 2005). 45
- Figura 21 - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrómetro de massas (LAFO/UFRJ). 46
- Figura 22 - Visualização geral das opções e janelas de trabalho do programa informático MassHunter. 46
- Figura 23 - Gráficos de dispersão entre o COT e a quantidade de MOE (**A**), e o COT e a concentração de HCs (**B**), ilustrando o potencial gerador das amostras analisadas (adaptado de Othman, 2003). 49
- Figura 24 - Variação dos parâmetros geoquímicos indicadores de origem da MO e ambiente deposicional ao longo sucessão estratigráfica estudada. 50
- Figura 25 - Gráfico de dispersão entre o teor de COT e o conteúdo de ST, indicando os intervalos usualmente reconhecidos para condições marinhas normais (recente e passado), coluna de água euxínica e água doce. “Marinho normal” - sedimentos clásticos sobrepostos por águas oxigenadas e salinidade típica. Linha a tracejado preto indica uma razão ST/COT 1:1 (adaptado de Leventhal, 1995). 51
- Figura 26 - Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO) e compostos polares (NSO) dos extratos orgânicos das amostras analisadas. 52
- Figura 27 - Variação dos parâmetros geoquímicos indicadores do nível de oxigénio livre no sistema deposicional e maturação térmica (MOE/COT e M₃₀/H₃₀) ao longo da sucessão estratigráfica estudada. 54
- Figura 28 - Gráfico correlativo das razões Pr/nC₁₇ e Fi/nC₁₈, ilustrando as interpretações possíveis relativamente à origem, variação do potencial redox, maturação e biodegradação dos extratos orgânicos estudados (c.f. Lijmbach, 1975 *in* Shanmugam, 1985). 55
- Figura 29 - **A:** Gráfico de dispersão entre a razão Pr/Fi e a razão H₃₁R/H₃₀, indicando as condições do ambiente deposicional (baseado em Peters *et al.*, 2005); **B:** Gráfico de dispersão entre a razão Pr/Fi e a razão dos esteranos regulares C₂₇/C₂₉ com indicação dos intervalos característicos de diferentes origens de MO e nível de oxigénio disponível (baseado em Peters *et al.*, 2005). 58

- Figura 30 - **A:** Diagrama ternário ilustrando a interpretação de ambientes deposicionais e possível origem de MO em função da distribuição dos esteranos regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉ (adaptado de Huang & Meinschein, 1979); **B:** Concentração relativa dos esteranos e C₂₇ e C₂₉ nas amostras analisadas..... 59
- Figura 31 - Maturação térmica dos extratos analisados com base na isomerização de hopanos e esteranos. **A:** Relação entre a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ e a razão 20S/(20S+20R) do esterano C₂₇; **B:** Relação entre a razão 22S/(22S+22R) do homohopano H₃₂ e a razão 20S/(20S+20R) do esterano C₂₉. 63

Índice de Tabelas

- Tabela 1 - Grupos e famílias de hidrocarbonetos saturados que são considerados no presente estudo e sua informação genérica (adaptada de Mendonça Filho, 2010 e Peters *et al.*, 2005). 30
- Tabela 2 - Sumário dos parâmetros moleculares estudados com indicação do tipo de informações e interpretações fornecidas, efeitos da maturação térmica e principais referências bibliográficas. 38
- Tabela 3 - Resultados geoquímicos das análises efetuadas em rocha total. 48
- Tabela 4 - Parâmetros moleculares derivados da composição de biomarcadores e indicadores de origem da MO, ambiente deposicional e maturação térmica das amostras analisadas..... 53
- Tabela A.1 - Descrição sumária (litologia, laminação, cor e conteúdo fóssil) das amostras analisadas..... 79
- Tabela C.1 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião m/z 85 (*n*-alcanos)..... 97
- Tabela C.2 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião m/z 197 (Terpanos). 101
- Tabela C.3 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião m/z 217 e 218 (Esteranos)..... 104

Lista de Abreviaturas

- ARO: Hidrocarbonetos aromáticos
- BL: Bacia Lusitânica
- CG: Cromatografia Gasosa ou Cromatógrafo de Gás
- CG-EM: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
- CPI: *Carbon Preference Index* (Índice Preferencial de Carbono)
- COT: Carbono Orgânico Total
- EAOs: Eventos Anóxicos Oceânicos
- EAOT: Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior
- EIC: Excursão Isotópica de Carbono
- EM: Espectrometria de Massas ou Espectrómetro de Massas
- Fi: Fitano
- Fm.: Formação
- GSSP: *Global Stratotype Section and Point*
- HCS: Hidrocarbonetos (Saturados + Aromáticos)
- IUGS: *International Union of Geological Sciences*
- LAFO: Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânicas
- LIP: *Large Igneous Province*
- mb. CC1 a CC5: Membro Cabo Carvoeiro 1 a 5
- MO: Matéria Orgânica
- MOE: Matéria Orgânica Extraída
- MSI: Monitorização seletiva de iões
- m/z: Razão massa/carga
- NSO: Compostos polares (compostos ricos em nitrogénio, enxofre e oxigénio)
- ppm: Partes por milhão
- Pr: Pristano
- RI: Resíduo Insolúvel
- SAT: Hidrocarbonetos saturados
- S/C: Razão enxofre/carbono
- ST: Enxofre Total
- TAR: *Terrigenous / Aquatic Ratio* (Razão terrígeno/aquático)
- UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

BNH: 28,30-Bisnorhopano

C₂₇ a C₂₉: Esteranos regulares - C₂₇ (colestano), C₂₈ (ergostano) e C₂₉ (sitostano)

C₂₇/C₂₉: Razão entre colestano (C₂₇ ααα 20R) e sitostano (C₂₉ ααα 20R)

C₂₇ ββ/(ββ+αα): Razão de isomerização dos esteranos nas posições C-14 e C-17

C₂₉ S/(S+R): Razão de isomerização dos esteranos na posição C-20

CH₂: Metileno

Dia/Est: Razão entre diasteranos e esteranos regulares

H₂₉: 17α(H),21β(H)-30-norhopano

H₂₉/H₃₀: Razão entre norhopano e hopano

H₃₀: 17α(H),21β(H)-hopano

H₃₁R/H₃₀: Razão entre hopanos

H₃₁-H₃₃: Homohopanos estendidos

H₃₂: 17α(H), 21β(H)-bishomohopano (22S e22R)

H₃₂ S/S+R: Razão de isomerização dos homohopanos na posição C-22

Hop/Est: Razão entre hopanos e esteranos

M₂₉: 17β(H),21α(H)-30-normoretano

M₃₀: 17β(H),21α(H)-hopano (moretano)

M₃₀/H₃₀: Razão entre moretano e hopano

nC₃₁/nC₁₉: Razão entre os n-alcenos com 31 e 19 átomos de carbono

Pr/Fi: Razão entre pristano e fitano

Pr/nC₁₇ e Fi/nC₁₈: Razões entre isoprenóides e n-alcenos

Tetr₂₄ a Tetr₂₆: Terpano tetracíclico C₂₄ a C₂₆

Tetra₂₄/Tr₂₃: Razão entre terpanos tetracíclicos e tricíclicos

Tetra₂₄/H₃₀: Razão entre terpanos tetracíclicos e hopano

Tm: 17α(H)-Trisnorhopano

TNH: 25,28,30-Trisnorhopano

TNH/H₃₀: Razão entre trisnorhopano e hopano

Tr₁₉ a Tr₂₆: Terpano tricíclico C₂₀ a C₂₆

(Tr₁₉+Tr₂₀)/Tr₂₃: Razão entre os terpanos tricíclicos com 19, 20 e 23 átomos de carbono

Tr/H₃₀: Razão entre terpanos tricíclicos e hopano

Ts: 18α(H)-Trisnornehopano



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No setor ocidental da Península Ibérica o Jurássico Inferior está bem representado através de espessos depósitos carbonatados marinhos, por vezes muito fossilíferos. Estão relacionados com o processo evolutivo da Bacia Lusitânica (BL), representando os primeiros sedimentos verdadeiramente carbonatados, depositados numa morfologia de rampa homoclinal que inclinava suavemente de SE para NO (Duarte, 1997, 2007; Azerêdo *et al.*, 2003). No contexto do Jurássico Inferior da BL, a Península de Peniche constitui o local mais bem estudado, justificado pelas ótimas condições de afloramento de grande parte da sucessão estratigráfica, de tal forma que exhibe desde o final de 2014 (www.stratigraphy.org/gssp/) o estratotipo do limite Pliensbaquiano - Toarciano (ver Rocha *et al.*, 2013). De facto, a série estratigráfica jurássica de Peniche constitui a secção mais contínua e a mais completa do Jurássico Inferior em Portugal, abrangendo grande parte do Sinemuriano até à base do Jurássico Médio (e.g. Mouterde, 1955; Duarte & Soares, 2002; Duarte, 2004, 2010; Duarte *et al.*, 2004b), tendo sido nos últimos anos alvo de uma intensa atividade científica, nomeadamente múltiplos estudos geoquímicos de elementos, isotópicos e orgânico-moleculares, resultando em diversas publicações, a maioria numa perspetiva quimiostratigráfica e paleoambiental (Oliveira *et al.*, 2006, 2007; Hesselbo *et al.*, 2007; Suan *et al.*, 2008a, 2008b, 2010; Mattioli *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2004b; 2010a, 2010b, 2012; Silva *et al.*, 2011, 2012, 2015; Silva & Duarte, 2015; Poças Ribeiro *et al.*, 2013; Boussaha *et al.*, 2014; Pittet *et al.*, 2014). Essa importância é claramente incrementada pela localização paleogeográfica preferencial da bacia, entre os domínios tetisiano e atlântico (Ziegler, 1990).

Em termos do Toarciano (182,7-174,1 Ma; *in* Cohen *et al.*, 2013), os estudos isotópicos recentemente efetuados em Peniche mostram que as variações isotópicas são de carácter global, associadas ao Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior (EAOT) (Jenkyns, 1988; Jenkyns & Clayton, 1986), resultantes de um período de intensas alterações paleoecológicas com controlos locais e/ou regionais. O registo sedimentar do Toarciano inferior testemunha alterações da interação atmosfera - oceano (e.g. Hesselbo *et al.*, 2007; Suan *et al.*, 2008a, 2010), que terá conduzido a uma extinção em massa de algumas espécies marinhas (Little & Benton, 1995). No entanto, e no que diz respeito à BL e concretamente a Peniche, este intervalo não se encontra tão bem detalhado como os precedentes, nomeadamente no que diz respeito ao estudo da geoquímica orgânica molecular, com o foco dos estudos realizados até agora centrados nas formações ricas em matéria orgânica (MO) do Sinemuriano e Pliensbaquiano e numa perspetiva de avali-

ação do potencial petrolífero (ver Oliveira *et al.*, 2006; Duarte *et al.*, 2010a, 2012; Silva *et al.*, 2012, 2015; Poças Ribeiro *et al.*, 2013; Silva & Duarte, 2015; e referências aí contidas). O estudo geoquímico da MO depositada durante estes eventos é um tema com acrescido interesse entre a comunidade científica, revelando importantes informações relativamente à evolução paleoambiental e condições deposicionais ocorridas nestes períodos.

A MO preservada nos sedimentos e rochas sedimentares é resultante de um processo complexo e dinâmico, envolvendo a produção, a deposição, a preservação e a consequente alteração durante a sua integração no ambiente deposicional (Tyson, 1995). Constituída por moléculas orgânicas (carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre), derivadas direta ou indiretamente da parte de organismos vivos, a MO e a sua caracterização permite compreender a interação entre a biosfera e a geosfera (Tyson, 1995; Peters *et al.*, 2005). O seu estudo é considerado um parâmetro essencial aplicado à geologia do petróleo, sendo a existência de sedimentos ricos em MO o princípio básico para a ocorrência de hidrocarbonetos em bacias sedimentares (Tyson, 1995; Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

Neste contexto, este trabalho está centrado no estudo da MO que está contida em sedimentos do Toarciano inferior de Peniche e relata a tentativa da reconstrução da história da sua deposição mediante a utilização de metodologias de geoquímica orgânica, nomeadamente o estudo de biomarcadores, fornecendo novas informações que irão complementar todo o conhecimento já existente.

1.1 - Objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da composição química da MO presente numa sucessão sedimentar incluída na base da Formação (Fm.) do Cabo Carvoeiro e depositada num período de profundas alterações paleoclimáticas correspondente ao EAOT. O tema e objeto de estudo foram selecionados com base na importância científica que este evento representa num contexto da compreensão da evolução paleoambiental local e sua correlação a um nível global, tendo sido realizado numa área integrada num quadro estratigráfico (litostratigráfico e biostratigráfico) e sedimentológico de alta resolução.

As técnicas de geoquímica orgânica, carbono orgânico total (COT) e biomarcadores (indicadores moleculares) foram aplicadas a 30 amostras recolhidas ao longo da secção estratigráfica estudada (ver Capítulo V - Materiais e Métodos). Este processo envolve várias etapas intermédias, nomeadamente: a) determinação do teor de COT, enxofre total (ST) e resíduo insolúvel (RI); b) extração da fração solúvel (betume) da MO; c) separação da MO nos seus diferentes componentes através de cromatografia líquida; d) cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM); e) identificação, determinação de concentrações e correlação de parâmetros geoquímicos envolvendo os biomarcadores da fração saturada dos hidrocarbonetos; f) comparação dos dados obtidos com dados anteriores de estratigrafia química e biostratigrafia.

A análise dos resultados obtidos fornecerá um conjunto importante de informações no que diz respeito à interpretação do paleoambiente deposicional e do grau de maturação térmica dos sedimentos das amostras analisadas, concretizados pela definição de cinco objetivos principais:

- I. Avaliação da quantidade e qualidade da MO presente nas amostras de rocha;
- II. Determinação da origem e grau de maturação térmica da MO;
- III. Caracterização das variações de distribuição de MO sedimentar ao longo da sucessão estudada;
- IV. Determinação dos fatores controladores da distribuição e variação da MO;
- V. Aquisição de novas informações sobre a evolução paleoambiental durante o evento anóxico e interpretação das condições deposicionais num contexto local e correlação com eventos globais.

1.2 - Área de Estudo

De acordo com os objetivos do trabalho a área de estudo escolhida foi a Praia do Abalo, situada na Península de Peniche (Figura 1A e B). A Península de Peniche localiza-se na parte ocidental da costa portuguesa, a cerca de 100 km de Lisboa, no distrito de Leiria (Figura 1A). A península, com cerca de 10 km de perímetro, tem o seu extremo ocidental no Cabo Carvoeiro, sendo a sua costa formada essencialmente por falésias calcárias de idade jurássica, pontuada localmente por praias em forma de enseada e de pequenas dimensões.

O local da Praia do Abalo destaca-se da fisiografia da península, pois trata-se de uma pequena enseada que forma uma praia em forma de “U”, projetada através de uma ponta rochosa, conhecida como Ponta do Trovão (Figura 1C). A praia, localizada ao longo da Avenida Mariano Calado (EN 114), dista aproximadamente 1,6 km do centro de Peniche e 87 km de Leiria. A oeste no Oceano Atlântico, cerca de 10 km, fica localizado o Arquipélago das Berlengas.

A Figura 1 apresenta a localização da Península de Peniche e da Praia do Abalo, complementada com uma perspetiva fotográfica da enseada (Figura 1D). A base do perfil estudado situa-se à latitude 39°22'15"N e longitude 9°23'07"O.



Figura 1 - Localização da Praia do Abalo no contexto de Portugal (A), da Península de Peniche (B) e Praia do Abalo (C); Vista geral da enseada da Praia do Abalo com indicação do limite Pliensbaquiano - Toarciano, recentemente ratificada pela IUGS - *International Union of Geological Sciences* (dezembro, 2014) como *Global Stratotype Section and Point* (GSSP) do Toarciano, e que marca a base do perfil estudado (D).



CAPÍTULO II

ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

No presente capítulo apresenta-se uma síntese do enquadramento geográfico e geológico BL e principais etapas de gênese da bacia, com particular destaque para o Jurássico Inferior. Descrevem-se as formações litostratigráficas aflorantes no intervalo estratigráfico estudado - Toarciano inferior (Zonas Polymorphum - Levisoni), e apresenta-se o perfil estratigráfico com indicação da amostragem realizada.

2.1 - A Bacia Lusitânica

2.1.1 - Definição

A BL encontra-se localizada na Margem Ocidental da Península Ibérica (Figura 2A e II.1B), pertence a uma família de bacias sedimentares peri-atlânticas cuja formação e evolução foram determinadas pelo processo de fragmentação da Pangeia e a subsequente abertura do Atlântico Norte durante parte do Mesozóico (e.g. Ribeiro *et al.*, 1979; Montenat *et al.*, 1988; Wilson *et al.*, 1989; Alves *et al.*, 2002, 2003; Azerêdo *et al.*, 2003; Kullberg *et al.*, 2013).

Caracteriza-se como uma bacia distensiva, pertencente a uma margem continental do tipo atlântico de rifte não vulcânica. Regista igualmente o efeito da tectónica Alpina na reativação estrutural de uma margem atlântica com sequências evaporíticas espessas (e.g. Wilson *et al.*, 1989; Pinheiro *et al.*, 1996; Alves *et al.*, 2003; Kullberg *et al.*, 2013).

Cartograficamente, a BL é representada por uma extensa mancha mesoceno-zóica, ocupando mais de 20 000 km² na parte central do setor ocidental ibérico, tendo-se desenvolvido segundo uma direção aproximada NNO-SSE. É a única bacia das margens do Atlântico Norte com uma vasta extensão superficial, aproximadamente 200 km de comprimento e mais de 100 km de largura, apresentando cerca de 1/3 da sua área imersa na plataforma continental, sendo que a restante aflora na área continental emersa (Kullberg *et al.*, 2013).

O limite oriental da bacia é definido por um complexo sistema de falhas com orientação predominante NNO-SSE, materializado pela falha Porto-Tomar cuja fronteira se faz com o Maciço Hespérico, constituindo um segmento reativado da sutura entre as zonas Centro Ibérica e da Ossa Morena (Ribeiro *et al.*, 1979; Wilson *et al.*, 1989; Kull-

berg *et al.*, 2013). Para sul, o bordo este da bacia assume um traçado irregular, com direção NE-SO (Falhas de Arrife - Vale Inferior do Tejo) e NO-SE (Falha de Setúbal - Pinhal Novo). A oeste o limite é definido por uma falha normal de bordo de bacia, que aflora na plataforma continental com orientação NNE-SSO (Kullberg *et al.*, 2013). O *horst* da Berlenga, conjunto de ilhéus da Berlenga, Estelas e Farilhões, localizado a oeste da península de Peniche, encontra-se próximo desse limite e representa o testemunho emerso do soco paleozoico soerguido (Kullberg *et al.*, 2013). O limite meridional da BL, definido a sul da Serra da Arrábida, é materializado pela falha da Arrábida com orientação ENE-OSO. De acordo com algumas das suas características, tais como espessura, geometria do topo do soco e geometria das estruturas de inversão, é considerada como falha de bordo da bacia, separando a BL a norte da Bacia do Alentejo a sul (Kullberg *et al.*, 2013). Diferentes autores apresentam definições distintas quanto ao bordo norte da BL. Por um lado, Ribeiro *et al.* (1996) consideram a presença de uma zona de transição em “*echelon*” entre a BL a sul e a Bacia do Porto a norte. No entanto, Alves *et al.* (2003) consideram a presença da sub-bacia de Aveiro como o limite norte da BL, sendo materializado pela falha de Aveiro, pertencente a uma importante família de falhas de transferência com orientação E-O a NE-SO (Figura 2C).

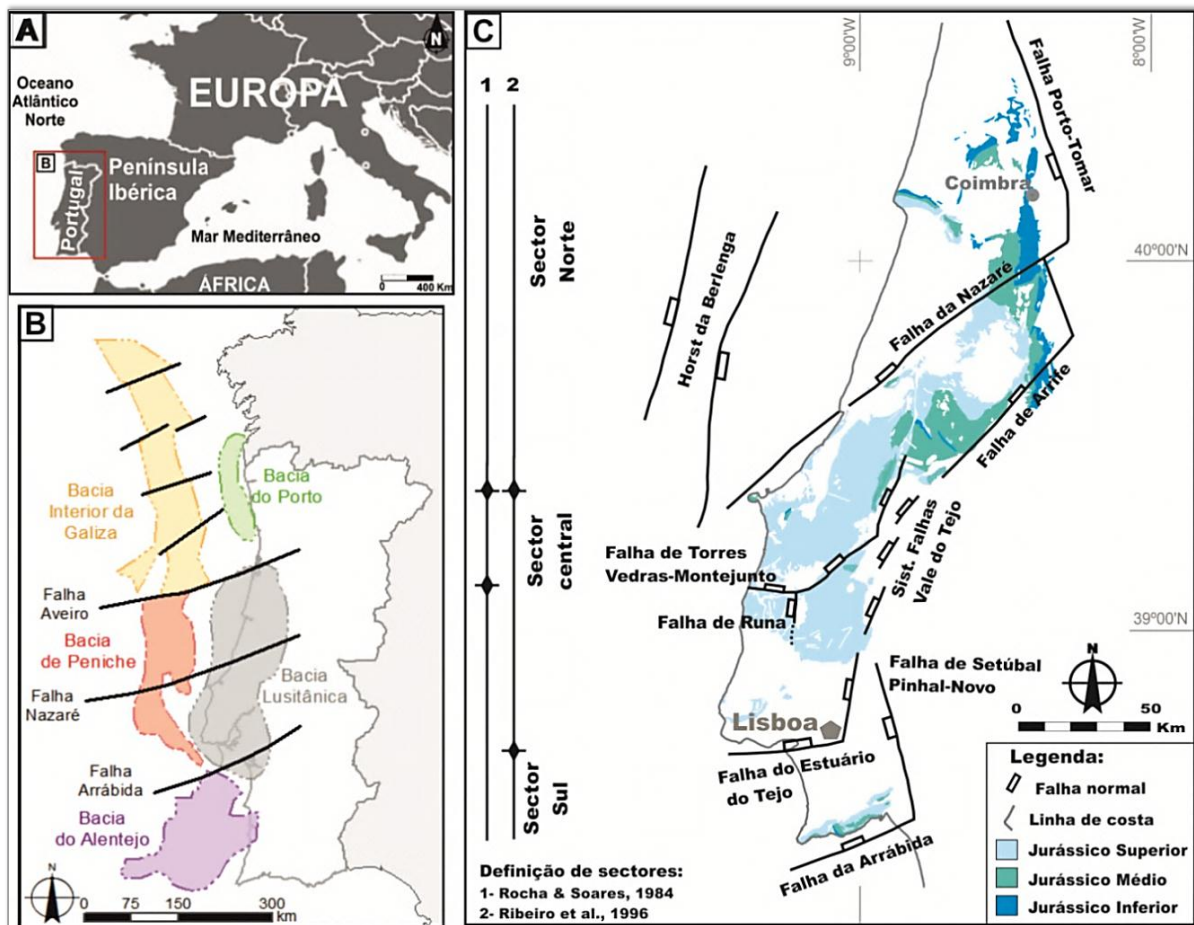


Figura 2 - **A:** Localização geográfica no contexto regional; **B:** Enquadramento geográfico e tectónico da BL e de outras bacias da Margem Ocidental Ibérica (adaptado de Kullberg *et al.*, 2013); **C:** Mapa geológico simplificado dos afloramentos jurássicos na BL (Duarte *et al.*, 2010b), definição de setores na BL e principais limites estruturais (modificado de Kullberg *et al.*, 2013).

A diferenciação de fácies e espessuras das várias unidades litostratigráficas que afloram à superfície levou Soares & Rocha (1984) a apresentarem uma divisão da BL em três setores distintos: Norte, Central e Sul (Figura 2C). Os limites entre os setores coincidem com alinhamentos tectónicos, com direção variando entre E-O a NE-SO, que tiveram um papel importante na evolução da BL, nomeadamente a falha de Pombal - Leiria - Nazaré (entre o setor Norte e Central) e a Falha de Torres Vedras - Montejunto (entre o setor Central e Sul). Numa perspetiva estruturalista, Ribeiro *et al.* (1996) colocam como limite estrutural mais importante na diferenciação entre o setor Central e Sul, o conjunto de falhas do Arrife - Sistema de Falhas do Vale Interior do Tejo.

2.1.2 - Evolução tectono-sedimentar

A complexa evolução geodinâmica e sedimentar da BL é um reflexo dos distintos controlos geodinâmicos que ocorreram ao longo do tempo, desde o início da sua configuração de rifte intracontinental no Triásico, passando pelo desenvolvimento de uma margem passiva e extensa deposição de sedimentos ao longo do Jurássico e Cretácico Inferior, até à inversão tectónica da bacia como resultado da colisão entre as placas Ibérica e Africana no Cretácico Superior, culminando na fragmentação em distintas bacias, com evoluções diferenciadas a partir do Cenozóico (Kullberg *et al.*, 2013).

A história evolutiva da BL encontra-se descrita em maior detalhe por diversos autores, como Ribeiro *et al.*, 1979; Guéry *et al.*, 1986; Montenat *et al.*, 1988; Wilson *et al.* 1989, Pinheiro *et al.*, 1996; Cunha & Reis, 1995; Rasmussen *et al.* 1998, Alves *et al.*, 2002, 2003, Azerêdo *et al.*, 2003, Rey *et al.*, 2006; Kullberg *et al.*, 2013, sendo que as abordagens para a reconstrução tectono-sedimentar da bacia baseiam-se estudos de geologia estrutural, estratigrafia e cartografia geológica, e interpretação dos perfis de sísmica de reflexão. Apesar dos inúmeros trabalhos, não existe consenso quanto ao número, magnitude e idade das fases tectónicas da bacia. Os diversos trabalhos diferenciam ainda grandes conjuntos de sedimentos separados por descontinuidades (SLD) de larga representação e significado, permitindo uma aproximação vasta e generalizada à interpretação das transformações geodinâmicas que afetaram a BL. O estabelecimento destes grandes conjuntos estratigráficos, tanto à escala da bacia como à escala local ou regional, deve-se à contribuição de muitos autores (ver referências em Kullberg *et al.*, 2013).

Neste trabalho, focado principalmente no Jurássico Inferior, utiliza-se como arcabouço tectono-estratigráfico o esquema apresentado por Kullberg *et al.* (2013) na Figura 3. Segundo estes autores, a evolução Mesozóica da BL ocorre repartida por quatro episódios de *rifting* com o início de cada etapa marcado por um período distensivo com importante (re)ativação de falhas normais. Estas etapas são sequências limitadas por discordâncias sendo caracterizadas pelas seguintes fases: Triásico - Sinemuriano, Pliensbaquiano - Oxfordiano, Kimeridgiano - Berriasiano inferior e Berriasiano superior - Aptiano superior. Estas etapas serão descritas sucintamente de seguida, sendo que distintas versões podem ser consultadas nos trabalhos já mencionados.

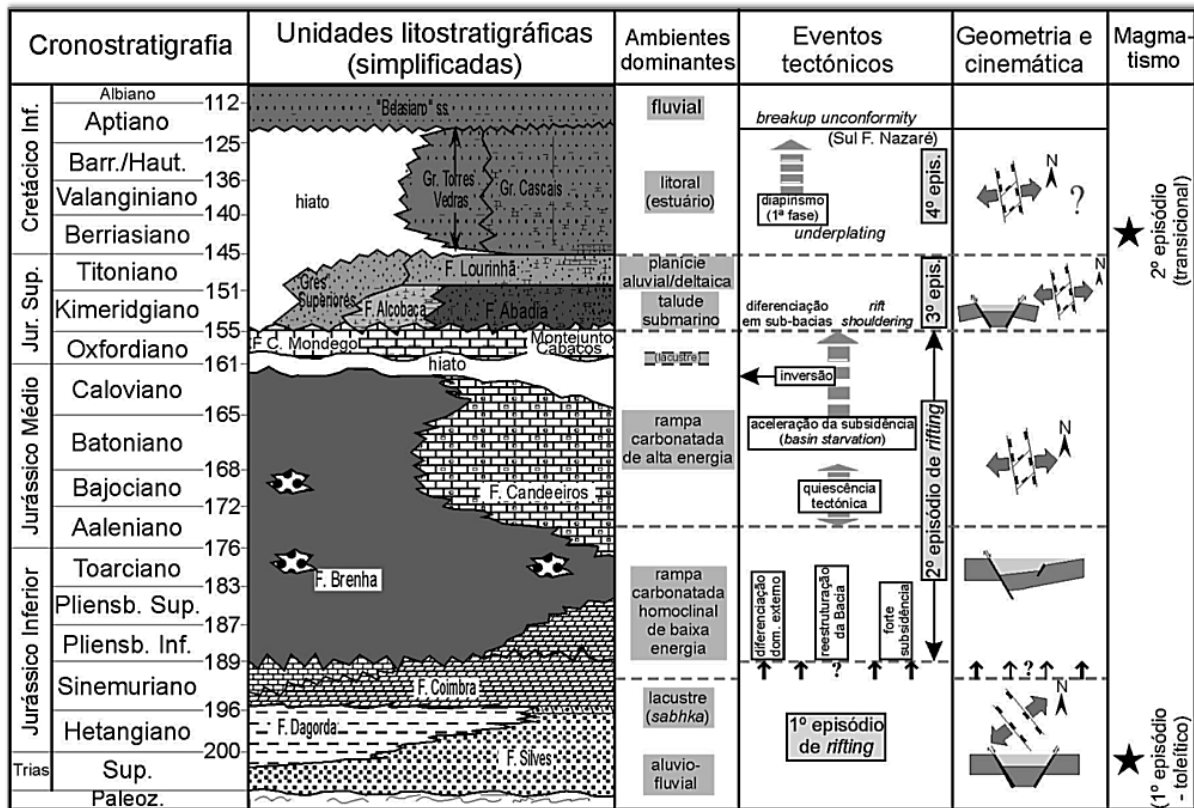


Figura 3 - Quadro simplificado das unidades litostratigráficas da BL e relações entre eventos sedimentares, tectónicos e magmáticos no período de *sin-rift* (in Kullberg *et al.*, 2013).

A génese da BL teve o seu início no final do Triásico e encontra-se representada por depósitos alúvio-fluviais, essencialmente siliciclásticos e de espessura variável (Grupo “Grés de Silves”, e.g. Soares *et al.*, 2010, *apud* Kullberg *et al.*, 2013), erodidos a partir de relevos marginais, nomeadamente *grabens* e *semi-grabens* que foram criados por reativação de falhas hercínicas. A sedimentação fortemente clástica é gradualmente sucedida por depósitos pelítico - carbonatados e evaporíticos de idade Hetangiano, num ambiente lagunar e de planície de maré, em clima quente e seco, semelhante aos ambientes de *sabkha* (“Fm. de Dagorda”, e.g. Azerêdo *et al.*, 2003).

No Sinemuriano regista-se uma gradual evolução do sistema sedimentar para um ambiente marinho, traduzida numa sedimentação carbonatada de baixa energia e favorecida por uma rampa de baixo pendor com inclinação para noroeste (e.g. Duarte, 2007). No setor oriental da BL depositaram-se maioritariamente sedimentos dolomíticos durante o Sinemuriano inferior e sedimentos calcários no Sinemuriano superior (“Fm. de Coimbra”, e.g. Azerêdo *et al.*, 2003; Dimuccio *et al.*, 2014; Duarte *et al.*, 2014). A “Fm. de Brenha” e “Fm. de Candeeiros” (e.g. Witt; 1977; *apud* Azerêdo *et al.*, 2003) são formações informais propostas para fins de pesquisas petrolíferas e que incluiriam toda a porção margo - calcária do intervalo Pliensbaquiano ao topo do Caloviano. No entanto, para Duarte & Soares (2002), estas designações representam um conjunto litostratigráfico complexo, englobando várias sequências distintas correspondentes a espessas unidades margo-calcárias rica em amonites, que sugerem um ambiente marinho com configuração

de uma rampa carbonatada homoclinal, progressivamente de maior profundidade para noroeste (Duarte, 1997, 2007; Azerêdo *et al.*, 2003). O soerguimento do “*horst*” das Berlengas ocasiona influxo de material siliciclástico (Wright & Wilson, 1984; Duarte 1997, 2007; Duarte & Soares, 2002) e ressedimentação de carbonatos, resultando na distribuição assimétrica de fácies durante o Toarciano e início do Aaleniano.

Durante a passagem Jurássico Inferior - Jurássico Médio, sobretudo ao longo do Bajociano, acentua-se a tendência regressiva na bacia, com decréscimo gradual do espaço disponível para a deposição (Duarte, 1997; Azerêdo *et al.*, 2003). O sistema de rampa carbonatada evolui para depósitos de águas rasas de alta energia, integrados na “Fm. de Candeeiros” e com barreiras recifais e oolíticas no Caloviano (Azerêdo *et al.*, 2003). O Caloviano superior é limitado superiormente por uma importante descontinuidade, materializada por uma lacuna estratigráfica de expressão bacinal que afeta o Caloviano terminal e o Oxfordiano inferior (Figura 3). Este episódio sugere uma expressiva descida do nível do mar e exposição da plataforma (e.g. Azerêdo *et al.*, 2002, 2003, 2014).

A deposição margo-calcária é retomada no Oxfordiano médio, com ambientes margino-marinhos a continentais sob fortes variações de salinidade e evidências de exposição subaérea em diversos locais da bacia (Azerêdo *et al.*, 2003). Com a transição Oxfordiano - Kimmeridgiano, a sedimentação passa a ser predominantemente siliciclástica, representada pela progradação de espessos corpos aluvio a flúvio-deltaicos (Fm. da Boa Viagem e Fm. de Alcobaça) e leques turbidíticos (Fm. de Abadia), sugerindo eventos de reativação tectónica com forte subsidência e significativo preenchimento (e.g. Rasmussen *et al.*, 1988; Pena dos Reis *et al.*, 2000). Nesta fase, a bacia aprofunda-se rapidamente e diferencia-se em várias sub-bacias, com uma subsidência tectónica elevada a Sul e ligeiramente mais moderada a Norte que resulta na colmatação da bacia durante o Titoniano, representado pela formação informal da Lourinhã (Kullberg *et al.*, 2013).

No período entre o Berriasiano até o Aptiano a sedimentação fica restrita à porção centro-sul da bacia, representada por depósitos flúvio-estuarinos a marinho-carbonatados costeiros (Rey *et al.*, 2006).

2.2 - Enquadramento Estratigráfico: A sedimentação margo - calcária do Pliensbaquiano e do Toarciano

O Jurássico Inferior da Orla Meso-cenozóica de Portugal é representado pela fase inicial do enchimento carbonatado da BL e a sua expressão aflorante é bastante vasta (Figura 2C), ocupando diversas áreas do território português, principalmente no setor Norte da BL (Duarte & Soares, 2002; Azerêdo *et al.*, 2003).

Durante o Pliensbaquiano e o Toarciano, a sedimentação essencialmente margosa, iniciada no Sinemuriano, generaliza-se à escala bacinal. Para este período, a morfologia do fundo marinho caracterizava-se por uma rampa carbonatada homoclinal que inclinava suavemente de SE para NO. Esta paleogeografia promovia uma maior deposição de fá-

cies para NO, controlada e influenciada por variações eustáticas e por uma tectónica regional, que terá sido mais marcante no Toarciano inferior (e.g. Duarte, 1997, 2007; Azerêdo *et al.*, 2003). As fácies são, por vezes, muito ricas em fósseis, permitindo uma boa relação biostratigráfica (ver referências em Azerêdo *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2004b, 2010a; Elmi, 2006). O intervalo entendido entre a base do Pliensbaquiano e o topo do Toarciano (Figura 4) corresponde a alternâncias marga/calcário, incluídas, nas formações de Água de Madeiros, Vale das Fontes, Lemedede, São Gião, e da sua formação equivalente lateral, Cabo Carvoeiro (Duarte & Soares, 2002).

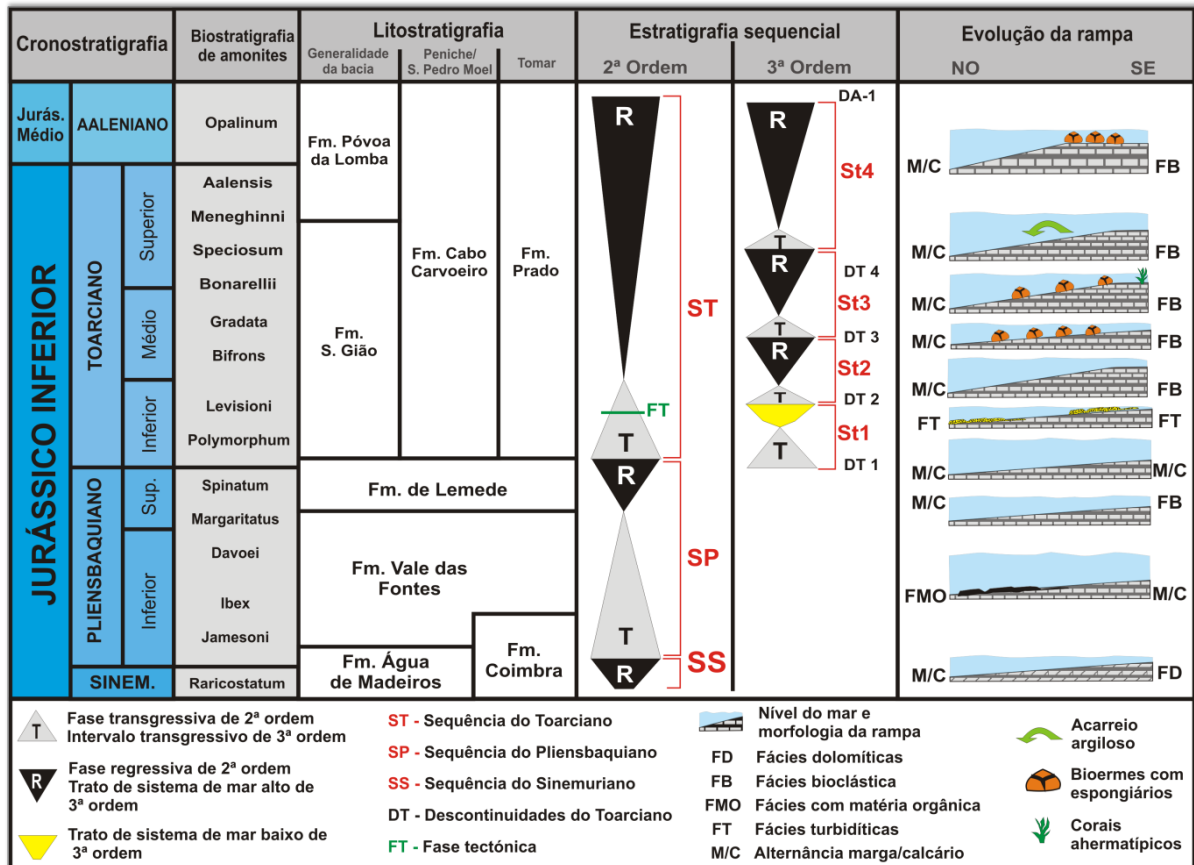


Figura 4 - Estratigrafia sequencial e evolução da rampa carbonatada para o Pliensbaquiano e Toarciano da BL. SP - Sequência pliensbaquiana; ST - Sequência toarciana; St1 a St4 - sequência de 3ª ordem; ET - Evento Tectónico; DT1 a DA1 - Limites sequenciais de 3ª ordem (modificado de Duarte & Soares, 2002, Duarte, 2007 e Duarte *et al.*, 2013).

O Pliensbaquiano marcou o início duma sedimentação rica em MO, materializado na base pela Fm. de Vale das Fontes (Soares & Duarte, 2002). Esta unidade encontra-se associada a uma fase transgressiva de 2ª ordem (Figura 4), em que se regista um aumento da componente margosa para o topo da unidade, bem como do conteúdo em MO (e.g. Duarte *et al.*, 2004b, 2010b; Oliveira *et al.*, 2006, 2007; Silva *et al.*, 2012, 2015). No topo do Pliensbaquiano inicia-se um evento regressivo (ver Duarte *et al.*, 2010b), aproximadamente correspondente à Fm. de Lemedede, constituída por uma sucessão alternante marga/calcário, muito fossilífera, em que se regista um predomínio de calcários margosos sobre margas (Duarte & Soares, 2002). Esta unidade apresenta variações de espessu-

ra nos setores proximais e distais da bacia sendo que é consideravelmente mais bioclástica e menos margosa à medida que nos aproximamos dos setores proximais (setor SE: Tomar e Arrábida). O topo desta unidade, materializada por uma superfície de “*hardground*” datada da extrema base do Toarciano inferior (Duarte, 1997, 2007), marca o final da fase regressiva de 2ª ordem (Figura 4).

Um aumento da coluna de água na bacia dá lugar a uma nova série margo-calcária monótona e cíclica, bastante espessa, que corresponde à Fm. de São Gião (Duarte & Soares, 2002), representativos de um vasto domínio de rampa distal (Duarte, 1997, 2007). No entanto, existem importantes variações sedimentológicas e faunísticas, limitadas pelas discontinuidades DT1 a DT5 (Duarte, 1997, 2007) que são assinaladas em quase todos os setores da BL (Figura 4).

Estas variações, observáveis à escala bacinal, permitem a definição de quatro sequências (St1 a St4) correspondentes a ciclos de 3ª ordem (Figura 4). Para estes autores, durante o Toarciano as regiões de Tomar e Peniche tiveram características sedimentares diferenciadas da restante da bacia. Desta forma, definiram para estas áreas, respetivamente, a Fm. do Prado (Toarciano - Aaleniano inferior) representando a porção mais proximal da rampa carbonatada, e a Fm. do Cabo Carvoeiro (Toarciano - Aaleniano / Bajociano ?) que apresenta um conjunto e fácies de natureza detrítica, oolítica e bioclástica. Estes depósitos estão associados a ambientes deposicionais gravíticos num sistema de cone submarino, que evoluem para um ambiente marinho costeiro, confirmando uma paleogeografia controlada pelo soerguimento dos blocos ígneos das Berlengas (Wright & Wilson, 1984; Duarte, 1997, 2007; Duarte & Soares, 2002).

De acordo com Azerêdo *et al.* (2014) a sedimentação margosa registada tanto no Pliensbaquiano superior (Zona Margaritatus) como no Toarciano inferior (Zona Levisonni) documentam as duas mais extensas progressões transgressivas marinhas observadas na bacia durante o ciclo Triásico superior - Caloviano (Figura 4). No entanto, a contextualização deposicional particular no Toarciano inferior, influenciada por uma tectónica mais marcante, não permite uma definição clara de qual a mais expressiva.

No final do Toarciano ocorre o incremento da diferenciação entre a rampa distal e a rampa proximal, com decréscimo gradual do espaço disponível (Duarte, 1997, 2007; Azerêdo *et al.*, 2003). Esta fase regressiva estende-se até ao Aaleniano inferior (Figura 4) sendo marcada por um aumento de fácies carbonatadas e bioclásticas correspondentes à Fm. de Póvoa da Lomba (Duarte & Soares, 2002).

2.3 - O Toarciano inferior de Peniche: O perfil estratigráfico estudado

Tal como referido no Capítulo I, os afloramentos da Península de Peniche representam uma das mais importantes secções do Jurássico Inferior no contexto europeu (Duarte, 2004, 2010). A excelente exposição das séries margo-calcárias, a continuidade

de toda a sucessão sedimentar, com mais de 450 metros de espessura e abrangendo grande parte do Sinemuriano até à base do Jurássico Médio (e.g Mouterde, 1955; Duarte & Soares, 2002; Duarte *et al.*, 2004b), e a sua riqueza fossilífera, conduziram à realização e publicação de vários estudos com um grande impacto científico (ver referências no Capítulo I - Introdução). Prova da sua grande importância é a ratificação da seção que abrange o limite Pliensbaquiano - Toarciano do perfil de Peniche (localidade da Ponta do Trovão) como GSSP do Toarciano (www.stratigraphy.org/gssp).

O perímetro da Península de Peniche (localização na Figura1) mostra uma sucessão de rochas sedimentares carbonatadas com espessura variável e inclinada para Sul. A série é composta por margas, margas ricas em MO, calcários margosos, micríticos, bioclásticos, oolíticos e gresosos, que constituem as formações de Coimbra, Água de Madeiros, Vale das Fontes, Lemedo e Cabo Carvoeiro (Figura 4). As últimas três unidades têm em Peniche o seu perfil-tipo (Duarte & Soares, 2002), sendo a Fm. do Cabo Carvoeiro, ao nível de toda a BL, exclusiva de Peniche, dadas as suas características sedimentares muito particulares. Esta formação subdivide-se em cinco membros: Cabo Carvoeiro 1 (mb. CC1), Cabo Carvoeiro 2 (mb. CC2), Cabo Carvoeiro 3 (mb. CC3), Cabo Carvoeiro 4 (mb. CC4) e Cabo Carvoeiro 5 (mb. CC5), com aproximadamente 11, 25, 30, 54 e mais de 90 m de espessura, respetivamente (Duarte & Soares, 2002).

A análise geoquímica realizada circunscreve-se aos dois membros basais da Fm. do Cabo Carvoeiro (mb. CC1 e mb. CC2), apresentando-se de seguida uma caracterização sumária da litostratigrafia respeitante a estes membros baseado em Duarte e Soares (2002), e a apresentação na Figura 5 do perfil litostratigráfico esquemático da secção estudada com localização da amostragem realizada.

O mb. CC1 (Zona Polymorphum) acomoda um conjunto de unidades decimétricas, essencialmente margosas, de cor cinzenta a esverdeada, localmente micáceas e laminadas (Figura 5 - 2A e 2B). Ocorrem intercalados níveis centimétricos de calcários margosos (biomicritos argilosos/*wackestone*), onde a diversidade macrofaunística é uma característica vincada. O seu limite inferior está localizado na Ponta do Trovão (Figura 5-1), correspondendo ao limite entre os horizontes 15F e 16A de Mouterde (1955).

O mb. CC2 (Zona Levisoni) é constituído por uma associação vertical de fácies variada, apresentando localmente fragmentos lenhosos, indicando um forte influxo de material continental detrítico (Figura 5 - 3), mas com um registo fossilífero pobre. É composto por margas cinzentas, por vezes ricas em matéria orgânica, siltosas a arenosas, e por calcários margosos, micríticos e arenosos. Este conjunto tem a sua particularidade na existência de pequenos níveis siliciclásticos gresosos e microconglomerados de feldspato rosa, quartzo e micas (Figura 5 - 4A e 4B), envolvidos por um cimento calcário e nunca ultrapassando os 75 cm de espessura (Duarte & Soares, 2002). Estas fácies detríticas, com tendência granulodecrescente ascendente, apresentam marcas de arrasto (*groove-casts*) e figuras de carga (Figura 5 - 5), características que evidenciam uma deposição de natureza turbidítica (Wright & Wilson, 1984).

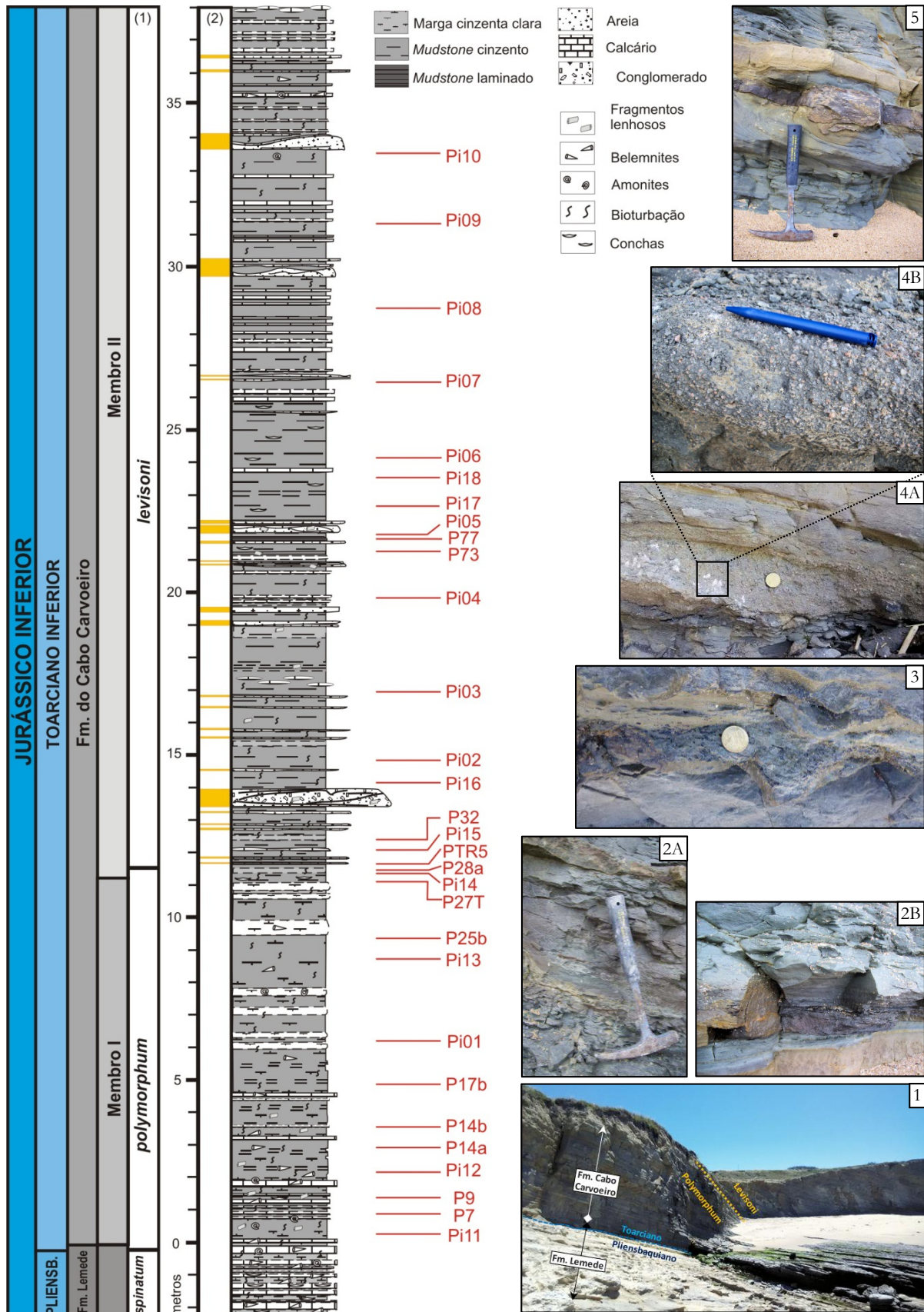


Figura 5 - Perfil genérico do Pliensbaquiano superior - Toarciano inferior na Praia do Abalo (adaptado de Hesselbo *et al.*, 2007), onde se pode observar a distribuição da amostragem realizada. Zoneamento de amonites (1) baseados em Mouterde (1955) e Comas-Rengifo *et al.* (2015). Distribuição estratigráfica de depósitos turbidíticos e de *debris flows* (2) baseados em Hesselbo *et al.* (2007).



CAPÍTULO III

EVENTO ANÓXICO OCEÂNICO DO TOARCIANO

Os Eventos Anóxicos Oceânicos (EAOs) representam um papel relevante na evolução do clima e da história biótica da Terra, visto que assinalam alterações climáticas e paleogeográficas dramáticas, revelando perturbações massivas do ciclo do carbono numa escala global (Figura 6). O conceito foi introduzido por Schlanger & Jenkyns (1976) para caracterizar intervalos particulares de anoxia global durante o Cretácico médio, após a recolha no Oceano Pacífico de *black shales*¹ contemporâneos com litologias semelhantes e aflorantes no domínio tetsiano (Europa).

Estes eventos são geralmente caracterizados por deposição em bacias epicontinentais e oceânicas de sedimentos ricos em MO, durante relativamente curtos períodos de tempo (tipicamente menos de um milhão de anos). O incremento de carbono orgânico no registo sedimentar tem sido usado para identificar possíveis períodos de anoxia oceânica (Schlanger & Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1988; Arthur *et al.*, 1990; Erba *et al.*, 2004; McArthur *et al.*, 2008; Hermoso *et al.*, 2013; entre muitos outros), mas estudos recentes realçam a dificuldade da definição do fenómeno tendo apenas como base a deposição estratigráfica da MO, considerando que variações deposicionais e diagenéticas claramente afetaram a preservação e diluição deste tipo de material. Todavia, existem evidências bem documentadas de perturbações na geoquímica das águas marinhas epicontinentais das regiões do Norte da Europa e a oeste do Mar de Tétis, que sucederam em simultâneo à deposição generalizada de *black shales* durante o Mesozóico (Jenkyns, 1980, 1988, 2010; Jones & Jenkyns, 2001; Jenkyns *et al.*, 2002; Kemp *et al.*, 2005; Hesselbo *et al.*, 2000; Hermoso *et al.*, 2013; e referências aí contidas).

Em virtude do desenvolvimento de estudos científicos, o número de EAOs identificados durante a Era Mesozóica tem aumentado em relação aos inicialmente identificados, sendo objeto de estudo de vários investigadores (Schlanger & Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1980; 1988; 2010; Arthur *et al.*, 1990; Leckie *et al.*, 2002; Pancost *et al.*, 2004; entre muitos outros) (Figura 6).

¹ A opção pelo termo anglo-saxónico é deliberada, procurando evitar confusões que surgem em várias publicações científicas onde distintas traduções são apresentadas. Para o autor o significado é o seguinte: argilitos negros ou ampelitos (*black shales*, *ampelitic shales*), essencialmente argilosos, ricos em matéria carbonosa e pirite disseminada, características que evidenciam ambiente de sedimentação redutora.

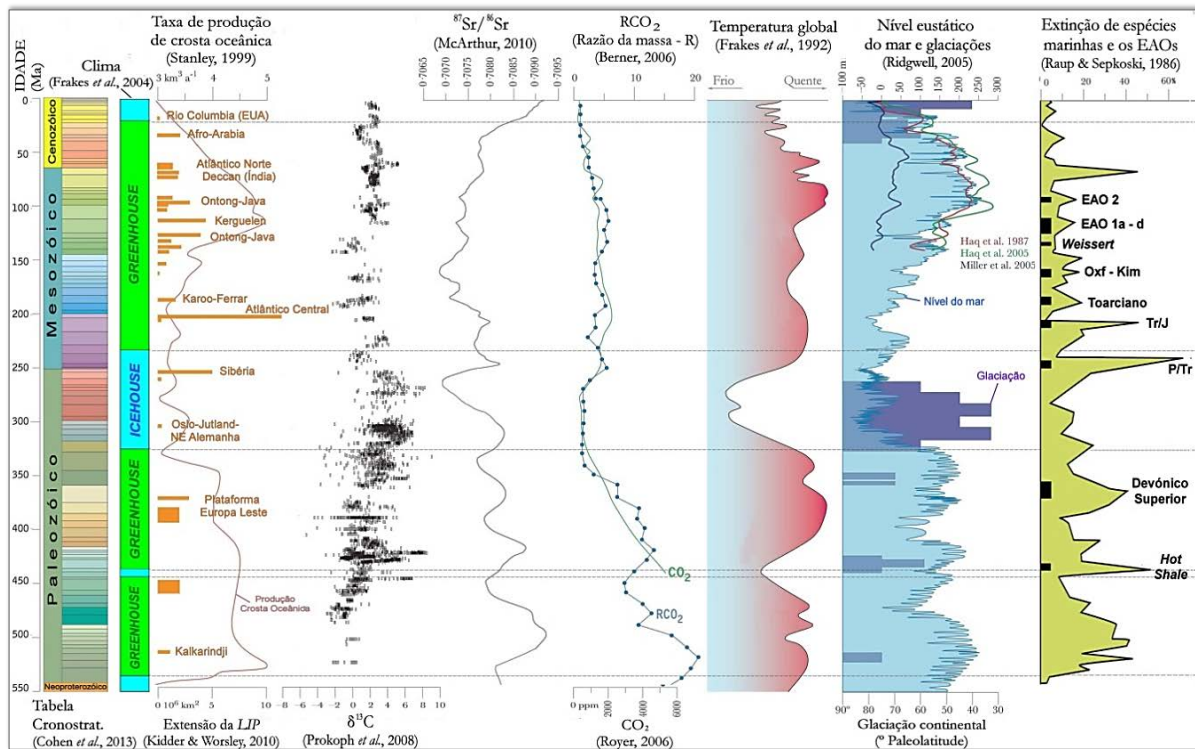


Figura 6 - Vários indicadores de alterações globais, assinalando as variações climáticas, geológicas e paleontológicas durante o Fanerozóico (*in* Trabuco-Alexandre *et al.*, 2012, modificado).

3.1 - O Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior

O Evento Anóxico Oceânico do Toarciano inferior (EAOT) corresponde ao único evento anóxico identificado durante o período Jurássico, tendo ocorrido aproximadamente há 182 milhões de anos (Schlanger & Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1988; Jenkyns & Clayton, 1986; Little & Benton, 1995; Hesselbo *et al.*, 2000; Pálffy & Smith, 2000; entre outros). As perturbações ambientais registadas durante este intervalo ocorreram sucessivamente e envolvem um aumento global da temperatura, um acelerado ciclo hidrológico, anoxia marinha e acidificação das águas, aumento do nível médio do mar, défice na produção de sedimentos carbonatados e extinção de espécies (Figura 6).

Este evento anóxico representa um dos mais severos e mais bem documentados episódios de extinção em massa do intervalo Jurássico - Cretácico, com uma taxa de cerca de 20% de extinção genérica (Figura 6). É mais bem registado em ambientes marinhos através de organismos bentónicos e pelágicos, nomeadamente amonites, bivalves, foraminíferos e ostracodos, tendo sido observado em várias regiões da Europa e Hemisfério Norte, levando vários autores a classificá-lo como um evento geograficamente global (Little & Benton, 1995; Pálffy & Smith, 2000; Cecca & Macchioni, 2004; Gómez & Goy, 2011; Kafousia *et al.*, 2011).

No Norte da Europa a extinção coincide com a deposição de sedimentos ricos em MO, apresentando valores elevados de COT (> 5%), nomeadamente no Reino Unido - *Jet Rock* (Jenkyns & Clayton, 1997), Bacia de Paris - *Schistes Cartons* (Hermoso *et al.*, 2013) e na Alemanha - *Posidonia Shales* (Röhl & Schmid-Röhl, 2005) (Figura 7B).

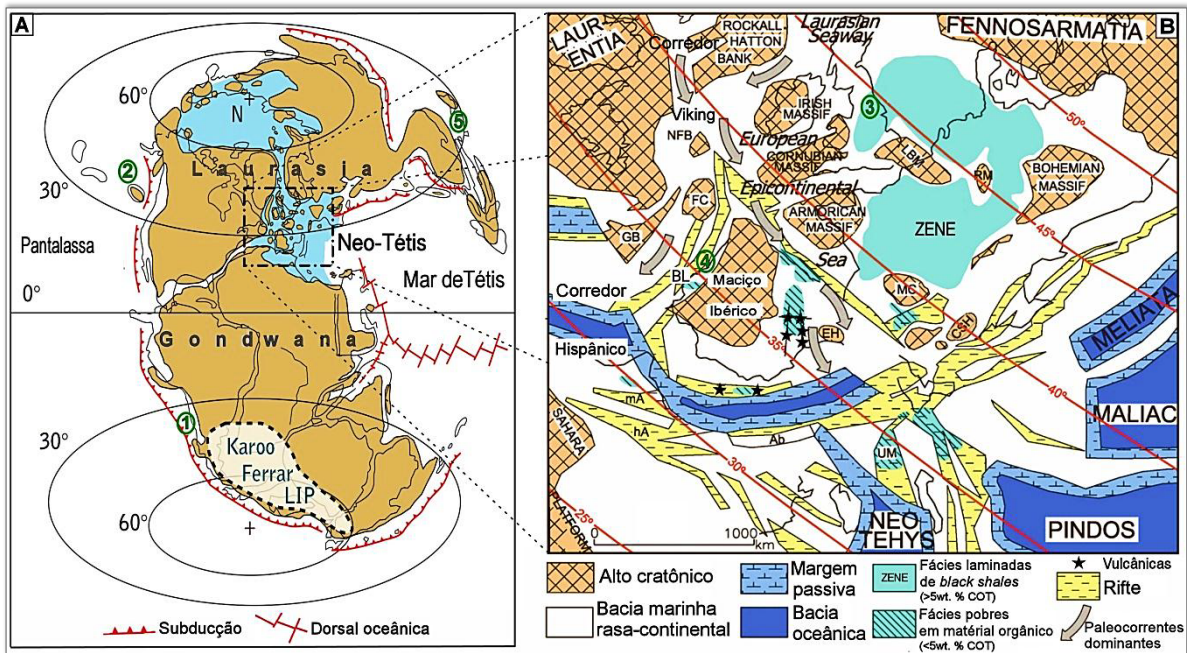


Figura 7 - Reconstrução paleogeográfica do Toarciano. **A:** Localização da plataforma continental Neo-tétis e da província magnética Karoo-Ferrar. **B:** Reconstrução paleogeográfica da Europa, principais sub-bacias da plataforma do Neo-tétis e terrenos cratônicos. Localização da zona euxínica do Norte da Europa (ZENE) e distribuição geográfica de *black shales* (in Gómez & Goy, 2011, modificado). Numeração 1 a 5: locais referidos na Figura 8. Alguns nomes geográficos abreviados - BL: Bacia Lusitânica; LBM: Maciço Londres - Brabant, CSH: Córsega - Sardenha, FC: Flamish Cap, GB: Grandes Bancos, hA e mA: Alto e Médio Atlas, MC: Maciço Central.

As discussões mais pertinentes sobre este evento de anoxia e de extinção biológica decorrem da relativa incerteza quanto à sua origem, magnitude, duração e extensão geográfica numa escala global (van de Schootbrugge *et al.*, 2005; Wignall *et al.*, 2005; McArthur *et al.*, 2008). Estes debates surgem porque a maioria dos estudos geoquímicos têm sido realizados numa área paleogeográfica relativamente restrita, correspondente à atual região da Europa (norte da Europa e zona do Mediterrâneo). Como consequência, várias discussões são colocadas pela comunidade científica:

- Diferenças na idade de deposição de *black shales*, extinções em massa, perturbações isotópicas e nível do mar entre o norte da Europa (Boreal) e o sul da Europa (Tétis);
- A extensão geográfica e concentração de carbono orgânico no que é considerado como uma unidade “global” de *black shales*, com deposição em ambiente anóxico (ou euxínico);
- Causas/mecanismos de controlo e sua extensão geográfica - local ou global?

3.2 - Dados Geoquímicos do Norte da Europa e Mediterrâneo

Na província europeia, a análise de carbono orgânico revela uma desigualdade no registo entre o norte e sul da Europa. Em áreas como o Reino Unido, Alemanha e França, os níveis de COT atingem localmente valores próximos de 20% (Jenkins & Clayton,

1997; Röhl & Schmid-Röhl, 2005; van Breugel *et al.*, 2006), enquanto no sul da Europa os valores raramente ultrapassam 5% em sedimentos pelíticos (Farrimond *et al.*, 1989; Oliveira *et al.*, 2006; Hesselbo *et al.*, 2007; Sabatino *et al.*, 2009; Bodin *et al.*, 2010; Gómez & Goy, 2011; Kafousia *et al.*, 2011), salvo raras exceções (Kafousia *et al.*, 2014).

O EAOT é, de uma forma geral, caracterizado por excursões isotópicas de carbono (EIC) pronunciadas. Dados isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) revelam uma abrupta e substancial diminuição (-6‰ a -7‰) que se inicia junto à transição entre as zonas Polymorphum (= Tenuicostatum) e Levisoni (= Serpentinum = Falciferum), separada por duas excursões positivas (Figura 8). Esta EIC é registada em diferentes materiais geológicos, incluindo: carbono orgânico (Hesselbo *et al.*, 2000; Kemp *et al.*, 2005; Sabatino *et al.*, 2009, entre outros), carbonatos (Jenkyns & Clayton, 1997; Hermoso *et al.*, 2009a, 2009b; Sabatino *et al.*, 2009; Kafousia *et al.*, 2011, entre outros), MO derivada de fitoplâncton e biomarcadores orgânicos (Schouten *et al.*, 2000; van Breugel *et al.*, 2006), conchas de organismos bentónicos (Suan *et al.*, 2008a, 2010), belemnites (van de Schootbrugge *et al.*, 2005; Gómez *et al.*, 2008), fragmentos de fósseis vegetais (Hesselbo *et al.*, 2007). Nalguns casos é ainda identificada uma diminuição negativa relativamente curta no limite Pliensbaquiano - Toarciano. Estes dados sugerem perturbações do ciclo do carbono global causados por elevadas taxas de deposição de MO e pela introdução de carbono isotopicamente leve no sistema oceano - atmosfera (e.g. Hermoso *et al.*, 2009a, 2009b; Hesselbo *et al.*, 2000; 2007; Suan *et al.*, 2008a, 2008b).

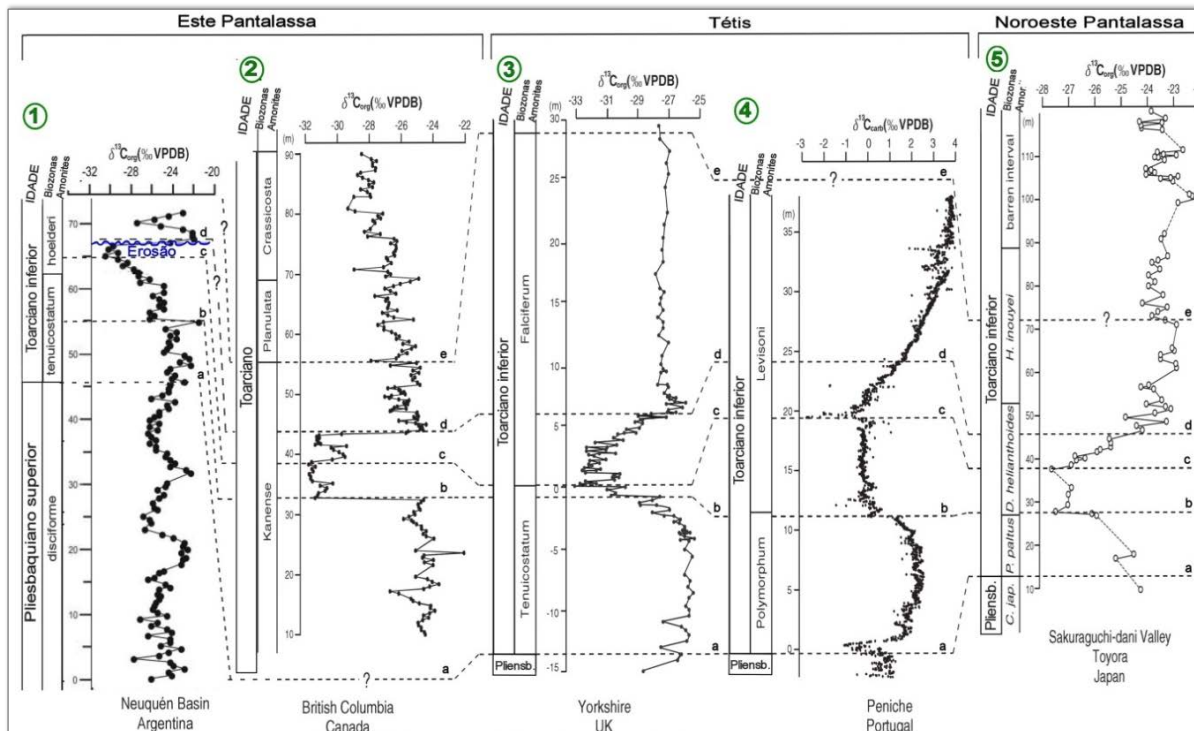


Figura 8 - Registos isotópicos de carbono do Pliensbaquiano superior - Toarciano inferior do Oeste da América, da Europa do Norte e Mediterrâneo, e da Ásia Oriental. Perfis correlacionados na transição Pliensbaquiano - Toarciano (a), início da EIC (b), máximo negativo da EIC (c), fim da EIC (d), e na transição entre as zonas correlativas Falciferum (Levisoni) - Bifrons (e). Numeração (1 a 5) refere-se à localização paleogeográfica exibida na Figura 7 - 1: Al-Suwaidi *et al.*, 2010; 2: Caruthers *et al.*, 2011; 3: Cohen *et al.*, 2004, Kemp *et al.*, 2005; 4: Hesselbo *et al.*, 2007; 5: Izumi *et al.*, 2012.

As evidências geológicas resultantes do EAOT são ainda observadas em diferentes sistemas isotópicos que apresentam registos geoquímicos com semelhantes variações negativas, nomeadamente:

- a. Aumento da temperatura das águas marinhas (6 - 7°C) evidenciado pelo súbito decréscimo dos valores isotópicos de oxigénio em braquiópodes e belemnites (Bailey *et al.*, 2003; Gómez *et al.*, 2008; Dera *et al.*, 2009; Suan *et al.*, 2010);
- b. Incremento nas taxas de meteorização continental, reportado pelo incremento dos valores isotópicos de estrôncio e ósmio (McArthur *et al.*, 2000; Jones & Jenkyns, 2001; Cohen *et al.*, 2004);
- c. Redução expressiva na produção de carbonatos por via biológica (Mattioli *et al.*, 2009; Suan *et al.*, 2010);
- d. Extinção de organismo marinhos (Little & Benton, 1995; Cecca & Macchioni, 2004; Gómez & Goy, 2011).

Num estudo de $\delta^{13}\text{C}$ realizado em belemnites de uma sucessão sedimentar do Toarciano inferior em Inglaterra (Yorkshire) e Alemanha, van de Schootbrugge *et al.* (2005) foram incapazes de identificar esta excursão isotópica negativa, o que poderia significar um fenómeno regional. No entanto, recentes estudos desafiam a extensão geográfica desta excursão negativa revelada nos dados isotópicos de carbono, sendo reconhecida em sucessões distantes do Mar de Tétis (Al-Suwaidi *et al.*, 2010; Mazzini *et al.*, 2010; Caruthers *et al.*, 2011; Gröcke *et al.*, 2011; Izumi *et al.* 2012) (Figura 7A e Figura 8), refletindo uma perturbação global da concentração de carbono e requerendo um mecanismo de controlo global.

A duração do EAOT foi estimada em valores entre 120 a 900 milhares de anos através de estudos de ciclo-estratigrafia (Kemp *et al.*, 2005; Suan *et al.*, 2008b; Sabatino *et al.*, 2009; Huang & Hesselbo, 2014) e aproximadamente 520 milhares de anos através de estratigrafia química ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) (McArthur *et al.*, 2000). Datações radiométricas U-Pb indicam uma duração de 0,74 - 3,26 milhões de anos na Bacia Neuquén, Argentina (Mazzini *et al.*, 2010), apesar de não existir um controlo biostratigráfico preciso dos horizontes datados. Recentemente, Boulila *et al.* (2014) apresentam um estudo de alta resolução utilizando dados de suscetibilidade magnética e estimam uma duração de 300 a 500 milhares de anos para a EIC.

3.3 - Anoxia Global vs. Anoxia Regional

As investigações sobre transformações redutoras dos oceanos e ambientes marinhos durante os EAOs têm sido estimuladas pelo reconhecimento de que os *black shales* formados durante esses intervalos contêm biomarcadores derivados de diferentes tipos de bactérias sulfurosas verdes, indicando uma coluna de água com zonas fóticas e rica em dissulfeto de hidrogénio (Pancost *et al.*, 2004; van Breugel *et al.*, 2006). No entanto, os biomarcadores derivados da clorofila e bacterioclorofilas (pigmentos fotossintéticos

que ocorrem em várias bactérias fototróficas) aparecem em apenas alguns depósitos de *black shales*, evidenciando que em águas mais profundas a parte superior da coluna de água não deveria apresentar tais condições de concentração de enxofre (Pancost *et al.*, 2004). Estas evidências revelam que a paleogeografia dos mares epicontinentais foi um fator determinante na estratificação da coluna de água e para o fluxo de carbono em zonas de *upwelling* e alta produtividade orgânica.

O desenvolvimento regional (ou global) de anoxia marinha poderá resultar de quatro fatores, todos eles atribuídos a temperaturas mais quentes:

- a. Águas mais quentes contêm menor quantidade de oxigénio dissolvido e consequentemente o efeito de estufa poderá criar condições de anoxia marinha (Wignall *et al.*, 2005);
- b. Uma atmosfera e água mais quentes estimularam a libertação de enormes quantidades de hidratos de metano dos sedimentos de plataforma continental, reforçando as condições do efeito de estufa e reduzindo a concentração de oxigénio dissolvido na água (Hesselbo *et al.*, 2000; Wignall *et al.*, 2005);
- c. A circulação oceânica é modificada devido à diminuição de águas frias e densas nas regiões polares e reduz a quantidade de oxigénio que poderia ser fornecido para ambientes mais profundos (Wignall *et al.*, 2005);
- d. O aquecimento global provoca um aumento na precipitação e consequente meteorização continental, acompanhado por um incremento de nutrientes nos oceanos e lagos, intenso *upwelling* e um aumento de produtividade orgânica. O fluxo intenso de MO contribuiu para uma necessidade de oxigénio intensa na coluna de água, bem como um aumento da taxa de deposição de carbono em ambiente marinho e lacustre (Wignall *et al.*, 2005).

3.4 - Mecanismos de Controlo

Apesar de décadas de pesquisa, as causas e efeitos deste período crítico na história da Terra continua a ser tema de grande debate. Duas teorias são usualmente apontadas como justificação para este evento geoquímico, envolvendo a criação de condições de efeito de estufa (mecanismo global) e, na segunda hipótese, a produtividade marinha intensa recorrente em bacias restritas (mecanismo local). É admitido que ambas as hipóteses sejam válidas e que os controlos regionais e globais possam ter ocorrido simultaneamente num efeito amplificado.

Um dos cenários admitido é o desenvolvimento de condições extremas originadas por um efeito de estufa global - “*Greenhouse Scenario*”. Esta hipótese argumenta que no Toarciano inferior, a atividade tectónica originada pela separação da Gondwana iniciou no hemisfério sul a erupção da extensa província magmática (LIP - *Large Igneous Province*) Karoo-Ferrar (Duncan *et al.*, 1997; Pálffy & Smith, 2000) (Figura 7A). O rápido influxo de CO₂ e outros gases na atmosfera, consequentes desta erupção, causou um aumento

das temperaturas dando início a um período prolongado de aquecimento global (Pálfy e Smith, 2000; Wignall *et al.*, 2005). O aumento da concentração de CO₂ nos oceanos causou ainda acidificação marinha e consequente redução do pH da água e saturação de carbonato (Figura 9).

O metano resultante da fermentação bacteriana da MO que se encontra entre os sedimentos das margens continentais é depositado como hidrato de metano no fundo marinho. O incremento da temperatura das águas profundas e/ou a fracturação tectónica do pacote sedimentar (Figura 9), conduziram à libertação do metano, na sua maioria transferido para a coluna de água onde é oxidado nos níveis de água mais rasos e quentes dos oceanos e na atmosfera (Jenkyns, 2010).

A progressiva evolução em condições redutoras através de fases de desnitrificação, oxidação anaeróbica de amónia (*anammox*), redução de sulfato e precipitação de pirite resultou no fracionamento de muitos sistemas isotópicos (ex: N, S, Fe, Mo e U) e mobilização e incorporação de determinados elementos traço para os carbonatos (Mn), sulfatos e MO (Jenkyns, 2010). O sequestro de CO₂ nos *black shales* orgânicos e por reação com rochas silicatadas expostas nos continentes poderá ter restaurado o equilíbrio climático mas implicando uma massiva alteração química nos oceanos e durante dezenas a centenas de milhares de anos (Figura 9).

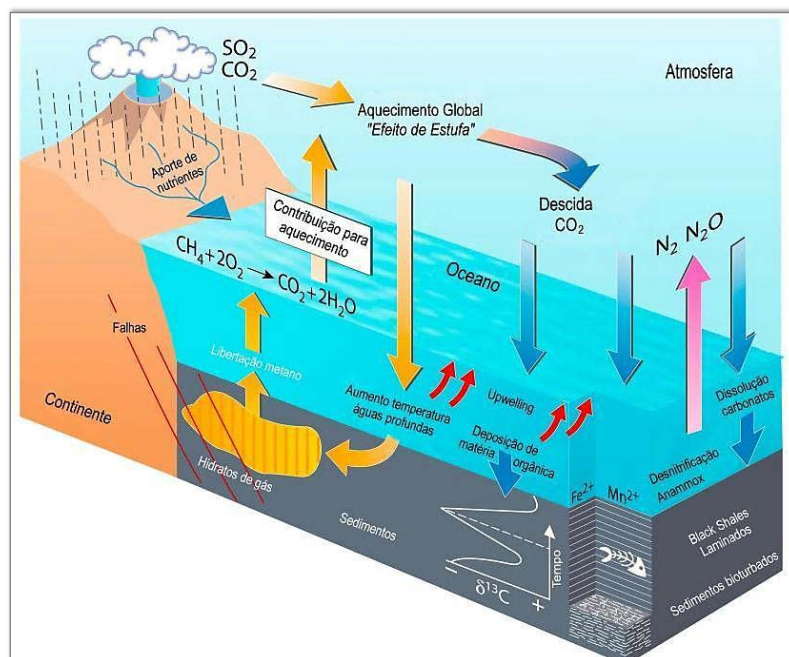


Figura 9 - Modelo ilustrativo da variedade de processos geoquímicos característicos de Eventos Anóxicos Oceânicos (*in* Jenkyns, 2010, modificado).

Como já foi referido, a idade e extensão geográfica do EAOT tem sido alvo de várias interpretações e conduziu a uma hipótese alternativa, sugerindo que o evento teve causas locais e esteve restrito à área epicontinental do noroeste da Europa (Schouten *et al.*, 2000; Röhl & Schmid-Röhl, 2005; van de Schootbrugge *et al.*, 2005; McArthur *et al.*, 2008; Lézin *et al.*, 2013).

Esta hipótese, sustentada pelo modelo bacias restritas de McArthur *et al.* (2008), sugere que na região epicontinental europeia existiam várias bacias restritas (bacias de soleira), num ambiente marinho raso. O aumento da temperatura conduziu ao aceleração do ciclo hidrológico e consequente aumento da descarga dos rios com intensificação da taxa de transporte nutrientes, resultando na estratificação da coluna de água que, associada à geomorfologia de fundo (soleiras) origina o fecho parcial da bacia (intervalo de máxima restrição). Condições subóxicas a anóxicas instalam-se temporariamente na base da zona fótica e ocorre o primeiro episódio de deposição de sedimentos ricos em MO (Figura 10A). Raros eventos de oxigenação (provavelmente originados por tempestades marinhas e/ou continentais) poderão ter destruído a superfície superior de baixa salinidade e restaurado a macrofauna durante curtos períodos de tempo (Figura 10B). A redução da descarga dos rios e um aumento do nível do mar permitiu o restabelecimento da circulação e oxigenação da água na bacia e o reaparecimento progressivo da fauna bentónica e pelágica. No fim do Toarciano, com o enchimento da bacia até à zona de influência das ondas, as condições totalmente marinhas regressam e ocorre deposição de novos sedimentos (Figura 10C).

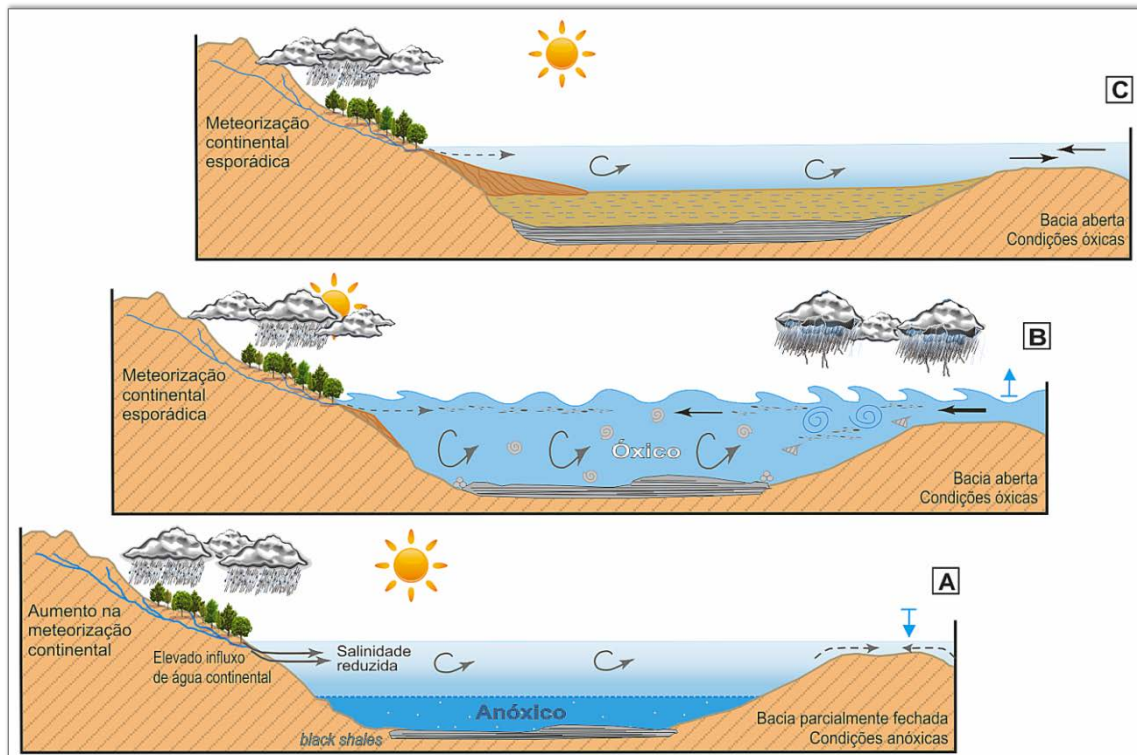


Figura 10 - Diagrama esquemático ilustrando alterações ambientais, estratificação da coluna de água, desenvolvimento de ambiente anóxico (ou euxínico) marinho e subsequente deposição de *black shales* em bacias restritas do noroeste da Europa durante o Toarciano (modificado de McArthur *et al.*, 2008).

3.5 - Registo em Portugal

O registo sedimentar do Toarciano inferior português é reconhecido no contexto científico internacional e assume um papel relevante no desenvolvimento de novos estudos científicos com colaboração de investigadores nacionais e internacionais. As evidên-

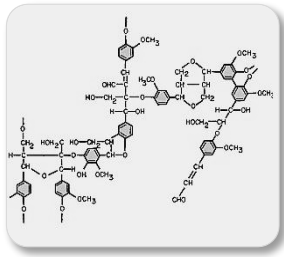
cias sedimentares, geoquímicas e paleontológicas, observadas em várias regiões de Portugal, encontram-se concretizadas numa série de publicações em revistas de elevado impacto científico (ver referências no Capítulo I - Introdução).

De entre todos os setores da bacia, Peniche constitui a melhor referência internacional no que concerne ao estudo do Jurássico inferior, sendo o local de Portugal onde se encontra a série sedimentar mais completa (Duarte, 2004 e 2010). A intensa atividade científica que ocorreu nos últimos anos decorre da candidatura conducente à formalização do estratótipo de limite do Toarciano neste local (Elmi, 2006; Rocha *et al.*, 2013) mas não é com certeza o único facto. As evidências geoquímicas definidas em outros pontos da BL, através do reconhecimento de um evento isotópico negativo do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) na base da Zona Levisoni (Duarte *et al.*, 2004a, 2004b, 2007, 2010b), potenciaram um conjunto de trabalhos de elevado impacto científico internacional (Hesselbo *et al.*, 2007; Suan *et al.*, 2008a, 2008b; Mattioli *et al.*, 2009; entre outros), confirmando grandes perturbações no ciclo do carbono.

O estudo de Hesselbo *et al.* (2007) representa um trabalho pioneiro e de elevado valor científico, tendo colocado o Jurássico Inferior de Peniche como uma referência internacional no estudo de perturbações do ciclo do carbono. Com este trabalho é demonstrado, através de um conjunto de dados isotópicos de carbono sob carbonatos e fragmentos de fósseis vegetais do Toarciano inferior, que este evento de alterações à escala global (EAOT) não se encontra circunscrito apenas a ambientes marinhos, apresentando ótimas evidências de interação entre oceano e atmosfera. Evidências desta alteração na biosfera são igualmente registadas em diferentes setores da BL, entre braquiópodes (Comas-Rengifo *et al.*, 2013, 2015), ostracodos (Pinto *et al.*, 2007; Cabral *et al.*, 2013), nanoplâncton calcário (Oliveira *et al.*, 2007; Mattioli *et al.*, 2009) e palinomorfos (Oliveira *et al.*, 2007).

O registo de MO em sedimentos do Toarciano português revela baixos valores, com exceção de uma camada com cerca de 8 cm de *black shale* cujo valor de COT é 2,6% (Oliveira *et al.*, 2006; Hesselbo *et al.*, 2007; Hermoso *et al.*, 2009b).

Destacam-se ainda os dados isotópicos de oxigénio sob braquiópodes e belemnites e dados de geoquímica orgânica (Sr, Mg, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) que vieram demonstrar que o período entre o final do Pliensbaquiano e o início do Toarciano foi sujeito igualmente a grandes variações climáticas e diferentes regimes deposicionais (Oliveira *et al.*, 2006, 2007; Duarte *et al.*, 2007, 2010b; Suan *et al.*, 2008a; Pittet *et al.*, 2014). Recentemente Huang & Hesselbo (2014) apresentaram novos dados sobre a duração do EAOT num estudo realizado na secção marinha do Toarciano de Peniche. A comparação com outras secções da Europa permitiu identificar seis ciclos isotópicos de carbono no intervalo da EIC com duração de 600 ± 100 milhares de anos. Para o evento anóxico é proposta uma duração de $\sim 0,12$ a $\sim 0,9$ milhões de anos.



CAPÍTULO IV GEOQUÍMICA ORGÂNICA MOLECULAR

A geoquímica orgânica é uma ferramenta relativamente recente, desenvolvida no início da década de 70, que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção de petróleo², assim como no apoio à resolução de problemas de contaminação e de poluição ambiental. Existem dois ramos principais de estudo, a geoquímica orgânica que caracteriza a fração particulada da MO (querogénio), e a geoquímica orgânica molecular, que se restringe à fração betume (solúvel em solventes orgânicos), sendo concretizada através da análise de complexos compostos orgânicos fósseis (biomarcadores) (Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

A MO é constituída por moléculas orgânicas (sob a forma de monômeros ou polímeros), derivadas direta ou indiretamente da parte orgânica dos organismos, sendo formadas pelos elementos carbono, hidrogénio, oxigénio, nitrogénio e enxofre (Tissot & Welte, 1984; Tyson, 1995). A geoquímica orgânica é capaz de identificar esses compostos com estruturas específicas e que indicam o reconhecimento biomolecular produzido por organismos presentes quando o sedimento é depositado.

O estudo da MO contida em sedimentos e rochas sedimentares exige um entendimento dos controles ambientais que gerem a produção da MO na biosfera, dos processos ecológicos e sedimentológicos que controlam a sua deposição e distribuição, dos fatores bioquímicos e microbiológicos que influenciam a sua preservação, e dos processos químicos e físicos que determinam as transformações durante a incorporação do material orgânico na geosfera (Tissot & Welte, 1984; Tyson, 1995; Mendonça Filho & Menezes, 2001; Peters *et al.*, 2005; Mendonça Filho, 2010; Mendonça Filho *et al.*, 2012).

São efetuados estudos de distribuição, composição e deposição da MO na geosfera, tanto a nível de rocha total como a nível molecular, combinando aspetos da geologia, química e biologia (Peters *et al.*, 2005). Essa MO, que vai sendo armazenada ao longo dos anos, produz uma fonte única de informações sobre os processos biogeoquímicos ocorridos no passado e como esses processos responderam às mudanças ambientais (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

² Neste trabalho, o termo petróleo refere-se ao fluido tanto no estado líquido (“óleo”) como gasoso (“gás”).

4.1 - Origem e Preservação da Matéria Orgânica

4.1.1 - Fontes de Matéria Orgânica

A fotossíntese é o processo base para a produção de MO em praticamente todos os organismos vivos e a principal fonte de MO preservada em sedimentos e rochas, incluindo biomarcadores. O processo fotossintético converte a energia solar em energia química, ocorrendo a reação do hidrogénio, a partir da água, com o dióxido de carbono produzindo MO na forma de hidratos de carbono e oxigénio (Demaison & Moore, 1980; Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Como a energia da luz é necessária para ocorrer fotossíntese, os organismos fototróficos encontram-se restritos a ambientes terrestres (plantas superiores) e à zona fótica em ambientes lacustres e marinhos (zooplâncton, fitoplâncton e bactérias). Uma vez que os organismos produtores são distintos consoante o ambiente, também o tipo de MO produzida será diferente, assim como os produtos finais da alteração da MO. Além da luz, a principal limitação da produção primária de MO é a contribuição de nutrientes minerais, particularmente nitratos e fósforos, sendo que este fator depende da escorrência superficial continental para os lagos e oceanos (Peters *et al.*, 2005).

A maior parte da MO primária criada pelos seres autotróficos fotossintéticos (ou quimiossintéticos) sofre degradação por outros organismos durante a produção secundária de MO. Micróbios heterotróficos presentes na coluna de água, sedimentos e rochas, podem deteriorar e reprocessar constantemente a MO aquática e terrígena. Estes organismos diminuem a massa de MO primária preservada nos sedimentos, contribuindo ao mesmo tempo com a sua MO secundária característica (Peters *et al.*, 2005).

4.1.2 - Acumulação e Preservação da Matéria Orgânica

A quantidade e qualidade da MO acumulada nos sedimentos são o resultado da influência combinada da produtividade de biomassa (produtividade primária), da degradação bioquímica e dos processos de transporte e deposição (Mendonça Filho *et al.*, 2012). Esta MO pode ser fornecida na forma de MO particulada (pedaços de organismos) ou em forma de MO dissolvida (componentes orgânicos dissolvidos). Considera-se autóctone quando é originado na coluna de água ou no sedimento em que está incorporado, ou material orgânico alóctone quando é transportado, juntamente com os sedimentos, e posteriormente depositado (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005).

A acumulação de sedimentos ricos em MO encontra-se praticamente restrita aos sedimentos depositados em ambientes aquáticos calmos, normalmente correspondendo a lagos (ambientes continentais) e marinhos de circulação restrita, onde a deposição de sedimentos finos, associada à baixa energia, limita o acesso de oxigénio e a ação de bactérias aeróbicas tende a diminuir, permitindo a acumulação e preservação da MO. O aporte de MO é alto ao longo de margens continentais, relacionado com a alta produtividade primária das águas costeiras e/ou de uma elevada quantidade de biomassa de ori-

gem continental. Em ambientes aéreos/subaéreos, a MO é facilmente destruída por oxidação química ou atacada pela atividade microbiana (Demaison & Moore, 1980; Tissot & Welte, 1984; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005; Mendonça Filho *et al.*, 2012).

No entanto, são necessárias condições de equilíbrio entre a energia hidrodinâmica e taxa de sedimentação para preservar e concentrar a MO nos sedimentos (Mendonça Filho *et al.*, 2012). Se o nível de energia numa coluna de água for muito elevado, os processos de erosão superam os processos de deposição, mas se o nível de energia hidrodinâmica for muito baixo, existe pouco aporte de sedimentos e, conseqüentemente, não existe sedimentação assinalável. Se a taxa de sedimentação for muito elevada, ou seja, se ocorrer a deposição de uma grande quantidade de matéria mineral, juntamente com o material orgânico, num curto espaço de tempo, poderá ocorrer o fenômeno de diluição, isto é, uma grande quantidade de sedimento para uma pequena quantidade de MO, o que resultaria na formação de rochas com um baixo conteúdo de carbono orgânico (Tyson, 1995). Por outro lado, se essa taxa de sedimentação for muito baixa, ou seja, se ocorrer a deposição de uma pequena quantidade de material inorgânico, juntamente com a MO, num grande espaço de tempo, a preservação do material orgânico poderá ser comprometida (Demaison & Moore, 1980; Peters *et al.*, 2005).

Outro fator importante é a granulometria. Em sedimentos grosseiros o poder de retenção do material orgânico de baixa densidade é muito baixo e a ampla difusão do oxigênio é possível através da larga abertura dos poros, o que leva à destruição do material orgânico que estaria a ser depositado (ex. área de praia com forte ação de ondas), correndo-se o risco de não haver acumulação de material orgânico. No que diz respeito à fração argilosa, as partículas suspensas de MO de granulometria fina e de baixa densidade são transportadas de zonas de alto nível de energia para águas mais calmas, onde a deposição dos sedimentos de granulometria fina dificulta o acesso de oxigênio molecular dissolvido na água, favorecendo a possibilidade de preservação de MO (Demaison & Moore, 1980; Peters *et al.*, 2005).

Uma vez satisfeitas estas condições de limite, a acumulação de material orgânico nos sedimentos dependerá da diferença entre os processos que concentram e preservam, e os processos que destroem e diluem a MO (Tyson, 1995).

4.1.3 - Maturação Térmica

Após a deposição e preservação nos sedimentos, a MO passa por diversas alterações na sua composição, inicialmente causadas por atividade microbológica e posteriormente relacionadas com o incremento da temperatura e pressão. Esta série contínua de processos é denominada de maturação térmica e está dividida em três estágios evolutivos consecutivos: diagénese, catagénese e metagénese, que correspondem ao estado imaturo, maturo e senil da MO, respetivamente. Cada fase é caracterizada por distintos tipos de processos químicos (Figura 11), embora a transição entre fases seja transicional (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994; Peters *et al.*, 2005).

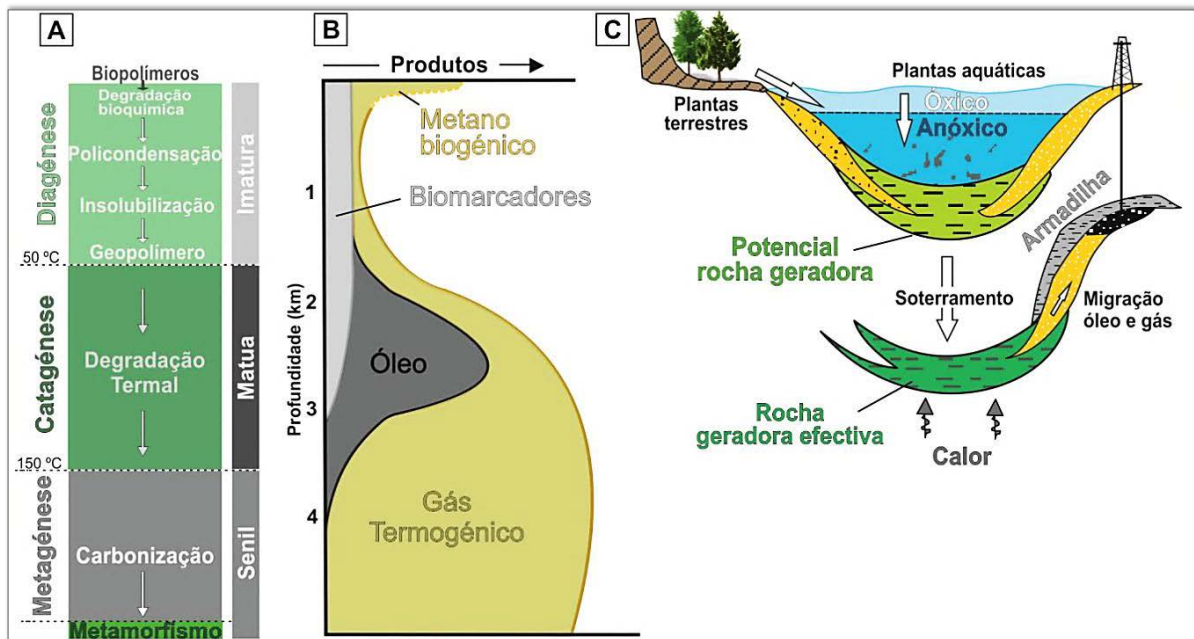


Figura 11 - Evolução da MO durante e após a sedimentação. **A:** Processos de transformação da MO; **B:** Hidrocarbonetos formados e a sua abundância relativa. Muitos biomarcadores resistem durante a diagénese e grande parte da catagénese antes da sua completa destruição. A escala de profundidade pode variar dependendo de diversos fatores, incluindo o gradiente geotérmico e o tipo de MO. **C:** Alta produtividade primária por plantas, anoxia (ausência de oxigénio), e outros fatores favorecem a preservação de MO durante a diagénese (adaptado de Tissot & Welte, 1994 e Peters *et al.*, 2005).

4.1.3.1 - Diagénese

O termo diagénese, quando aplicado à MO, refere-se ao primeiro estágio de alteração, em que os restos orgânicos são alterados e/ou degradados por processos de transformação físicos, químicos e microbiológicos, que decorrem desde a coluna de água até algumas centenas de metros de profundidade (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994; Peters *et al.*, 2005).

Durante este processo o sistema tende a aproximar-se do equilíbrio sob condições de baixa profundidade de soterramento e baixas temperaturas (65°C), onde o sedimento normalmente se torna consolidado (Tissot & Welte, 1984). Na fase inicial, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana (Figura 11A), acompanhado pela ocorrência de uma série de reações químicas de baixa temperatura que conduzem à destruição de polímeros biogénicos (proteínas, hidratos de carbono) e a progressiva formação de novas estruturas, geopolímeros, precursores do querogénio (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994; Killips & Killips, 2005).

No fim deste estágio, as potenciais rochas geradoras encontram-se ainda imaturas e a MO é transformada maioritariamente em querogénio. Além de querogénio, a MO compreende ainda uma quantidade menor de hidrocarbonetos livres e componentes relacionados, sintetizados por organismos vivos e incorporados nos sedimentos com relativa conservação das suas estruturas originais - Biomarcadores (Figura 11B). O principal hidrocarboneto formado é o metano biogénico (Peters *et al.*, 2005).

4.1.3.2 - Catagénese

A deposição contínua de sedimentos que ocorre nas bacias sedimentares resulta no soterramento progressivo da fração orgânica e de outros sedimentos, em profundidades que podem alcançar vários quilômetros. Este processo acarreta um aumento considerável da temperatura (50 a 150°C) e pressão (300 a 1500 bar). Estas variações perturbam o equilíbrio do sistema e favorecem novas alterações substanciais, sobretudo a quebra de ligações químicas (C-C) dos compostos moleculares (“*Cracking*” do querogénio) (Figura 11A e 1B). Decorrente deste processo, são gerados hidrocarbonetos cada vez mais simples e de menor massa molecular (aromáticos e saturados). Primeiro é produzido petróleo líquido e, numa fase posterior, gás e condensado, ambos associados a quantidades substanciais de metano (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

Neste estágio a rocha geradora está madura e corresponde à fase principal de geração de óleo (“janela de óleo”). O fim da catagénese é alcançado no intervalo em que ocorre o desaparecimento completo das cadeias de carbono saturadas do querogénio (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994).

4.1.3.3 - Metagénese

A última fase de alteração térmica da MO sedimentar é a metagénese, ocorrendo apenas a grandes profundidades e numa faixa de temperaturas de 150 a 200°C (Tissot & Welte, 1984). As concentrações de biomarcadores são severamente diminuídas ou totalmente destruídas devido à sua instabilidade sob estas condições (Figura 11B). A MO, representada por componentes residuais do querogénio com alto conteúdo de carbono, continua a ser alvo de transformações termoquímicas severas (Figura 11A e B), que provocam uma reorganização estrutural e facilitam as reações de quebra de hidrocarbonetos, ocorrendo uma diminuição dos hidrocarbonetos líquidos e favorecendo a formação de hidrocarbonetos gasosos (essencialmente metano) (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

A zona da metagénese estende-se até ao início da zona de metamorfismo, última etapa de evolução dos sedimentos, onde a temperatura e pressão atingem valores elevados em zonas profundas. Nesta fase, as rochas geradoras são consideradas senis, e gera-se apenas gás seco (Figura 11A e B). Os compostos orgânicos restantes transformam-se em metano, dióxido de carbono e por último em grafite (Tissot & Welte, 1984).

4.2 - Deposição em Ambientes Óxicos vs Ambientes Anóxicos

Para Demaison & Moore (1980), o grau de preservação da MO depende da concentração de oxigénio ao longo da coluna de água e na interface água/sedimento. No ambiente aquático, a decomposição é realizada principalmente por bactérias e fungos, o qual decompõem a MO em sais minerais, água e dióxido de carbono. O papel dos decompositores é fundamental no ecossistema aquático, pois através da sua atividade, eles promovem a circulação dos nutrientes e possibilitam a sua reutilização.

Em ambientes sob condições óxicas (diminuição ou completa ausência de oxigênio), as bactérias aeróbicas e outros organismos degradam a biomassa originada na zona fótica e os seus processos respiratórios geram uma necessidade biológica por oxigênio (Figura 12A). Após o consumo do oxigênio disponível, e se subsistir MO suficiente, os organismos anaeróbicos continuarão a oxidar a MO através do uso de outros oxidantes, como nitrato e sulfato. Os sedimentos ricos em animais bentônicos e com oxigênio intersticial sofrem bioturbação por organismos metazoários (Peters *et al.*, 2005).

A transição entre metabolismos aeróbicos e anaeróbicos (ambientes óxicos *versus* ambientes anóxicos) pode ocorrer na coluna de água ou nos sedimentos de fundo. Ambientes originalmente ricos em oxigênio, como lagos e bacias oceânicas, podem tornar-se carentes em oxigênio devido aos efeitos combinados do consumo biológico de oxigênio e da limitada recarga através de água oxigenada. A recarga de água é por sua vez controlada por vários fatores, incluindo a geometria da bacia, temperatura da água e salinidade (Demaison & Moore, 1980; Peters *et al.*, 2005).

Em águas anóxicas (ou subóxicas), a degradação aeróbica da MO e a biodegradação dos sedimentos é severamente reduzida pois os organismos decompositores geralmente não perduram em níveis de oxigênio baixos (Figura 12B). A MO é apenas alterada por bactérias anaeróbicas e potencialmente alguns foraminíferos bentônicos. Quando na coluna de água ocorre ácido sulfídrico (H₂S) em grandes quantidades denomina-se por ambiente euxínico. A ausência de bioturbação permite o desenvolvimento de laminações finas nos sedimentos, registrando ciclos deposicionais. Para o caso de ambientes lacustres, sob condições anóxicas de água doce, devido à pouca disponibilidade dos agentes oxidantes (oxigênio, sulfato, etc.), a biomassa é alterada principalmente por bactérias metanogênicas (Demaison & Moore, 1980; Peters *et al.*, 2005).

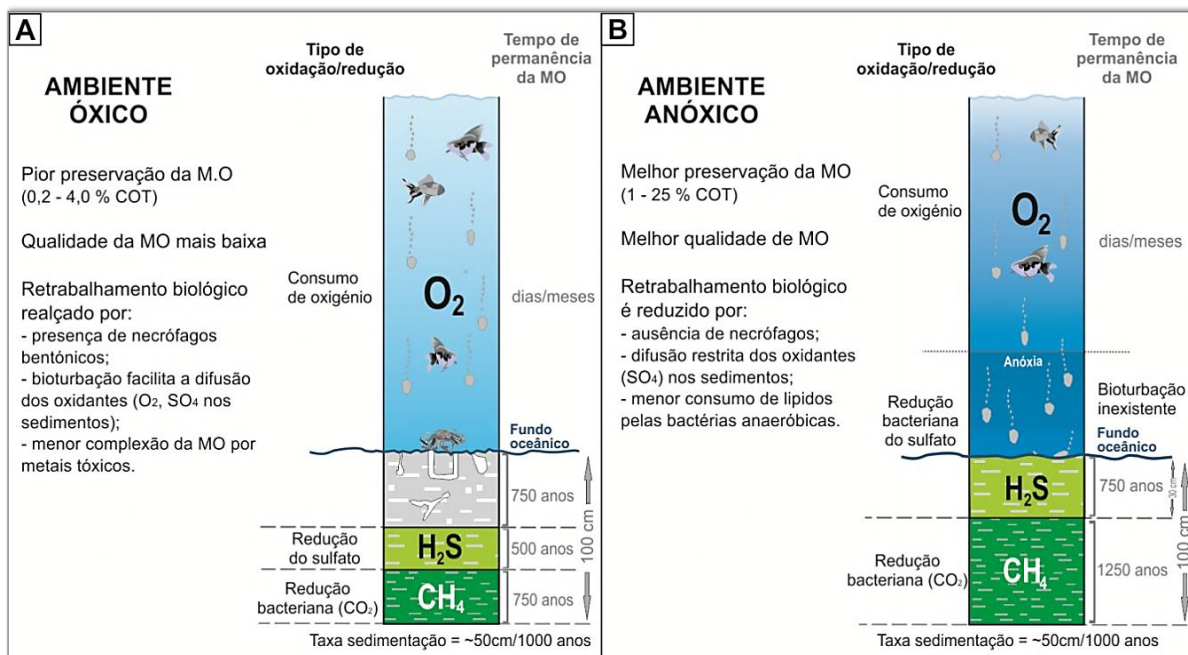


Figura 12 - Degradação da MO em ambientes deposicionais óxicos (A) e anóxicos (B), ilustrando, respetivamente, má e boa preservação da MO depositada (modificado de Demaison & Moore, 1980).

4.3 - Indicadores Geoquímicos Moleculares (Biomarcadores)

Os biomarcadores, também conhecidos como marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos, são complexos compostos orgânicos fósseis presentes em rochas, sedimentos e óleos, derivados de moléculas presentes em organismos vivos. As suas estruturas moleculares apresentam uma inequívoca relação com os seus precursores naturais presentes em organismos contemporâneos à sua deposição, apesar dos processos biológicos e/ou geoquímicos a que foram submetidos durante a sedimentação e soterramento da MO (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

Embora ocorram em concentrações geralmente diminutas, o estudo dos biomarcadores, nomeadamente a sua distribuição, abundância relativa e até variações na estereoquímica de determinados compostos orgânico moleculares em amostras de óleo, rocha ou sedimentos, associado a outras técnicas analíticas, funcionam como uma espécie de “impressão digital”, fornecendo informações, entre outras, sobre a origem biológica dos compostos orgânicos moleculares, ambiente deposicional, estágio de maturação térmica e de biodegradação (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.* 2005).

A premissa básica do método é de que as condições ambientais são refletidas na qualidade e quantidade de organismos, assim como na composição química da biomassa incorporada nos sedimentos e, conseqüentemente, na distribuição dos marcadores biológicos nas rochas sedimentares e óleos. Desta forma, diferentes fatores ambientais como clima, salinidade, composição química e conteúdo de oxigênio da água, refletir-se-iam sob a forma de diferentes tipos de organismos, representados por um tipo ou conjunto particular de marcadores biológicos com concentrações distintas. Além disso, estes compostos têm desempenhado um papel fundamental na geoquímica de exploração de petróleo, sendo aplicados na caracterização de rochas geradoras, migração e biodegradação de óleos, e em correlações entre óleos e rocha geradora (Mendonça Filho & Menezes, 2001; Peters *et al.*, 2005; Mendonça Filho, 2010; Mendonça Filho *et al.*, 2012).

A identificação e a caracterização dos biomarcadores em sedimentos e óleos requer técnicas sofisticadas de análise, nomeadamente CG-EM sendo possível separar, identificar e caracterizar a variedade de famílias dos biomarcadores através do método de monitorização seletivo de iões (MSI) (ver Capítulo V - Materiais e Métodos).

Diversos grupos de biomarcadores têm sido identificados e caracterizados nas últimas décadas, sendo que as maiores classes de compostos presentes em betumes e petróleos são os hidrocarbonetos³ saturados⁴, os hidrocarbonetos aromáticos e as resinas e

³ Em química, os hidrocarbonetos são compostos químicos constituídos unicamente por átomos de carbono e hidrogénio, unidos tetraedricamente por ligação covalente. Esta descrição simples encobre diferentes características físicas que são uma consequência de uma grande variedade de estruturas químicas e diferentes composições moleculares que podem ser encontrados em organismos. Apesar de serem um dos principais constituintes do petróleo, não são os únicos componentes, e portanto os dois termos não são, estritamente falando, equivalentes.

⁴ Cada átomo de carbono encontra-se ligado a quatro outros átomos, estando assim cada um deles com a sua capacidade de se ligar a outros elementos (valência) saturada.

asfaltenos (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Neste trabalho, serão estudados alguns componentes moleculares de hidrocarbonetos saturados, nomeadamente os biomarcadores acíclicos (*n*-alcanos com destaque para os isoprenóides - pristano e fitano) e cíclicos (grupos dos terpanos e esteranos), cujos átomos de carbono se interligam por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, podendo ou não ocorrerem interligadas (Tabela 1).

Tabela 1 - Grupos e famílias de hidrocarbonetos saturados que são considerados no presente estudo e sua informação genérica (adaptada de Mendonça Filho, 2010 e Peters *et al.*, 2005).

Grupo	Fórmula Geral	Principais famílias de compostos moleculares
Hidrocarbonetos saturados normais (<i>n</i> -alcanos ou <i>n</i> -parafinas) Formados por cadeias lineares numa série homóloga	C_nH_{2n+2}	nC_{15} a nC_{35}
Hidrocarbonetos saturados ramificados (isoalcanos, isoparafinas ou parafinas ramificadas) Formados por cadeias lineares numa estrutura que pode apresentar ramificações	C_nH_{2n+2}	Isoprenóides regulares (Pristano e Fitano)
Hidrocarbonetos saturados cíclicos (cicloalcanos, cicloparafinas ou hidrocarbonetos nafténicos) Formados por cadeias ramificadas numa estrutura cíclica	C_nH_{2n}	Terpanos e Esteranos

4.3.1 - Biomarcadores Acíclicos

4.3.1.1 - *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos saturados acíclicos, cuja cadeia é uma sucessão linear de átomos de carbono, unidos por ligações covalentes simples e sem ramificações (“cadeia normal”), sendo ainda chamados de *n*-parafinas. A série homóloga de *n*-alcanos é constituída por compostos que diferem do seu sucessor pela adição de uma unidade CH_2 , sendo caracterizada pela expressão C_nH_{2n+2} , com “*n*” normalmente variando de 1 a 40. As principais fontes biológicas destes compostos são plantas terrestres e organismos pelágicos e bentónicos, tais como fitoplâncton e bactérias (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

São bastante utilizados devido à sua abundância e facilidade de deteção e identificação. As aplicações dos parâmetros derivados das análises dos fragmentogramas dos *n*-alcanos incluem a origem e tipo da MO, o paleoambiente deposicional associado e a determinação do grau de maturação térmica (Tabela 2).

4.3.1.2 - Isoprenóides

Um subgrupo especial dos alcanos ramificados, também conhecido por isoalcanos ou isoparafinas, e que compreende uma ampla faixa de alcanos ramificados, cuja fórmula geral C_nH_{2n+2} é igual à dos n -alcanos. Poderão apresentar ramificações em um ou mais átomos de carbono, formando várias combinações decorrentes da ligação de unidades de isopreno⁵ e resultando em isoprenóides regulares e isoprenóides irregulares. De acordo com Tissot & Welte (1984), os isoprenóides regulares, com o número de carbono a variar entre 9 e 40, são as formas mais comuns de ocorrer na MO sedimentar, sendo o pristano (Pr) e o fitano (Fi) as mais abundantes.

O pristano e fitano têm sido considerados como produtos da degradação do fitol, que é derivado da quebra da cadeia lateral da clorofila, composto presente em organismos fototróficos. A formação destes compostos moleculares (Figura 13), é efetuada por processos de oxidação (condições oxidantes) e redução (condições anóxicas), respectivamente (Brooks *et al.*, 1969; Peters *et al.*, 2005). Estes componentes são habitualmente utilizados para determinar a condições de deposição da MO, sendo que a razão entre ambos pode indicar flutuações no potencial redox (Eh) durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila (Tabela 2).

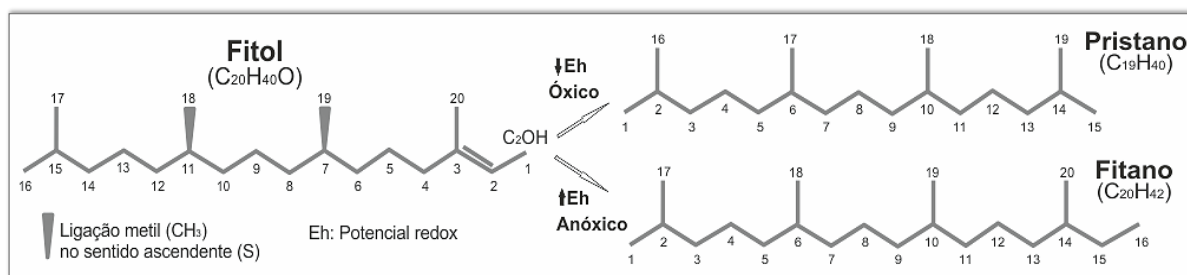


Figura 13 - Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol, representação das suas estruturas químicas e identificação dos seus sistemas de numeração (modificado de Peters *et al.*, 2005).

4.3.2 - Biomarcadores Cíclicos

Os hidrocarbonetos saturados de estrutura cíclica têm fórmula geral C_nH_{2n} e são aqueles que apresentam as extremidades de suas cadeias carbônicas fechadas. Geralmente apresentam cinco ou seis átomos de carbono em cada cadeia cíclica (ou “anel”), podendo apresentar-se com uma cadeia (monocíclica), ou incluir até cinco ou, em casos raros, mais cadeias. O número preciso de átomos de carbono varia consideravelmente como consequência de diferenças na MO, efeitos da diagênese, maturação térmica, e biodegradação (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

São também denominados por cicloalcanos, cicloparafinas ou hidrocarbonetos nafténicos. Os biomarcadores cíclicos mais conhecidos e aplicados são os grupos dos terpanos e esteranos.

⁵ Hidrocarboneto de cadeia aberta com uma ligação covalente dupla (C=C) entre os seus átomos de carbono e cuja unidade estrutural básica de cinco átomos de carbono se encontra na maioria dos biomarcadores.

4.3.2.1 - Terpanos

Os terpanos mais utilizados em estudos geoquímicos podem ser divididos, com base no número de cadeias cíclicas de carbono, em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, respectivamente com três, quatro e cinco anéis de carbono (Figura 14), apresentado nalguns casos centros quirais⁶ e diversos isômeros⁷ (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Estes compostos moleculares podem ser encontrados em muitos óleos e betumes e são extensivamente aplicados em diversos parâmetros indicadores de origem da MO, ambiente deposicional e maturação (Tabela 2).

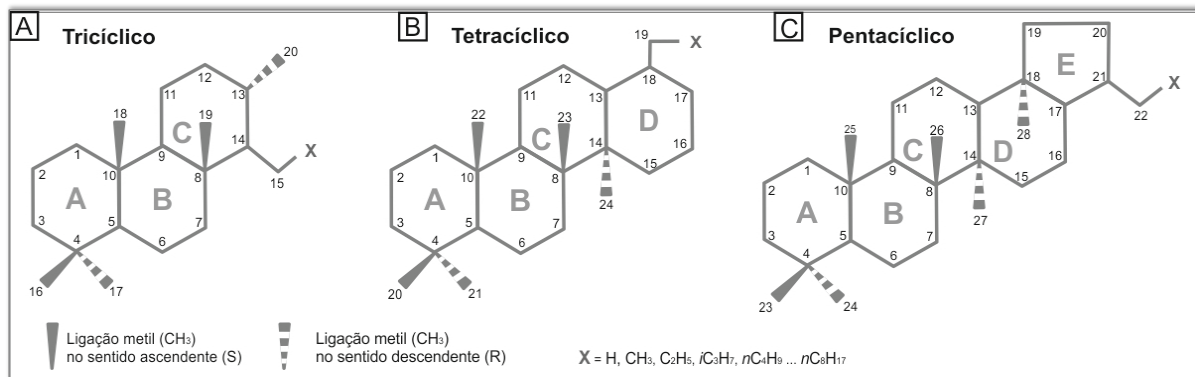


Figura 14 - Representação da estrutura química dos três principais grupos dos terpanos com identificação dos seus anéis e sistema de numeração (modificado de Peters *et al.*, 2005).

▪ Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tricíclicos ocorrem como uma série homóloga e com um número de átomos de carbono variando de 19 até 54, dispostos em três anéis com seis átomos de carbono cada (Figura 14A), sendo que os componentes com menos de 25 átomos são geralmente os mais abundantes (De Grande *et al.*, 1993). Existem evidências de que estes compostos são biogeneticamente derivados de poliprenóis de precursores bacterianos, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes (Ourisson *et al.*, 1979). No entanto, a origem destes compostos pode ainda resultar da diagênese de diferentes precursores biológicos (plantas terrestres ou algas), podendo variar bastante entre extratos de diferentes rochas sedimentares ou diferentes fácies orgânica da mesma rocha (Aquino Neto *et al.*, 1983; Peters *et al.*, 2005).

São compostos amplamente distribuídos em óleos e extratos de rochas sedimentares depositadas em ambientes marinhos e lacustres (Aquino Neto *et al.*, 1983; De Grande *et al.*, 1993) contudo, os compostos com mais de 20 átomos de carbonos estão ausentes em extratos dominados por MO derivada de vegetais terrestres (Ourisson *et al.*, 1979; Philp & Gilbert, 1986; Peters *et al.*, 2005).

⁶ Quiralidade: duas estruturas não sobreponíveis à sua própria imagem no espelho. No caso do carbono, o conceito de centro quiral é associado a um átomo de carbono ligado a quatro substituintes diferentes, dispostos segundo os vértices de um tetraedro.

⁷ Os isômeros (ou estereoisômeros) são compostos que apresentam a mesma fórmula de estrutura mas diferem na fórmula estereoquímica, ou seja, os átomos assumem diferentes posições relativas no espaço.

A abundância relativa entre terpanos tricíclicos com distintos números de átomos de carbono e as razões entre estes compostos e os terpanos tetracíclicos e pentacíclicos, nomeadamente hopanos, é bastante utilizada em estudos sobre origem da MO e ambientes deposicionais associados, podendo ainda ser considerados com um parâmetro auxiliar na avaliação da maturação de extratos de rocha e óleos (Tabela 2).

▪ Terpanos Tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos (Figura 14B) constituem uma série mais restrita em relação aos tricíclicos, detendo como constituintes mais comuns aqueles correspondentes à faixa de 24 a 27 átomos de carbono, embora existam evidências de extensão até 35 átomos (Aquino Neto *et al.*, 1983). A presença destes compostos tem sido detetada em amostras de óleos e rochas provenientes de uma variedade de ambientes deposicionais (Aquino Neto *et al.*, 1983; Philp & Gilbert, 1986; Mello *et al.*, 1988).

São considerados como produtos da degradação termocatalítica ou microbiana de precursores dos terpanos pentacíclicos, particularmente hopanos, com a abertura do anel E (Trendel *et al.*, 1982), sendo denominados por Des-E-hopano. No entanto, segundo Waples & Machihara (1991), ainda não é claro se existe uma única origem para o tetracíclico C₂₄ (Tetr₂₄), o componente mais abundante, que também ocorre associado a algas ou a MO terrestre e dificultando a sua interpretação.

A razão entre terpanos tetracíclicos e outros componentes do grupo dos terpanos pode ser utilizada como indicador auxiliar na análise de origem da MO e ambientes deposicionais associados (Tabela 2).

▪ Terpanos Pentacíclicos

Constituem a classe de biomarcadores mais analisada e utilizada entre os biomarcadores cíclicos. Os compostos pentacíclicos podem ser classificados em dois grandes grupos: hopanóides e não-hopanóides (Waples & Machiara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

Os hopanóides, geralmente contendo de 27 a 35 átomos de carbono numa estrutura composta por quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros (Figura 14C), constituem o grupo mais abundante entre os biomarcadores cíclicos.

Este grupo de compostos inclui duas configurações principais, os 17 α (H),21 β (H)⁸ hopanos (abreviadamente 17 α (H)-hopanos ou simplesmente hopanos) e os 17 β (H),21 α (H) hopanos (também conhecidos como moretanos) (Waples & Machihara, 1991). A sua cadeia lateral pode ter até oito carbonos, originando os hopanos (H₃₀), os norhopanos (H₂₇ a H₂₉) e os hopanos estendidos, ou homohopanos, representados pelos compostos de 31 a 35 átomos de carbono (H₃₁ a H₃₅) (Waples & Machiara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

⁸ A denotação α (H) e β (H) indica se os átomos de hidrogénio se encontram abaixo ou acima do plano dos anéis, respectivamente.

Inicialmente acreditava-se que os hopanóides eram derivados de reações de redução e desidratação (durante a diagénese) do bacteriohopanotetrol, presente nas membranas celulares das bactérias aeróbicas (e.g. metanotróficas, heterotróficas e cianobactérias) (Ourisson *et al.*, 1979). No entanto, a elevada abundância em amostras depositadas em condições com acentuada ausência de oxigénio sugere que tais componentes poderão derivar de um precursor ou precursores de bactérias anaeróbicas (Sinninghe Damsté *et al.*, 2004) e bactérias sulfato-redutoras (Blumenberg *et al.*, 2006). Este facto permite considerar estes marcadores biológicos (quando presentes em alta abundância) como evidência independente para a presença de condições deficientes em oxigénio na coluna de água durante a deposição dos sedimentos.

O efeito diagenético na série homóloga dos hopanos (homohopanos ou hopanos estendidos) pode ser observado pelas alterações na sua estereoquímica, assim como uma transformação no arranjo espacial dos grupos de átomos em redor do átomo de carbono C-22 (22R para 22S). Como essas alterações geralmente são observadas com o aumento do efeito térmico, estes compostos são utilizados como parâmetro indicador de maturação térmica em extratos de rocha e petróleo (Tabela 2).

Os não-hopanóides, por sua vez, englobam compostos provenientes de protozoários (gamacerano) e angiospérmicas (oleananos). Quando presente em alta abundância, o gamacerano reflete ambientes de deposição hipersalinos marinhos e não marinhos, podendo indicar estratificação da coluna de água (e.g. ten Haven *et al.*, 1987). O oleanano, e os componentes relacionados são usados como indicadores de contribuição de vegetais terrestres (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

4.3.2.2 - Esteranos

Os esteranos estão presentes em pequenas quantidades nos extratos orgânicos de sedimentos e óleos. São produtos da alteração diagenética dos esteróis, compostos lipídicos presentes na maioria dos vegetais terrestres superiores e algas, mas ausentes ou raramente encontrados em organismos procariontes (e.g. bactérias) (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Compreendem diversos subgrupos, com destaque para os esteranos regulares e os esteranos rearranjados ou diasteranos.

Os mais comuns são os esteranos regulares, que possuem entre 27 e 29 átomos de carbono, mas podem ocorrer na faixa de 18 a 31 átomos de carbono. Durante a diagénese, os esteróis dão origem a estes três esteranos regulares diferentes, Colestano (C₂₇), Ergostano (C₂₈) e Sitostano (C₂₉), os quais podem ser chamados de homólogos ou membros de uma série homóloga, pois diferem entre si somente pela adição de unidades de metileno (CH₂) na molécula (Figura 15). A sua estrutura é composta por três anéis de seis membros e um anel de cinco membros e são denominados de “regulares” por apresentarem um “esqueleto” de carbono igual ao do seu precursor biológico (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

A importância destes biomarcadores está relacionada principalmente com a sua abundância e não nos seus padrões de distribuição. Por isso são utilizadas as concentrações absolutas e relativas dos esteranos para definição de origem da MO e ambientes deposicionais (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Os esteranos são ainda utilizados para estudos de maturação térmica em betumes e óleos. A existência de centros quirais em suas estruturas confere a estes compostos a potencialidade para formação de derivados com diferentes estereoquímicas, cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como parâmetros indicativos do grau de evolução térmica (Tabela 2).

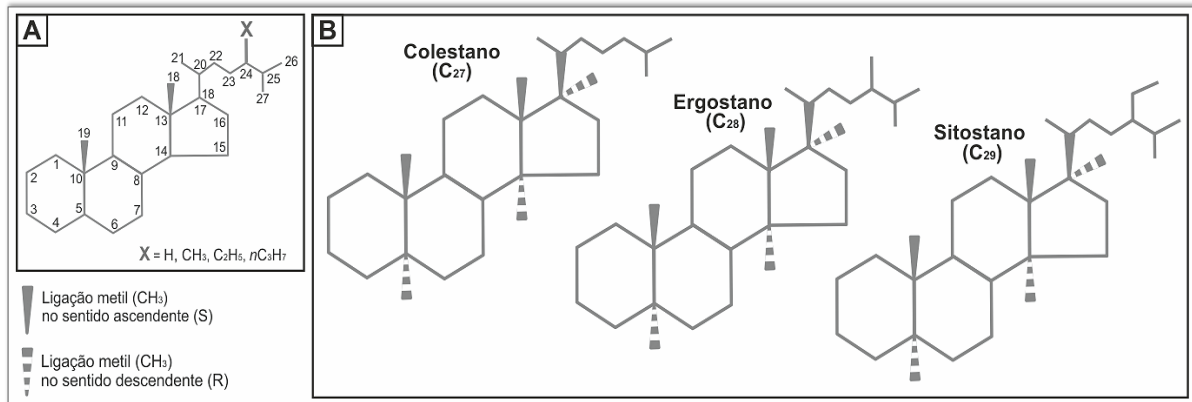


Figura 15 - **A**: Esquema da estrutura química dos esteranos e seu sistema de numeração; **B**: Estrutura do Colestano (C₂₇), Ergostano (C₂₈) e Sitostano (C₂₉) (adaptado de Waples & Machihara, 1991).

Os diasteranos, ou esteranos rearranjados, são produtos de um rearranjo molecular de esteranos regulares promovido pela catálise ácida da matriz mineral (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Assim, os diasteranos podem ser aplicados como biomarcadores indicativos de ambientes deposicionais onde existam minerais de argila (Tabela 2).

4.4 - Parâmetros Geoquímicos Moleculares

A semelhança entre os biomarcadores e suas moléculas precursoras (sintetizadas pelos organismos vivos), e a relação entre os diversos biomarcadores fornecem valiosas informações que podem ser aplicadas em diversas áreas de estudos, como a biologia, geologia ou ambiente. No entanto, as informações separadas não são absolutamente confiáveis, necessitando o maior número de relações possíveis para se obter uma boa interpretação (Peters *et al.*, 2005; Mendonça Filho, 2010; Mendonça Filho *et al.*, 2012).

Além da inspeção visual dos fragmentogramas, uma das formas mais usadas para analisar os dados de biomarcadores consiste na realização de índices e razões de biomarcadores, usando as áreas (ou alturas) de picos específicos nos fragmentogramas. Nos últimos anos, diversas razões têm sido usadas como indicadores das condições paleoambientais, na interpretação da origem da MO, grau de evolução térmica e de alteração de rochas e óleos, identificação de óleos (*fingerprint*) e relação rocha-óleo, entre outras possibilidades (ver revisão em Peters *et al.*, 2005 e referências aí contidas).

As razões e índices de biomarcadores calculados a partir dos fragmentogramas e utilizadas neste estudo são apresentados com mais detalhe no Anexo B - Guia de Interpretação de Biomarcadores. Este guia foi compilado e concretizado com a pretensão de auxiliar o autor na interpretação dos resultados obtidos e disponibilizado para que possa tornar a leitura deste trabalho mais simples. Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das inferências possíveis de serem obtidas através da análise de parâmetros de biomarcadores presentes na fração saturada do betume e utilizados neste estudo.

4.4.1 - Indicadores de Origem e Ambiente Depositional

A definição da origem biológica da MO e a caracterização de ambientes deposicionais usando parâmetros de biomarcadores tem sido bastante aplicada nos últimos anos. A sua utilização evoluiu da possibilidade de associação da origem de certos hidrocarbonetos com moléculas funcionais de organismos biológicos específicos, que se desenvolvem somente em condições particulares ao ambiente deposicional prevalecente durante o processo de deposição da MO sedimentar (Peters *et al.*, 2005).

A consideração de várias propriedades, tais como o padrão de distribuição, presença ou ausência de componentes marcadores específicos, e a concentração absoluta de alguns biomarcadores pode fornecer critérios para a determinação da origem do material orgânico e ambiente deposicional (Mendonça Filho & Menezes, 2001; Mendonça Filho, 2010). Nos estudos sobre a origem da MO procura-se distinguir, basicamente, se é procedente de organismos terrestres, marinhos ou lacustres. Os principais fatores relacionados com o ambiente deposicional que podem ser inferidos da composição molecular de sedimentos ou óleos incluem o conteúdo de oxigênio dissolvido, estratificação da coluna de água e a litologia da rocha geradora (e.g. Didyk *et al.*, 1978; Philp & Gilbert, 1986; ten Haven *et al.*, 1987; Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005 e referências contidas).

A qualidade de informação fornecida pelos fósseis geoquímicos em termos de ambiente deposicional depende de três fatores: i) estado de conservação, o qual pode ou não permitir relacioná-lo com a sua molécula bioquímica precursora; ii) a distribuição deste precursor bioquímico (molécula ancestral) no presente reino animal ou vegetal; iii) a suposição de que a distribuição era comparável nos organismos antigos (Mendonça Filho & Menezes, 2001). Cabe lembrar no entanto, o cuidado que se deve ter quando se utilizam distribuições de biomarcadores na análise de betume extraído de antigos sedimentos para determinar as contribuições dos diferentes grupos de organismos e os ambientes em que provavelmente se depositaram. Os componentes moleculares presentes nos sedimentos representam apenas uma pequena fração variável da biomassa original dos organismos contribuidores e as fácies orgânica e a distribuição dos biomarcadores podem mudar tanto vertical quanto lateralmente (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Além disso, a distribuição de hidrocarbonetos biomarcadores pode ser distorcida por sulfuração preferencial (sulfeto de hidrogênio ou polissulfetos) de alguns dos lípidos funcionais precursores durante a fase inicial da diagênese (Killops & Killops,

2005). Outro fator importante é a influência da maturidade sobre a quantidade relativa de componentes específicos e conseqüentemente nos parâmetros moleculares.

4.4.2 - Indicadores de Maturação Térmica

Com o processo de subsidência e o conseqüente aumento de temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais e degradação diferenciada, refletindo a evolução térmica dos sedimentos. Na fase final da diagênese, a MO nos sedimentos biogênicos ou foi degradada e reciclada por micro-organismos, ou foi em grande parte convertida em material polimérico insolúvel (querogénio ou lignite) (Tissot & Welte, 1984; Horsfield & Rullkötter, 1994; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Os parâmetros de biomarcadores indicadores de maturidade fazem uso dos diversos processos físico-químicos que ocorrem durante este processo evolutivo, nomeadamente a quebra de moléculas (*cracking*), alterações no arranjo tridimensional dos átomos (isomerização) e a formação de anéis aromáticos devido à remoção de hidrogénio (aromatização) (Tissot & Welte, 1984; Waples & Machihara, 1991; Mendonça Filho & Menezes, 2001; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005; Mendonça Filho *et al.*, 2012). A monitorização destas alterações estruturais e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer o grau de maturação da MO contida nas rochas, sedimentos e óleos. A maioria dos parâmetros de maturação utilizados neste estudo é baseada nas abundâncias relativas de dois estereoisómeros e envolvem um aumento relativo do isómero mais estável termicamente (geológico) comparado com o isómero que apresenta a estereoquímica original (biológico) (Tabela 2).

No entanto, várias considerações devem ser avaliadas quando se utilizam biomarcadores com o objetivo de averiguar o grau de maturação térmica das rochas: (i) a exata relação entre os parâmetros de biomarcadores e o grau de maturação da rocha geradora é derivada do gradiente geotérmico, litologia da rocha e tipo de MO (tipo de querogénio) e, como resultado, a maturação exata associada a um determinado valor de um parâmetro de biomarcadores pode variar de bacia para bacia; (ii) a relação entre um parâmetro indicador de maturidade e a maturação da rocha não é, geralmente, linear; (iii) com o incremento de maturação muitos indicadores de maturação dos biomarcadores atingem um valor terminal, ou seja, um determinado parâmetro só é aplicável num determinado intervalo de maturação; (iv) a concentração de biomarcadores diminui, até ao seu completo desaparecimento, com o aumento de maturação e (v) no caso da análise de óleos, processos secundários como a biodegradação também afetam os resultados (Moldowan *et al.*, 1986; Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Estas condicionantes ressaltam a importância de se utilizar o máximo de parâmetros de biomarcadores e suas relações quanto for possível, assim como, procurar a sua integração com informações adicionais sobre a área de estudo, possibilitando uma interpretação mais real (Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Tabela 2 - Sumário dos parâmetros moleculares estudados com indicação do tipo de informações e interpretações fornecidas, efeitos da maturação térmica e principais referências bibliográficas.

	Parâmetro	Informação	Interpretação	Maturação térmica	Referências
n-alcenos e isoprenóides	<i>n</i> C15, <i>n</i> C17, <i>n</i> C19	Origem da MO	MO marinha - Algas e bactérias	Aumento relativa da proporção	Tissot & Welte, 1984; Peters <i>et al.</i> , 2005
	<i>n</i> C27, <i>n</i> C29, <i>n</i> C31	Origem da MO	MO continental - Plantas terrestres (ceras folhas)	Diminuição relativa da proporção	Tissot & Welte, 1984; Peters <i>et al.</i> , 2005
	CPI	Origem da MO e Maturação	Terrestre - CPI > 1; Marinho carbonático e/ou hipersalino - CPI < 1	Imatura CPI ≈ 1 ou CPI << 1	Peters <i>et al.</i> , 2005
	TAR	Origem da MO	Valores mais altos - aumento das fontes terrígenas	Diminuição	Peters <i>et al.</i> , 2005
	<i>n</i> C31/ <i>n</i> C19	Origem da MO	Marinho - <i>n</i> -C31/ <i>n</i> -C19 < 0,4	Diminuição	Moldowan <i>et al.</i> , 1985
	Pr/Fi	Potencial redox	Ambiente anóxico, geralmente hipersalino ou carbonático - Pr/Fi < 1 Ambiente óxico - Pr/Fi > 1	Diminuição (aumento relativo da proporção do Pr)	Didyk <i>et al.</i> , 1978; ten Haven <i>et al.</i> , 1987; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Pr/ <i>n</i> C17	Origem da MO, Potencial redox e Maturação	Condições de turfeira - Pr/ <i>n</i> -C17 > 1 Alternância entre pantânos e água exposta - Pr/ <i>n</i> -C17 < 1 (Pr/ <i>n</i> -C17 < 0,5 - marinho)	Diminuição (aumento relativo da proporção de <i>n</i> -alcenos)	Shanmugam, 1985; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Fi/ <i>n</i> C18		Carbonatos - Fi/ <i>n</i> -C18 ≥ 0,3 Argilas - Fi/ <i>n</i> -C18 < 0,3		
Terpanos e Esteranos	Tr(19+20)/Tr23	Origem da MO	Fonte terrestre (plantas superiores) e deposição proximal - razões elevadas	Sem alterações	Zumberge, 1987; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Tr24/Tr23	Origem da MO	Carbonatos - Razões baixas Tr24/Tr23	Sem alterações	Zumberge, 1987; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Tric/Hop (Tr/H30)	Origem da MO	Lacustre salino ou marinho carbonático - Tr/H30 > 1; Razões baixas - contribuição terrestre	Aumento (maior estabilidade relativa dos tricíclicos)	Aquino Neto <i>et al.</i> , 1983; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Tetra/Tric (Tetr24/Tr23)	Origem da MO	Ambiente deposicional carbonático ou evaporíticos com aporte de material de fonte terrestre - Razões elevadas	Diminuição (maior estabilidade relativa dos tricíclicos)	Philp & Gilbert, 1986; Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Tetra/Hop (Tetr24/H30)	Origem da MO	Contribuição terrestre/microbialmente retrabalhada -Razões baixas	Aumento	Peters <i>et al.</i> , 2005
	H31R/H30	Origem da MO	Ambiente marinho - >0,25 Ambiente lacustre - <0,25	Sem alterações	Peters <i>et al.</i> , 2005
	TNH/H30	Origem da MO, Potencial redox	Origem bacteriana e ambiente anóxico - Razões elevadas	Diminuição - TNH poderá desaparecer	Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	H29/H30	Litologia e Potencial redox	Ambiente argiloso/clástico com níveis de oxigênio livre muito baixos - H29/H30 > 1	Aumento	Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Proporção relativa de esteranos (%)	Origem da MO	C27 - Marinho aberto (Algas vermelhas) C28 - Lacustre (Algas verdes e diatomáceas) C29 - Continental (Plantas terrestres)	Sem alterações	Huang & Meinschein, 1979; Peters <i>et al.</i> , 2005
	C27/C29	Origem da MO	MO de algas marinhas - C27/C29 > 1 MO de plantas terrestres - C27/C29 < 1	Sem alterações	Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Diast/Est	Litologia e Potencial redox	Ambiente anóxico e rochas pobres em argilas (carbonatos) - Dia/Est <0,3	Aumento	Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	Hop/Est H30/(C27 (S+R))	Origem da MO	MO marinha - Hop/Est ≤ 4; MO terrestre e/ou retrabalhada por microbactérias- Hop/Est ≥ 7	Diminuição (maior estabilidade dos esteranos)	Mello <i>et al.</i> , 1988; Peters <i>et al.</i> , 2005
	M30/H30	Maturação	Imatura ≈ 0,8 a 0,15 Matura 0,05 < M30/H30 < 0,15		Seifert & Moldowan, 1980; Peters <i>et al.</i> , 2005
	H32 S/(S+R)	Maturação	Razões na faixa entre 0,57 e 0,62 - fase principal de geração de óleo foi atingida ou ultrapassada		Seifert & Moldowan, 1986; Peters <i>et al.</i> , 2005
	C29 S/(S+R)	Maturação	Razões na faixa entre 0,52 e 0,55 - fase principal de geração de óleo foi atingida ou ultrapassada		Seifert & Moldowan, 1986; Peters <i>et al.</i> , 2005
C27 αββ/(αββ+ααα)	Maturação	Razões na faixa entre 0,67 e 0,71 - fase principal de geração de óleo foi atingida ou ultrapassada		Seifert & Moldowan, 1986; Peters <i>et al.</i> , 2005	



CAPÍTULO V

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados as diferentes técnicas analíticas aplicadas. Não constitui um objetivo descrever em detalhe cada um dos procedimentos analíticos e equipamentos utilizados, mas apenas deixar registado como os dados foram obtidos.

A metodologia de trabalho consistiu numa interação entre trabalho de gabinete, campo e laboratório. Após definição em gabinete do objeto e área de estudo procedeu-se ao trabalho de campo, que consistiu numa análise sumária das unidades sedimentares e recolha e localização das amostras em perfil litostratigráfico. Todo o trabalho laboratorial de geoquímica orgânica foi efetuado no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânicas (LAFO) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e os procedimentos apresentados são os constantes dos manuais de procedimentos técnicos deste laboratório. Com a conclusão do trabalho laboratorial foi efetuado a análise e tratamento estatístico dos dados e consequente interpretação dos dados.

5.1 - Amostragem

Para este estudo foram recolhidas 30 amostras margo-calcárias no local conhecido como Praia do Abalo, localizado na Península de Peniche (Figura1). Todas as amostras enquadram-se estratigraficamente na Fm. de Cabo Carvoeiro, sendo que 11 pertencem ao mb. CC1 e as restantes 19 amostras situam-se no mb. CC2. A localização exata de cada amostra ao longo do perfil geológico é apresentada na Figura 4 e reflete a preocupação de uma distribuição abrangente aos dois membros geológicos anteriormente referidos. O processo de amostragem contou com todo o conhecimento estratigráfico e sedimentológico existente sobre o Toarciano inferior de Peniche, anteriormente referido e descrito. No Anexo A - Descrição Sumária das Amostras, encontra-se a identificação e caracterização sumária das amostras.

5.2 - Procedimentos Analíticos

O procedimento laboratorial incidiu em técnicas de geoquímica orgânica, nomeadamente na determinação do COT, do enxofre total (ST) e do resíduo insolúvel (RI), identificação e estudo de diferentes componentes moleculares (biomarcadores) de hidrocarbonetos saturados.

De uma forma sucinta, a análise dos componentes orgânicos envolve múltiplos passos, compreendendo: (i) quantificação do COT, ST e RI; (ii) extração ou isolamento das frações orgânicas de interesse; (iii) separação da fração orgânica nos seus diferentes componentes através de cromatografia líquida; (iv) detecção, identificação e quantificação pelo método de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e (v) análise dos dados e interpretação. Os procedimentos envolvidos na preparação e análise das amostras estão representados no fluxograma apresentado na Figura 16.

As amostras, antes de analisadas, foram fragmentadas de modo a obter dimensões de aproximadamente 2 mm e foram colocadas numa estufa à temperatura de 50 °C durante dois dias para retirar toda a humidade.

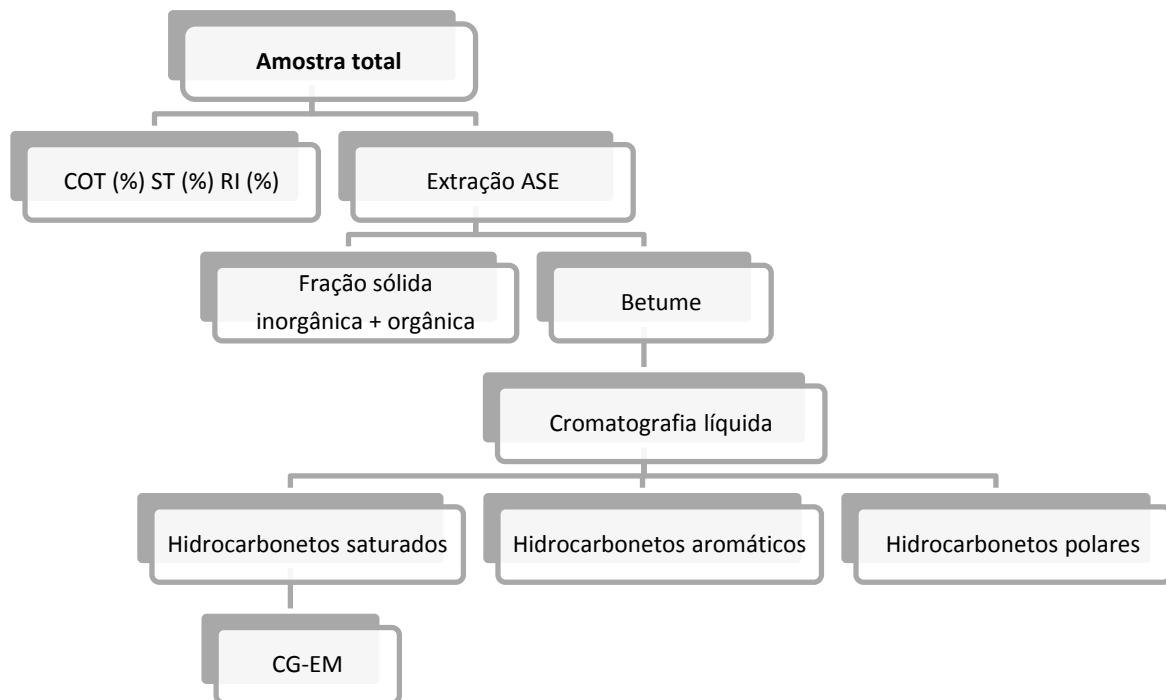


Figura 16 - Fluxograma dos processos analíticos envolvidos na preparação e análise das amostras. ASE: *Accelerated Solvent Extraction* - extrator de solvente acelerado; CG-EM: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

5.2.1 - Determinação do Carbono Orgânico Total e Enxofre Total

O teor em COT corresponde à quantidade de carbono orgânico contido nas rochas sedimentares, considerando tanto a MO insolúvel (querogénio) quanto a solúvel (betume), sendo esta última, aproximadamente 0,1% a 0,2% do conteúdo total de COT (Tissot & Welte, 1984).

A avaliação do conteúdo em carbono é uma das primeiras técnicas utilizadas na quantificação da riqueza orgânica das amostras, providenciando uma escala semiquantitativa do potencial de geração de hidrocarbonetos e indicando a quantidade, mas não a qualidade, da MO. Nos casos com valores suficientes de conteúdo orgânico as amostras devem ser sujeitas a testes adicionais para avaliação da qualidade e maturação da MO.

Este indicador é controlado por um conjunto de fatores: i) fornecimento de MO, ii) preservação da MO, e iii) a diluição da MO pela material mineral (Tyson, 1995).

O procedimento inicia-se com a pulverização em almofariz de ágata de aproximadamente 0,5 g de amostra de sedimento, sendo posteriormente pesados cerca de 0,26 g num porta-amostra de porcelana filtrante e de massa conhecida. Para eliminação da fração carbonatada foi adicionado ácido clorídrico (HCl) a 50% até cobrir completamente a amostra. Após 24 horas procedeu-se à lavagem com água destilada (100°C) para eliminação dos cloretos, durante uma hora, e neutralização com água destilada à temperatura ambiente. Descartou-se o excesso de água e secou-se em estufa a 65°C durante aproximadamente três horas. Foi então registado a massa de cada porta-amostra.

Para quantificação do COT e ST foi utilizado um analisador LECO® SC-144DR (Figura 17). O analisador SC-144DR é um instrumento de quantificação simultânea de carbono e enxofre e que possui um forno em atmosfera de oxigénio puro onde as amostras são colocadas e sujeitas a uma temperatura de 1350°C, levando à combustão total dos elementos por um processo de oxidação. Este equipamento possui um detetor de infravermelhos, que varre a amostra e determina a quantidade dos gases de dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de enxofre (SO₂) formados. O sinal analógico é convertido em digital e o teor de carbono total e enxofre total é calculado e registado pelo sistema informático. O resultado é expresso em percentagem de massa relativamente à massa total da amostra original (%) ou em partes por milhão (ppm).



Figura 17 - Analisador LECO® SC-144DR (LAFO/UFRJ).

5.2.2 - Determinação do Resíduo Insolúvel

O RI corresponde à fração da amostra não eliminada pelo tratamento do ácido, pressupondo-se que ocorreu eliminação total dos carbonatos existentes, havendo apenas carbono orgânico no resíduo restante. Este parâmetro foi determinado para a totalidade das amostras pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ RI} = \frac{\text{MI}}{\text{MA}} \times 100$$

Onde:

MI = Massa do insolúvel (massa da amostra descarbonatada);

MA = Massa da amostra (massa inicial).

O RI é utilizado para discriminar o tipo de rocha, sendo que valores acima de 65% indicam fácies siliciclásticas, enquanto valores inferiores a 35% caracterizam fácies carbonatadas. Os valores intermediários corresponderão a margas ($35 < \% \text{ RI} < 65$).

5.2.3 - Extração por Solventes Orgânicos

A fração orgânica solúvel (betume) foi separada do resto do sedimento (matéria mineral e fração orgânica insolúvel) com o recurso a um extrator de solvente acelerado do tipo Dionex[®] ASE 350 e diclorometano como solvente orgânico (Figura 18A).

Esta nova técnica automática de extração apresenta consideráveis vantagens relativamente aos métodos tradicionais, nomeadamente o baixo consumo de solventes e a significativa redução do tempo de extração. O equipamento contém várias células de extração em aço que permitem realizar extrações até 24 amostras de forma sequencial. Estas células encontram-se conectadas a um sistema de aquecimento e de bombeio controlados eletronicamente, que garante a conservação das condições de temperatura e pressão pré-definidas.

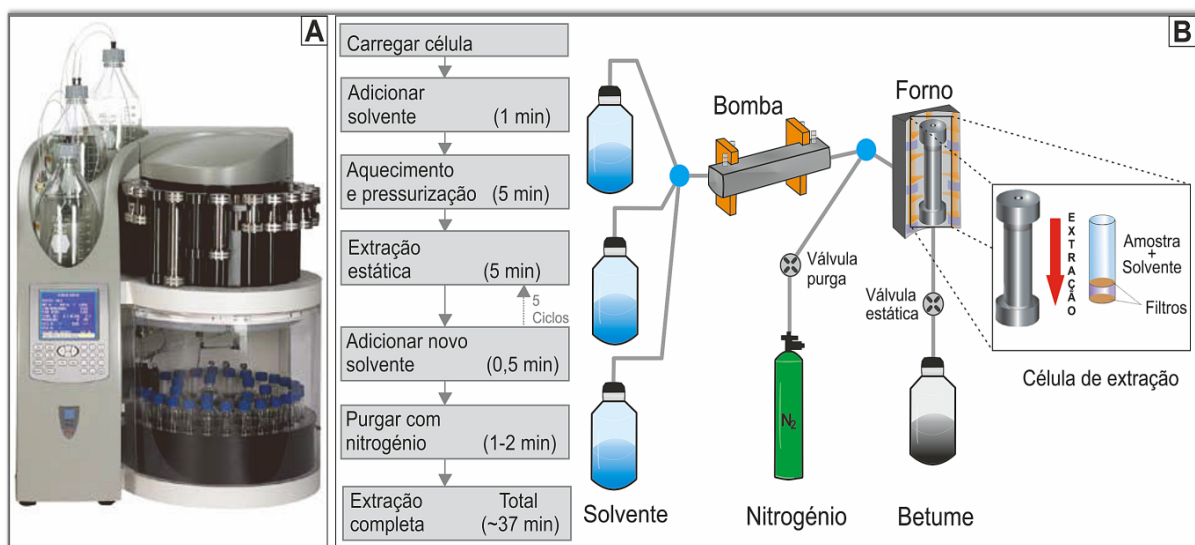


Figura 18 - **A**: Extrator de solvente acelerado Dionex[®] ASE 350 (LAFO/UFRJ); **B**: Esquema de funcionamento da extração por solvente acelerado com indicação da duração de cada etapa (adaptado de Dorich *et al.*, 2008).

As etapas de extração iniciam-se com a colocação da amostra, previamente pesada, na célula de extração que contém papel de filtro na base. Após o carregamento da célula no sistema é adicionado diclorometano ultrapuro (CH_2Cl_2) e a célula é aquecida a

60°C e pressurizada. O controlo da pressão é feito automaticamente, iniciando-se com 700 psi e um incremento gradativo até 1700 psi. A extração procedeu-se em modo estático (sem fluxo de solvente através da célula), num total de cinco ciclos (ciclos de 5 minutos). O extrato é então transferido para o tubo de recuperação, que contém um pedaço de cobre ativado para retenção do enxofre, e a célula é lavada com um pequeno volume de solvente. O sistema é purgado com um caudal de gás pressurizado (nitrogénio) e recoloca-se a célula no carrossel (Figura 18B).

Terminada a extração, os tubos de recuperação são colocados no evaporador rotativo que permite a separação solvente/extrato. Uma pequena porção de betume fica colada na base dos tubos de recuperação e deve ser diluída com diclorometano e transferida com o auxílio de uma pipeta para frascos previamente pesados. O extrato orgânico foi seco à temperatura ambiente.

A quantidade de extrato obtido (MOE - Matéria Orgânica Extraída) corresponde à parte solúvel da MO da amostra (betume), tendo sido pesada e calculada em relação à massa inicial da amostra utilizada na extração.

5.2.4 - Cromatografia Líquida

O betume (MO solúvel em solventes orgânicos) que é extraído de um sedimento é constituído por uma mistura composta por hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e moléculas policíclicas de elevada massa molecular com átomos de nitrogénio, enxofre e oxigénio na sua estrutura - compostos polares (NSO), em ppm ou em miligramas de extrato por grama de carbono orgânico (mg/g.C.org.).

Para a realização do seu fracionamento foi aplicada a técnica de cromatografia líquida (ou cromatografia em coluna), que é fundamentada na separação em diferentes frações de acordo com a sua polaridade (Degani *et al.*, 1998).

Na cromatografia líquida as substâncias são separadas por partição entre um líquido móvel e uma fase estacionária “sólida”, finamente dividida (Figura 19A). Os componentes de uma mistura a ser analisada distribuem-se entre as duas fases, de acordo com a afinidade que têm pelas mesmas (Mendonça Filho *et al.*, 2012).

A cromatografia líquida foi efetuada sob pressão atmosférica, numa coluna de vidro (dimensões de 13 cm x 0,5 cm), parcialmente obstruída por algodão na secção inferior. Foi adicionada uma mistura com 3 g de sílica e \pm 20 ml de *n*-hexano (95%) e aguardou-se pela deposição da sílica e eluição do solvente - fase estacionária. De seguida introduziu-se o extrato, previamente pesado, com o auxílio de algumas gotas de *n*-hexano.

A separação é efetuada através da eluição sucessiva de solventes com incremento de polaridade, começando com 6 ml de *n*-hexano para retirada dos hidrocarbonetos saturados, seguido de 10 ml de solução *n*-hexano (8 ml) + diclorometano (2 ml) para os hidrocarbonetos aromáticos e 10 ml de solução metanol (5 ml) + diclorometano (5 ml) para os compostos polares (Figura 19B). Cada fração é recuperada num copo de vidro

(30 ml) e é registado a massa de cada copo. Apenas para o caso da fração dos hidrocarbonetos saturados se procede ao passo seguinte - análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrómetro de massas. As restantes duas frações recuperadas foram identificadas e arquivadas.

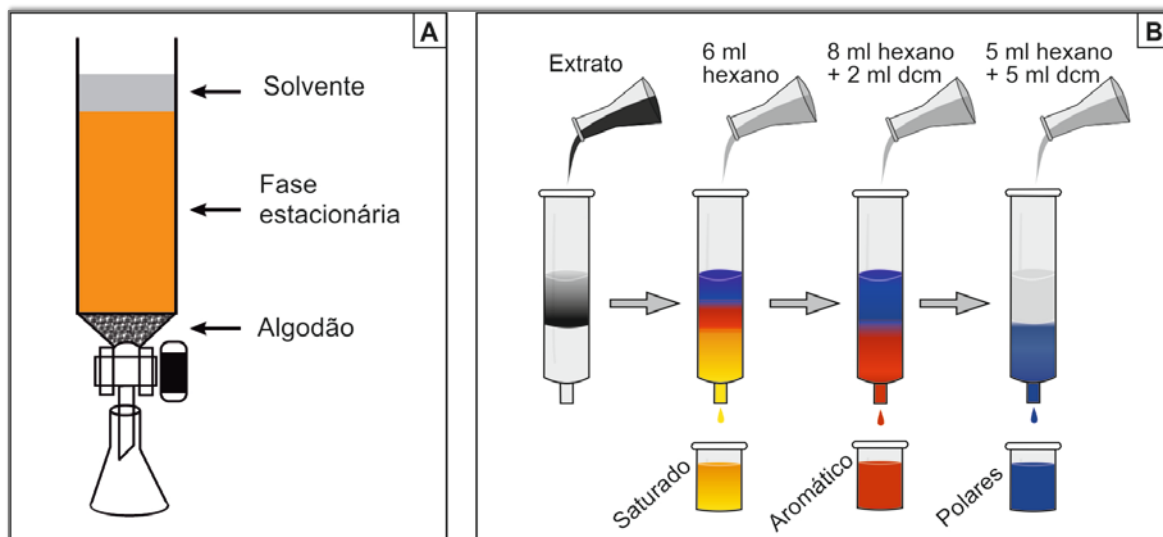


Figura 19 - Esquemas da separação das frações na coluna. **A:** configuração da coluna (Degani *et al.*, 1998); **B:** eluição sucessiva através de solventes com incremento de polaridade (modificado de Arsenault & McDonald, 2014); dcm = diclorometano.

Para cada amostra deve ser determinada a percentagem relativa de cada uma das frações: hidrocarbonetos saturados (SAT), hidrocarbonetos aromáticos (ARO) e compostos NSO, através do cálculo de massa (m):

$$\text{SAT \%} = [m\text{SAT} / (m\text{SAT} + m\text{ARO} + m\text{NSO})]$$

$$\text{ARO \%} = [m\text{ARO} / (m\text{SAT} + m\text{ARO} + m\text{POL})]$$

$$\text{NSO \%} = [m\text{NSO} / (m\text{SAT} + m\text{ARO} + m\text{NSO})]$$

5.2.5 - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Para este estudo apenas a fração dos hidrocarbonetos saturados de cada amostra foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) com o objetivo de estudar os distintos componentes moleculares (Figura 20). A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um solvente estacionário. Os espectros de massas são utilizados na identificação dos compostos orgânicos porque estes possuem fragmentações típicas, rompendo-se em suas ligações químicas mais fracas.

Uma mistura de uma solução diluída que contém a amostra é injetada por seringa através do portal aquecido do cromatógrafo, onde é vaporizada e arrastada por um fluxo de gás inerte para a coluna capilar. A superfície interior da coluna está revestida por uma

membrana que inclui a fase estacionária (líquido de alto ponto de ebulição e muito viscoso, que regularmente é um polímero apolar à base de silicone), possibilitando a separação dos diversos componentes químicos (Mendonça Filho *et al.*, 2012). A velocidade com que as moléculas da mistura são conduzidas pelo gás através da coluna, é dependente dos seus pontos de ebulição e do seu grau de afinidade pela fase estacionária.

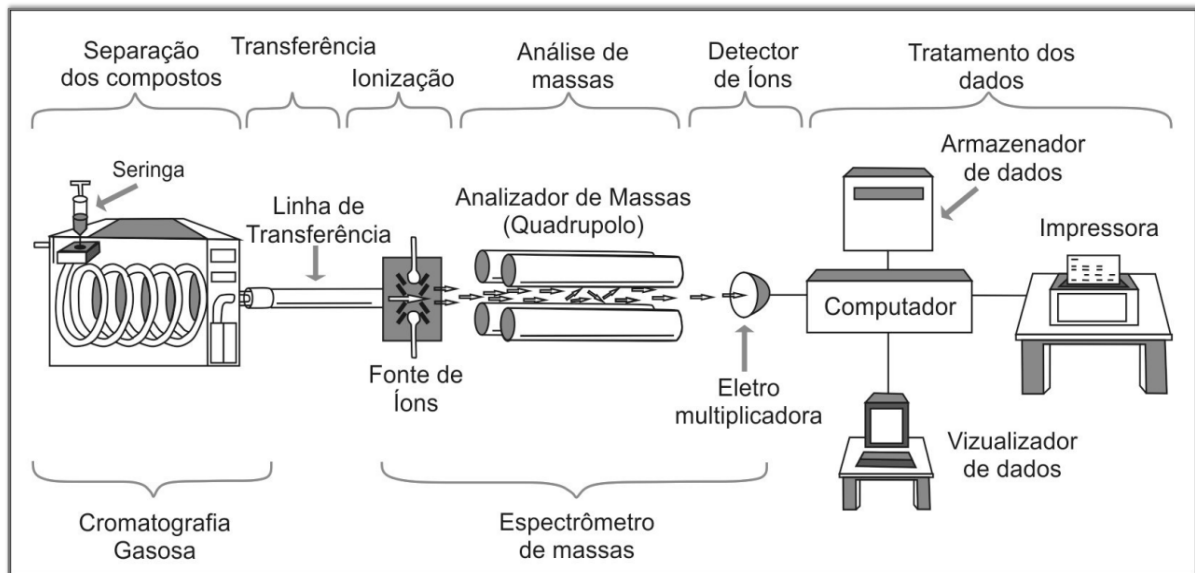


Figura 20 - Funcionamento típico de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (modificado de Peters *et al.*, 2005).

O acoplamento de um detector seletivo de massas ao cromatógrafo gasoso permite obter informações sobre a estrutura de cada composto que é eluído na cromatografia gasosa (Mendonça Filho & Menezes, 2001). Esta técnica baseia-se na ionização das moléculas por impacto de elétrons, passando os fragmentos iônicos formados para o analisador de massas (quadrupolar) onde são monitorizados de acordo com a sua relação massa/carga (m/z) (Mendonça Filho & Menezes, 2001; Mendonça Filho *et al.*, 2012). O detector regista o sinal dos componentes moleculares e desta forma obtém-se o espectro de massas de cada composto, que em conjunto com o tempo de retenção da cromatografia gasosa, resultam em perfis de distribuição - fragmentogramas de massa - onde são visualizados os picos representativos de cada composto.

As análises foram realizadas no modo monitorização seletiva de iões (MSI), selecionando-se o ião m/z 85 para a análise de *n*-alcanos, o ião m/z 191 para a análise de terpanos e os iões m/z 217 e 218 para a análise de esteranos.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies® modelo 7890A equipado com amostrador automático Agilent Technologies® modelo 7683 acoplado a um espectrômetro de massas (EM), com um detector triplo quadrupolar, Agilent Technologies® 7000B (Figura 21). Utilizou-se hélio como gás transportador e foi injetado num fluxo constante de 1,2 ml/min numa coluna capilar de sílica fundida modelo DB-5 Agilent (5% fenil, 95% metilsiloxano; 30 m x 0,25 mm d.i.; espessura de fase de 0,25 μ m). A temperatura do injetor foi 280°C. As condições de análise em CG seguiram uma pro-

gramação de temperatura inicial de 70°C, um incremento até atingir 170°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e um posterior incremento até 310°C a 2°C/min. A temperatura da linha de transferência era 280°C. O EM foi operado com as seguintes condições: temperatura da fonte iônica: 280°C; temperatura da interface: 300°C; temperatura dos quadrupolos: 150°C; voltagem de ionização: 70 eV.

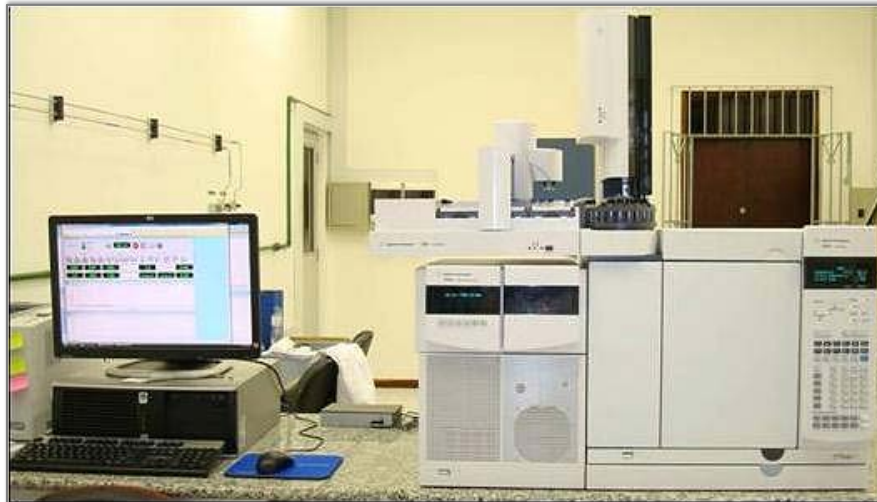


Figura 21 - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (LAFO/UFRJ).

Os dados obtidos foram tratados utilizando o programa informático Agilent® MassHunter (Figura 22), para identificação dos picos cromatográficos e cálculo das áreas correspondentes a cada composto, por comparação dos espectros de massa e tempo de retenção de componentes moleculares conhecidos em dados de literatura. Os valores obtidos são posteriormente utilizados nos cálculos das razões entre compostos.

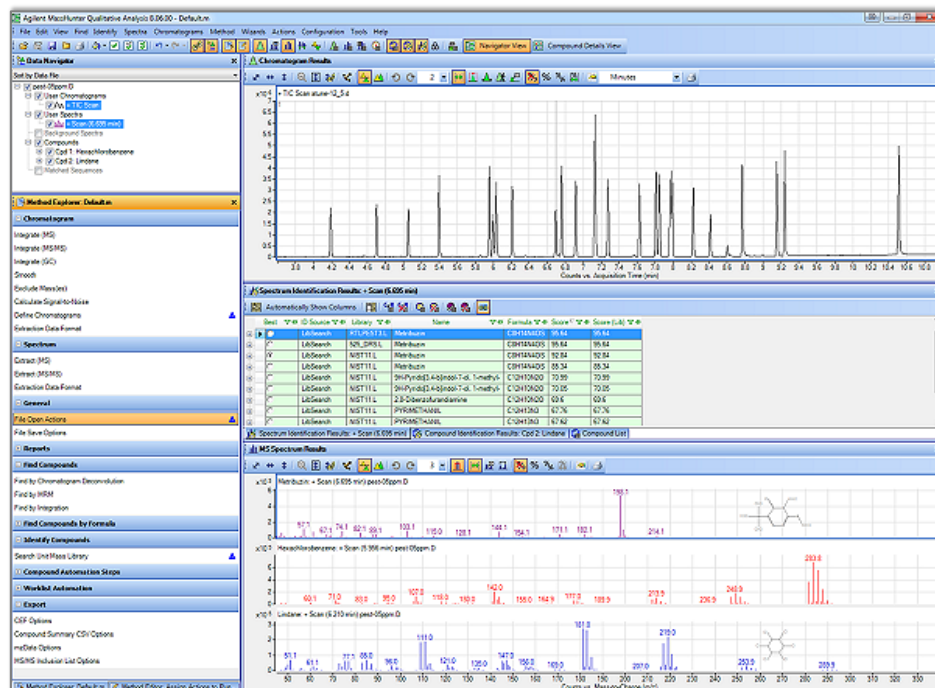
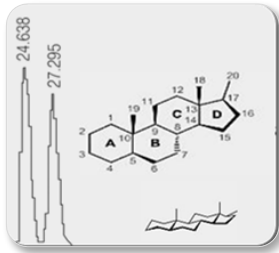


Figura 22 - Visualização geral das opções e janelas de trabalho do programa informático MassHunter.



CAPÍTULO VI

RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, com as suas respetivas interpretações, referentes às amostras analisadas. Foi inferida a origem da MO, condições deposicionais e o grau de maturação térmica, utilizando os resultados das análises geoquímicas realizadas em rocha total e os resultados das análises de CG-EM para os principais biomarcadores da fração saturada dos hidrocarbonetos. Vários perfis geoquímicos e gráficos foram elaborados, exibindo a variação e correlação dos resultados de COT, ST, RI e parâmetros relativos de biomarcadores. As razões moleculares utilizadas encontram-se descritas e sumarizadas no Anexo B - Guia de Interpretação de Biomarcadores. Os fragmentogramas da fração saturada dos iões m/z 85, m/z 191, m/z 217 e m/z 218 obtidos para cada amostra são apresentados no Anexo C - Fragmentogramas de Massa, com identificação dos compostos moleculares detetados.

6.1 - Geoquímica Orgânica em Rocha Total

Com vista a avaliar a riqueza orgânica das amostras e determinar a percentagem de carbonato foram usados os valores de COT e RI, respetivamente. A interpretação das concentrações de MOE e a realização de gráficos correlacionando as proporções relativas das frações separadas e correlação com o teor de COT, oferecem parâmetros que podem auxiliar na interpretação da evolução térmica e do tipo e quantidade MO que a rocha contém. A análise da composição de ST é utilizada como ferramenta auxiliar no estudo das condições deposicionais. Todos os resultados das análises efetuadas encontram-se apresentados na Tabela 3.

6.1.1 - Carbono Orgânico Total, Enxofre Total e Resíduo Insolúvel

Segundo Tissot & Welte (1984), a quantidade de MO contida num sedimento inclui tanto a MO insolúvel (querogénio) como a solúvel (betume), sendo expressa pelo teor em COT. Esta concentração é dependente da produção primária de biomassa e o ambiente deposicional onde se processa a sua acumulação e preservação (Tyson, 1995).

Neste estudo, o teor de COT foi determinado em todas as amostras (Tabela 3), revelando valores entre 0,22% e 0,95% (média de 0,66% no mb. CC1 e 0,55% no mb. CC2), se excluirmos a amostra P77 que apresenta um valor anormalmente elevado

(2,72%) quando comparado com as restantes. A amostra P77 enquadra-se no mb. CC2 e corresponde a um nível próximo do término da EIC negativa previamente identificada em Hesselbo *et al.* (2007), assinalando um episódio mais marinho e carbonatado, como revelam os teores de ST e RI com valores de 2,14% e 40% respetivamente (Tabela 3). Os baixos valores de COT obtidos encontram-se de acordo com estudos prévios realizados na BL (e.g. Oliveira *et al.*, 2006), revelando que nesta região prevaleceram condições locais particulares que não favoreceram a acumulação ou preservação da MO durante o período representado pela porção final da Zona Polymorphum e grande parte da Zona Levisoni (Duarte, 1997; Duarte *et al.* 2004a, 2004b).

Tabela 3 - Resultados geoquímicos das análises efetuadas em rocha total.

Membro	Amostra	RI (%)	COT (%)	ST (%)	S/C	MOE (ppm)	MOE /COT	SAT (%)	ARO (%)	NSO (%)	HCs (ppm)
CC2	Pi10	59,00	0,63	0,27	0,42	39	0,006	<0,001	<0,001	99,99	<0,001
CC2	Pi09	60,00	0,55	0,50	0,92	107	0,020	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
CC2	Pi08	57,00	0,60	0,22	0,36	59	0,010	<0,001	<0,001	99,99	<0,001
CC2	Pi07	62,00	0,56	0,14	0,24	30	0,005	<0,001	<0,001	99,99	<0,001
CC2	Pi06	67,00	0,76	0,26	0,35	33	0,004	<0,001	<0,001	99,99	<0,001
CC2	Pi18	47,00	0,94	1,69	1,80	60	0,006	28,57	57,14	14,29	51
CC2	Pi17	65,00	0,55	0,28	0,51	55	0,010	45,45	45,45	9,10	50
CC2	Pi05	63,00	0,56	0,20	0,35	34	0,006	<0,001	<0,001	99,99	<0,001
CC2	P77	40,00	2,72	2,14	0,79	369	0,014	<0,001	12,41	87,59	46
CC2	P73	72,00	0,93	0,49	0,53	70	0,008	7,14	35,71	57,14	30
CC2	Pi04	72,00	0,23	0,17	0,77	34	0,015	33,33	16,67	50,00	17
CC2	Pi03	65,00	0,40	0,28	0,69	50	0,013	11,54	30,77	57,69	21
CC2	Pi02	79,00	0,31	0,24	0,76	41	0,013	18,18	18,18	63,64	15
CC2	Pi16	80,00	0,95	0,34	0,36	61	0,006	9,09	9,09	81,80	11
CC2	P32	77,00	0,47	0,26	0,55	51	0,011	17,65	5,88	76,47	12
CC2	Pi15	82,00	0,33	0,23	0,69	12	0,004	<0,001	60,00	40,00	7
CC2	PTR5	75,00	0,44	0,30	0,68	49	0,011	38,10	14,29	47,62	26
CC2	P28a	76,00	0,40	0,21	0,52	16	0,004	15,79	5,26	78,95	3
CC2	Pi14	78,00	0,35	0,24	0,70	23	0,007	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
CC1	P27T	55,00	0,92	0,66	0,72	38	0,004	7,14	7,14	85,71	5
CC1	P25b	53,00	0,90	0,65	0,72	18	0,002	15,38	30,77	53,85	8
CC1	Pi13	62,00	0,74	0,30	0,40	43	0,006	66,67	<0,001	33,33	29
CC1	Pi01	44,00	0,57	0,24	0,42	51	0,009	10,00	10,00	80,00	10
CC1	P17b	54,00	0,71	0,28	0,40	40	0,006	11,76	17,65	70,59	12
CC1	P14b	55,00	0,40	0,01	0,02	31	0,008	21,74	21,74	56,52	13
CC1	P14a	47,00	0,50	0,02	0,03	19	0,004	7,14	7,14	85,71	3
CC1	Pi12	54,00	0,59	0,44	0,75	48	0,008	66,67	<0,001	33,33	32
CC1	P9	44,00	0,72	0,15	0,21	24	0,003	14,29	7,14	78,57	5
CC1	P7	50,00	0,69	0,65	0,94	43	0,006	16,67	58,33	25,00	32
CC1	Pi11	60,00	0,58	0,32	0,56	97	0,017	11,11	<0,001	88,89	11

S/C = ST % / COT %;

HCs (Hidrocarbonetos) = Hidrocarbonetos saturados + Hidrocarbonetos aromáticos (SAT+ARO);

Face aos resultados do teor de COT obtidos as amostras são classificadas como pobres a razoavelmente ricas em MO, sendo que a amostra P77 é categorizada como detendo uma quantidade de MO muito boa (como definido por Peters & Cassa, 1994). As rochas ou extratos de rochas podem ainda ser classificadas em função da quantidade máxima de betume que pode ser extraído, expresso em ppm. Os resultados da extração orgânica revelem pequenas quantidades de MOE para todas as amostras (< 500 ppm), sendo consideradas pobres em MO (Peters & Cassa, 1994).

A relação entre a MOE, o conteúdo de COT e a concentração de hidrocarbonetos saturados e aromáticos (HCs) é usualmente utilizada na averiguação do potencial gerador de hidrocarbonetos como ilustrado na Figura 23A e B, onde podemos verificar que todas as amostras de rocha estudadas apresentam um potencial gerador muito baixo a baixo. Segundo Peters e Cassa (1994), os valores muito baixos da relação entre MOE e COT ($\leq 0,02$) são outro indicador de potencial gerador baixo (Tabela 3).

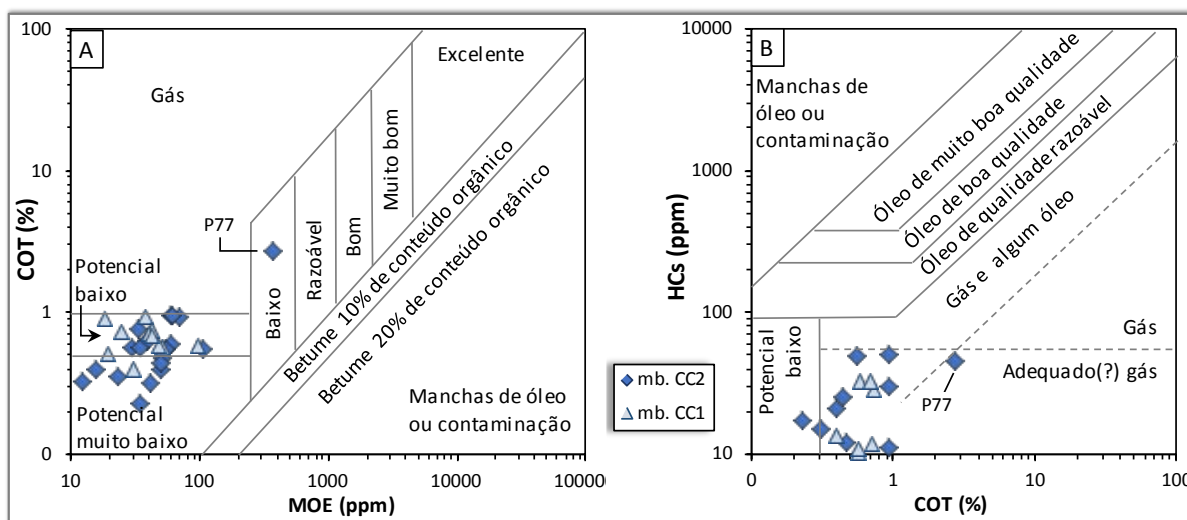


Figura 23 - Gráficos de dispersão entre o COT e a quantidade de MOE (A), e o COT e a concentração de HCs (B), ilustrando o potencial gerador das amostras analisadas (adaptado de Othman, 2003).

A análise dos resultados de RI permite averiguar a relação composicional entre a fração lutítica e a fração carbonatada das amostras analisadas e aferir o tipo de rocha. Os valores mais altos (superiores a 75%) correspondem a fácies siliciclásticas, ocorrendo exclusivamente na parte basal do mb. CC2 (Tabela 3 e Figura 24), comprovando o caráter mais clástico previamente identificado nestes horizontes (Wright & Wilson, 1984; Duarte 1997, 2007; Duarte & Soares, 2002). Esta quebra acentuada entre os dois membros corresponderá aproximadamente ao início da EIC negativa ilustrada no trabalho de Hesselbo *et al.* (2007).

Os valores intermediários (35% a 65%) corresponderão a níveis margosos e verificam-se ao longo de toda a sucessão, sendo que os valores de RI mais baixos e correspondente maior conteúdo em carbonatos (% Carbonatos = 100 - RI), destacando-se no mb. CC1 as amostras P7, P9, P14a e Pi01, e as amostras P77 e Pi18 do mb. CC2 (Tabela 3 e Figura 24).

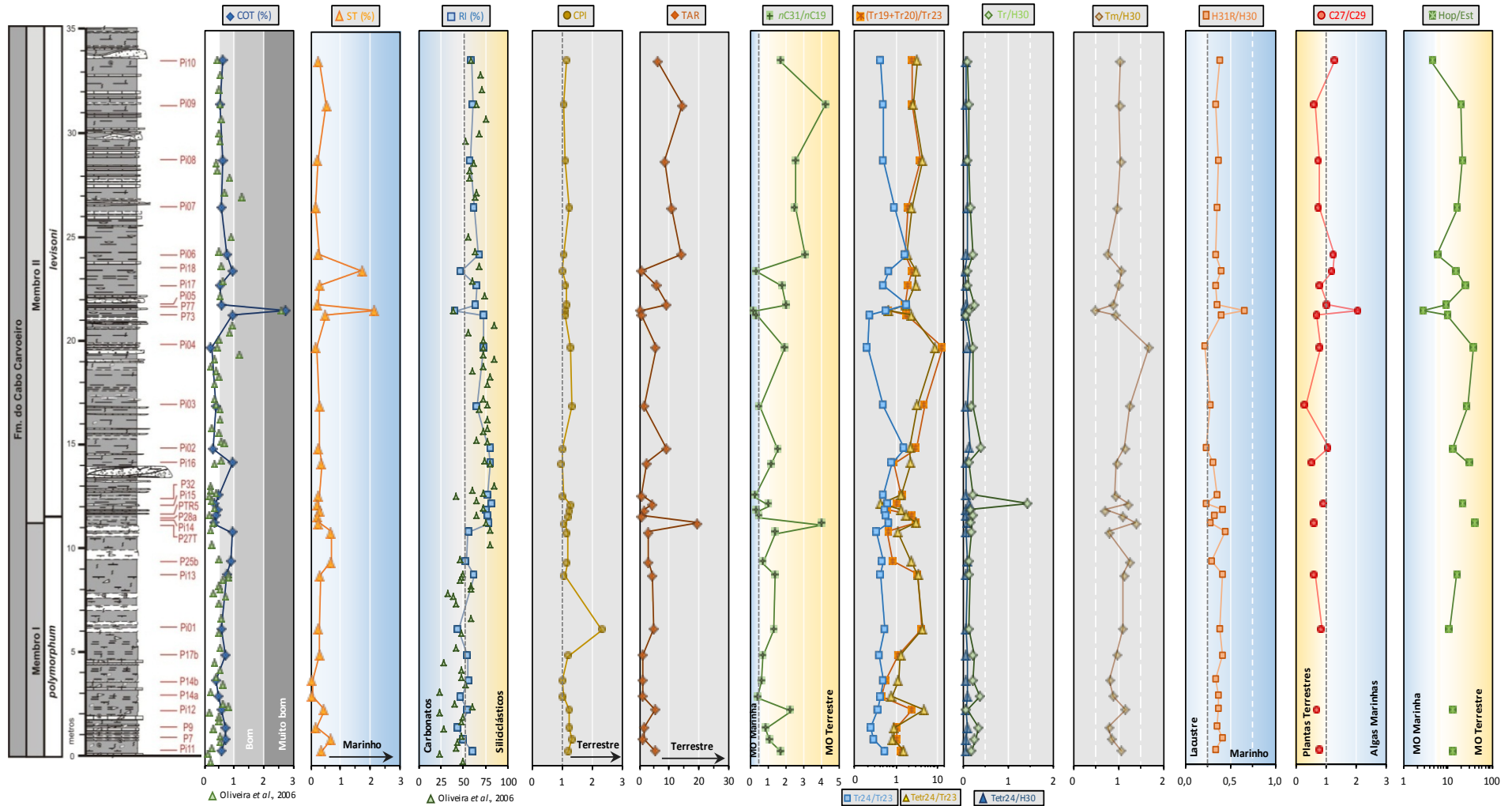


Figura 24 - Variação dos parâmetros geoquímicos indicadores de origem da MO e ambiente deposicional ao longo sucessão estratigráfica estudada.

A análise do conteúdo de ST pode oferecer indicações sobre o tipo de MO e ambiente deposicional, sendo que geralmente carbonatos marinhos apresentam conteúdo elevado de enxofre, ao contrário de ambientes siliciclásticos que são caracterizados por conteúdos baixos (Berner & Raiswell, 1984). O conteúdo de ST das amostras analisadas (Tabela 3) exibe uma distribuição análoga ao teor de COT ao longo da sucessão estudada (Figura 24), apresentando valores maioritariamente inferiores a 1 (média de 0,4%), mas registando dois valores elevados (amostra Pi18 - 1,69% e P77 - 2,14%) e dois valores extremamente reduzidos (P14a e P14b com valores de 0,01 e 0,02, respetivamente). A relação entre os teores de COT e ST é bastante utilizada para distinguir diferentes ambientes deposicionais e condições físico-químicas (oxidação-redução) do ambiente deposicional, nomeadamente ambientes marinhos, euxínicos e água doce (e.g. Leventhal, 1995). Esta relação é apresentada na Figura 25, sendo possível verificar que a maioria das amostras analisadas são projetadas no campo característico de ambientes marinhos óxicos. Valores acima deste campo são característicos de ambientes marinhos redutores (subóxicos a anóxicos) e classificados como potencialmente euxínicos quando apresentam concentrações mais elevadas de enxofre, como no caso das amostras Pi18 e P77.

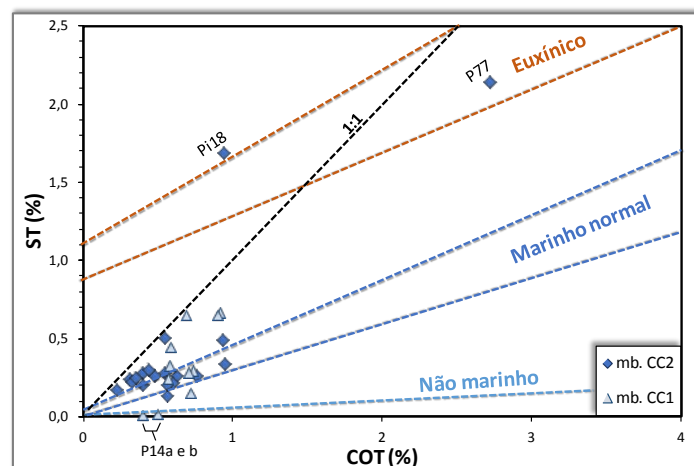


Figura 25 - Gráfico de dispersão entre o teor de COT e o conteúdo de ST, indicando os intervalos usualmente reconhecidos para condições marinhas normais (recente e passado), coluna de água euxínica e água doce. “Marinho normal” - sedimentos clásticos sobrepostos por águas oxigenadas e salinidade típica. Linha a tracejado preto indica uma razão ST/COT 1:1 (adaptado de Leventhal, 1995).

A razão enxofre/carbono orgânico (S/C) é outro método rápido utilizado na avaliação do nível de oxigénio no ambiente deposicional (Tabela 3), sendo que sedimentos depositados em condições marinhas ricas em oxigénio apresentam razões S/C inferiores a 0,36 (Leventhal, 1995). As razões S/C das amostras analisadas parecem sugerir alternância entre condições óxicas e anóxicas ao longo da secção estudada, destacando-se a amostra Pi18 com uma razão elevada (1,80), possivelmente resultado de adição diagenética ou epigenética tardia de HS^{-1} (ião hidrogenossulfureto), associado à evolução de bacias euxínicas ou do tipo soleira (Leventhal, 1995). No entanto, é necessário ressaltar que a aplicação isolada deste método em amostras compostas inteiramente por carbonatos ou rochas com baixo conteúdo de COT (menos de 1%) não é aconselhada (Berner & Raiswell, 1984), devendo ser complementada com outros indicadores.

6.1.2 - Composição das Frações Solúveis (Betume)

O fracionamento por cromatografia líquida, do extrato orgânico obtido através da extração por solventes orgânicos (betume), permitiu separar as frações de hidrocarbonetos (SAT e ARO) e compostos NSO. Todos os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 3 e Figura 26, indicando a percentagem em massa das várias frações em cada amostra.

Relativamente à composição dos extratos orgânicos, os resultados observados mostram uma variação na percentagem das diferentes frações. No entanto, verifica-se que ao longo de toda a secção estudada existe uma predominância de compostos NSO (particularmente amostras do mb. CC2), alternando com extratos de composição composta entre os componentes SAT e ARO. As amostras apresentam percentuais de SAT e ARO variando de valores próximos de 0 a 67%, e de compostos NSO num intervalo de valores entre 0 e 99,99%. Estes resultados refletem ainda um grau de maturação muito baixo, já que com o processo de maturação térmica forma-se maior quantidade de hidrocarbonetos em relação aos compostos polares (Tissot & Welte, 1984).

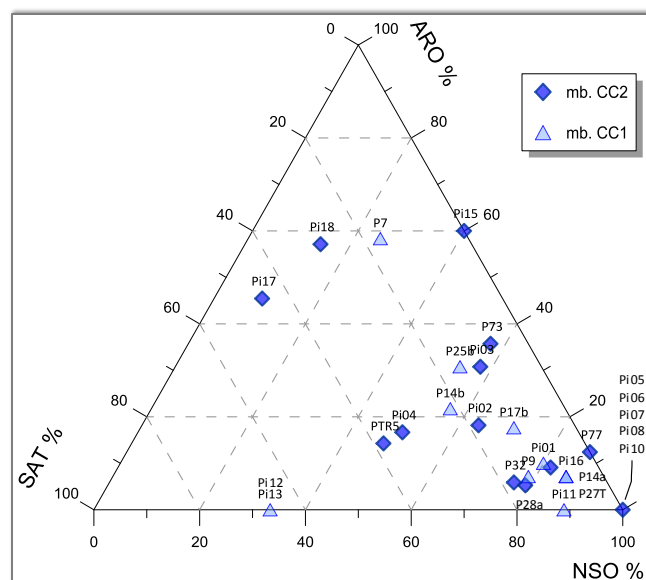


Figura 26 - Diagrama ternário das proporções dos hidrocarbonetos saturados (SAT), aromáticos (ARO) e compostos polares (NSO) dos extratos orgânicos das amostras analisadas.

6.2 - Geoquímica Orgânica Molecular (Biomarcadores)

Com base na interpretação dos fragmentogramas obtidos (Anexo C), vários parâmetros moleculares de biomarcadores saturados foram utilizados para determinar o grau de maturação térmica e caracterização do ambiente deposicional. Os parâmetros moleculares são diagnósticos de cada grupo e reforçam as diferentes fontes de MO e condições paleoambientais desenvolvidas ao longo de cada período de tempo (Tissot & Welte, 1984; Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005). A Tabela 4 apresenta as razões de biomarcadores utilizadas no presente estudo e as Figura 24 e 27 ilustram a sua variação ao longo do perfil.

Tabela 4 - Parâmetros moleculares derivados da composição de biomarcadores e indicadores de origem da MO, ambiente deposicional e maturação térmica das amostras analisadas.

Fm.	Am.	n - alcanos e Isoprenoides (m/z 85)										Terpanos (m/z 191)										Esteranos (m/z 217 e 218)						
		CPI	TAR	n C31/ n C19	Alc. dom.	Pi/ Fi	Pi/ n C17	Pi/ n C18	Tr(19+20) /Tr23	Tetr24 /Tr23	Tetr24 /H30	Tr/ H30	Tm/ H30	H29/ H30	H31R/ H30	TNH/ H30	M30/ H30	H32 S/ (S+R)	Hop/ Est	C27 %	C28 %	C29 %	C27/ C29	Dial/ Est	C29 S/ (S+R)	C27 S/ (S+R)	C27 ββ/ (αα+ββ)	
	P10	1,14	6,23	1,74	n-C27	0,70	1,86	0,45	2,34	3,36	0,07	0,11	1,06	0,68	0,39	0,20	0,53	0,47	4,35	55,87	n.m.	44,13	1,27	0,06	0,18	0,17	0,08	
	P109	1,05	14,38	4,23	n-C27	0,43	0,72	1,35	2,40	2,64	0,07	0,13	1,03	0,91	0,33	0,20	0,58	0,48	19,68	38,44	n.m.	61,56	0,62	0,32	0,28	0,26	0,25	
	P108	1,11	8,25	2,58	n-C27	0,93	0,72	0,49	3,78	4,53	0,08	0,12	1,06	0,93	0,37	0,18	0,55	0,56	21,33	43,22	n.m.	56,78	0,76	0,18	0,26	0,23	0,30	
	P107	1,25	10,72	2,51	n-C25	0,72	1,30	0,75	1,94	2,45	0,09	0,17	0,99	0,88	0,36	0,16	0,45	0,50	16,37	42,28	n.m.	57,73	0,73	0,30	0,27	0,28	0,33	
	P106	1,04	13,92	3,07	n-C26	0,33	1,89	0,67	1,60	1,84	0,08	0,22	0,78	0,76	0,34	0,10	0,36	0,52	5,88	55,81	n.m.	44,19	1,26	0,14	0,26	0,24	0,20	
	P118	1,00	0,78	0,34	n-C21	2,74	1,42	0,39	2,42	3,11	0,05	0,10	1,08	0,80	0,40	0,14	0,60	0,51	15,26	54,33	n.m.	45,67	1,19	0,17	0,19	0,20	0,16	
	P117	1,12	5,84	1,79	n-C27	0,53	0,64	0,19	1,89	2,91	0,08	0,11	1,03	0,86	0,33	0,12	0,50	0,49	24,90	44,64	n.m.	55,36	0,81	0,25	0,25	0,24	0,34	
	P105	1,16	9,12	2,03	n-C25	0,52	2,81	0,64	1,66	1,82	0,09	0,24	0,90	0,73	0,35	0,13	0,42	0,48	9,47	50,07	n.m.	49,93	1,00	0,18	0,24	0,22	0,25	
	P77	1,10	0,38	0,21	n-C19	2,10	3,09	1,18	0,64	0,68	0,02	0,14	0,50	0,65	0,66	0,08	0,63	0,46	2,76	67,23	n.m.	32,77	2,05	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
CC 2	P73	1,10	0,69	0,38	n-C19	2,87	0,70	0,18	1,71	2,46	0,04	0,08	0,95	0,82	0,40	0,11	0,67	0,55	9,73	40,46	n.m.	59,54	0,68	n.m.	0,19	0,28	n.m.	
	P104	1,28	5,43	1,93	n-C27	0,88	0,70	0,62	12,86	8,95	0,12	0,22	1,69	1,65	0,22	0,24	0,67	0,53	37,21	43,98	n.m.	56,02	0,79	n.m.	0,23	0,24	0,19	
	P103	1,31	1,53	0,53	n-C25	1,94	0,43	0,24	4,85	3,26	0,09	0,20	1,27	1,23	0,28	0,15	0,60	0,51	27,45	21,60	n.m.	78,40	0,28	n.m.	0,19	0,24	0,31	
	P102	1,01	8,94	1,57	n-C26	0,68	0,90	0,94	3,08	2,17	0,13	0,40	1,17	1,47	0,23	0,16	0,60	0,53	13,00	51,62	n.m.	48,38	1,07	0,21	0,24	0,21	0,24	
	P116	0,98	2,28	1,16	n-C27	1,30	0,32	0,18	0,87	2,29	0,06	0,13	0,98	0,77	0,30	0,13	0,59	0,53	29,58	34,41	n.m.	65,59	0,52	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P32	1,03	0,79	0,27	n-C19	0,51	0,29	0,24	1,35	1,34	0,08	0,22	0,94	1,24	0,36	0,10	0,67	0,57	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P115	1,28	4,52	1,06	n-C27	0,52	1,86	1,50	1,05	0,41	0,15	1,43	1,23	1,65	0,23	0,16	0,62	0,73	20,99	48,48	n.m.	51,52	0,94	0,68	0,27	0,29	0,39	
	P1R5	1,23	1,51	0,37	n-C21	0,20	0,75	0,27	0,61	1,28	0,06	0,16	0,72	0,75	0,42	0,13	0,47	0,54	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P28a	1,21	0,84	0,46	n-C19	0,65	0,31	0,32	2,42	1,72	0,08	0,23	1,11	1,23	0,32	0,10	0,70	0,56	n.m.	37,10	n.m.	62,90	0,59	0,27	0,24	0,27	0,28	
	P114	1,07	19,58	3,98	n-C27	0,44	2,14	1,52	2,95	3,07	0,10	0,18	1,40	1,55	0,27	0,23	0,69	0,54	40,38	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P27T	1,17	2,96	1,43	n-C31	0,55	0,36	0,17	0,63	1,09	0,07	0,20	0,79	0,76	0,45	0,11	0,59	0,49	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P25b	1,16	3,02	0,69	n-C27	0,22	0,40	0,27	0,81	2,36	0,10	0,13	1,26	1,42	0,29	0,14	0,61	0,52	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P113	1,07	4,12	1,41	n-C27	1,39	0,74	0,28	3,19	3,40	0,08	0,14	1,12	0,78	0,41	0,18	0,54	0,47	15,68	38,41	n.m.	61,59	0,62	0,20	0,21	0,24	0,20	
	P101	2,31	4,69	1,31	n-C27	2,50	0,87	0,34	4,16	4,47	0,08	0,13	1,12	0,73	0,39	0,17	0,54	0,47	10,86	45,15	n.m.	54,85	0,82	0,16	0,23	0,21	0,13	
	P17b	1,19	1,17	0,72	n-C19	1,62	0,52	0,17	1,11	1,27	0,08	0,23	0,97	0,68	0,42	0,20	0,60	0,49	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
CC 1	P14b	1,01	1,14	0,63	n-C19	0,39	0,47	0,37	0,56	1,15	0,08	0,21	0,82	0,97	0,33	0,34	0,61	0,43	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P14a	1,03	1,03	0,42	n-C19	0,28	0,52	0,34	0,43	0,78	0,10	0,37	0,90	1,01	0,37	0,31	0,58	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P112	1,24	5,18	2,28	n-C31	1,44	0,89	0,21	2,43	4,78	0,08	0,08	1,17	0,71	0,37	0,22	0,55	0,45	13,26	41,46	n.m.	58,54	0,71	0,17	0,21	0,20	0,16	
	P9	1,23	1,45	0,89	n-C19	0,83	0,47	0,29	1,01	0,88	0,09	0,34	0,79	0,71	0,36	0,15	0,46	0,52	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P7	1,34	1,33	1,10	n-C31	2,14	0,52	0,19	1,05	0,85	0,07	0,26	0,87	0,70	0,41	0,18	0,53	0,53	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
	P11	1,17	5,17	1,75	n-C27	0,90	0,87	0,36	1,31	1,51	0,08	0,20	1,08	0,76	0,34	0,13	0,55	0,47	13,36	44,26	n.m.	53,74	0,79	0,39	0,20	0,21	0,23	

Fm. = Formação; Am. = Amostra;
n.m. = imensurável (baixa concentração ou ausência de um ou mais componentes).

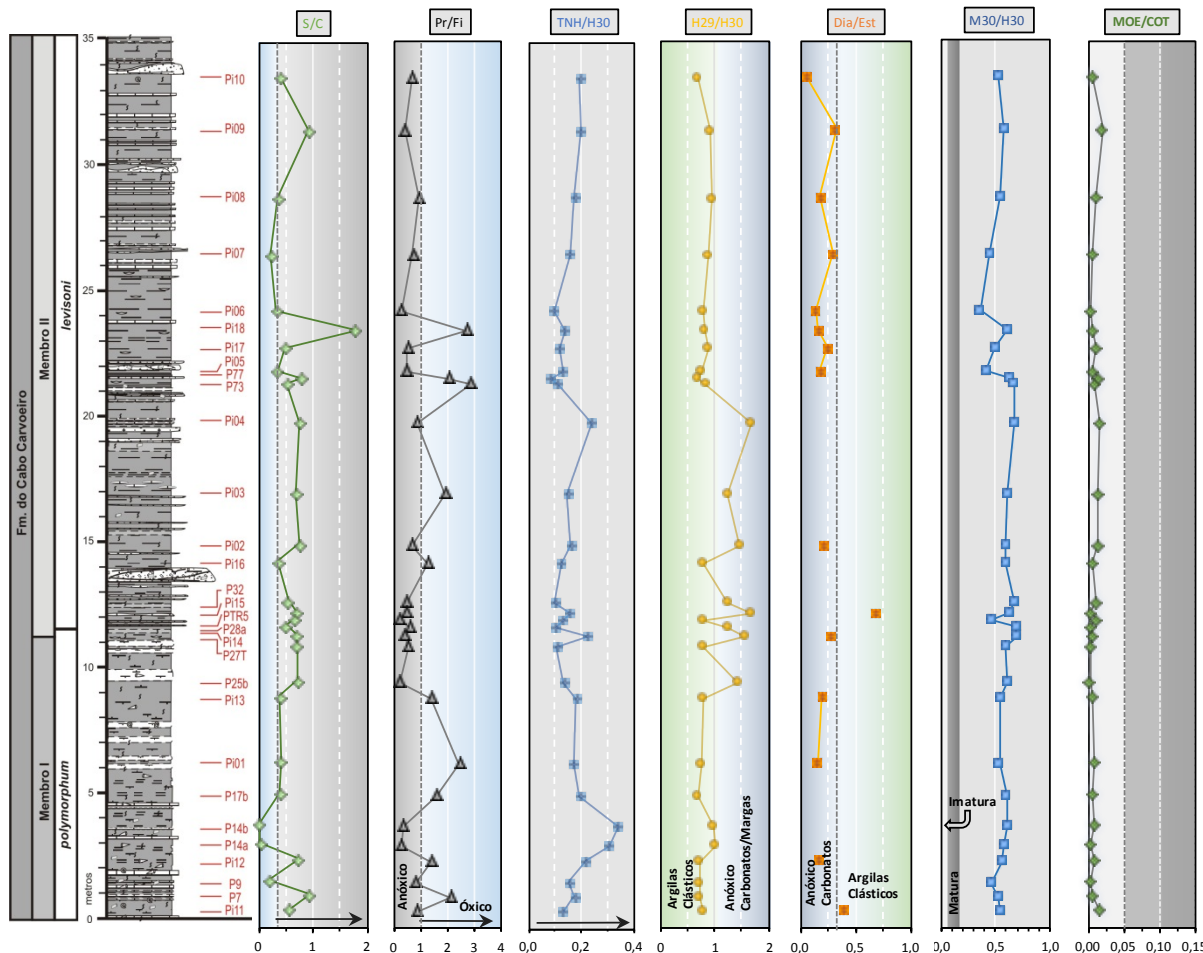


Figura 27 - Variação dos parâmetros geoquímicos indicadores do nível de oxigênio livre no sistema deposicional e maturação térmica (MOE/COT e M_{30}/H_{30}) ao longo da sucessão estratigráfica estudada.

6.2.1 - Indicadores Moleculares de Origem e Ambiente Depositional

Como alguns compostos ou grupo de compostos são associados com um precursor biológico específico, metabolismo ou fisiologia, a sua abundância relativa e distribuição podem indicar alterações da comunidade biológica e ambiente deposicional.

▪ *n*-Alcanos e Isoprenóides

Os fragmentogramas correspondentes ao íon m/z 85 (Anexo C - Fragmentogramas de massas) exibem uma distribuição de hidrocarbonetos saturados entre 15 e 37 átomos de carbono (nC_{15} a nC_{37}) e a presença dos isoprenóides pristano e fitano em diferentes concentrações.

As variações, por vezes significativas, observadas na concentração (área e altura) destes compostos ocorrem ao longo de toda a secção estudada, ilustrando uma disposição de *n*-alcanos, na sua grande maioria, bimodal, com picos elevados alternantes nos compostos $nC_{25}/nC_{27}/nC_{31}$ e nC_{19}/nC_{21} , permitindo inferir um ambiente transicional, com maior contribuição de MO de origem terrestre em relação à MO de origem marinha. Os compostos de cadeia longa (nC_{25} a nC_{33}) indicam um maior aporte de lípidios de cadeias longas de plantas terrestres superiores (ceras de folhas) e são característicos de um ambiente marinho deltaico, enquanto os componentes na fração de menor massa

molecular sugerem uma origem algal ou bacteriana (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Apenas algumas amostras ilustram uma distribuição unimodal, apresentando no entanto variação nos componentes predominantes, sendo possível identificar extratos com maior aporte de MO continental (Pi14, Pi02, Pi05, Pi06, Pi07) intercalados com amostras cujos resultados indicam uma clara origem marinha da MO (PTR5, P32, P73, P77 e Pi18). Esta configuração unimodal verifica-se apenas em amostras do mb. CC2.

O predomínio de *n*-alcanos com números de átomos de carbono ímpar também sugere predomínio de aporte continental, especialmente no caso dos componentes com maior cadeia molecular (nC_{27} , nC_{29} , nC_{31}), resultando em índices preferências de carbono (CPI) próximos ou superiores a 1 (Peters *et al.*, 2005). Nas amostras analisadas observam-se sempre valores de CPI > 1 ou muito próximos (0,98 - amostra Pi16).

A aplicação da razão entre componentes de origem terrígena e aquática (TAR) e da razão nC_{31}/nC_{19} comprovam a menor contribuição aquática, verificando-se elevadas razões ao longo de toda a secção (Tabela 4 e Figura 24), com particular destaque para a transição entre os dois membros e topo do mb. CC2. Valores destas razões inferiores a 1 (TAR) e a 0,4 (nC_{31}/nC_{19}) são verificados nas amostras PTR5, P32, P73, P77 e Pi18, confirmando as interpretações inferidas da distribuição de *n*-alcanos.

No entanto, é necessário ressaltar que a determinação da fonte e ambiente deposicional baseada unicamente na distribuição destes compostos é dificultada pela presença abundante de material de origem terrestre nos sedimentos (Tissot & Welte, 1984), justificando a existência de um número pequeno de amostras cujos resultados suportam a presença de MO de origem marinha.

Os isoprenóides acíclicos ocorrem em concentrações significativas tendo sido identificados apenas os componentes pristano (Pr) e fitano (Fi). São verificadas diferenças significativas na proporção entre *n*-alcanos e isoprenóides nos membros identificados na secção de estudo (Tabela 4 e Figura 28).

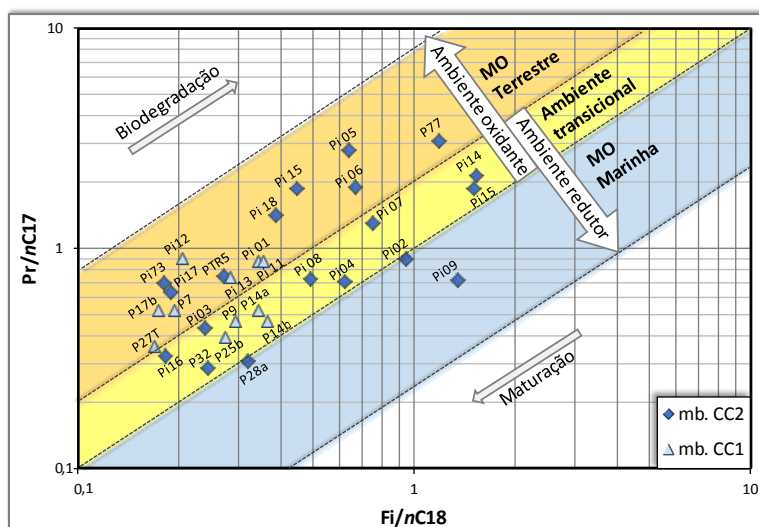


Figura 28 - Gráfico correlativo das razões Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} , ilustrando as interpretações possíveis relativamente à origem, variação do potencial redox, maturação e biodegradação dos extratos orgânicos estudados (c.f. Lijmbach, 1975 *in* Shanmugam, 1985).

As razões Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} apresentam valores baixos nos extratos das amostras do mb. CC1 (variando de 0,36 a 0,89 e 0,17 a 0,37) e valores destas razões mais elevados no mb. CC2 (intervalo de valores entre 0,29 a 3,09 e de 0,18 a 1,52). A relação cruzada entre estes componentes é utilizada na determinação de origem e condições deposicionais da MO (Figura 28), verificando-se que praticamente todas as amostras se enquadram nas regiões de origem terrestre e mista (ou ambientes transicionais), sendo consistente com os dados de distribuição dos n -alcanos.

▪ Terpanos

Os perfis de distribuição observados nos fragmentogramas de massas do íon m/z 191 (Anexo C) exibem em todas as amostras analisadas um predomínio dos compostos hopanóides C_{30} $17\alpha(H)$ -hopano (H_{30}), C_{29} $17\alpha(H)$ -norhopano (H_{29}) e C_{27} $17\alpha(H)$ -trisinorhopano (Tm). Em menores quantidades foram identificados os compostos C_{29} $17\beta(H)$ -normoretano (M_{29}), C_{30} $17\beta(H)$ -moretano (M_{30}) e C_{27} $18\alpha(H)$ -trisinorhopano (TNH), bem como quantidades variáveis de homohopanos estendidos (H_{31} - H_{33}). Os compostos terpanos tricíclicos e tetracíclicos apresentam baixas concentrações, sendo que no caso dos compostos de menor massa molecular foram apenas detetados traços ou a sua completa ausência. Alguns fragmentogramas apresentam uma elevação da linha de base do fragmentograma, representando uma mistura complexa de compostos (UCM), não resolvida pela coluna cromatográfica devido à reduzida massa de amostra extraída, justificada pela massa pequena de alguns extratos analisados.

As séries de terpanos tricíclicos, com números de átomos de carbono variando de 19 a 24 (Tr_{19} - Tr_{24}) foram identificados em pequenas concentrações na grande maioria das amostras. Entre os terpanos tetracíclicos foram identificados os componentes com 24 átomos de carbono e configuração Des-E-hopano ($Tetr_{24}$) e, em menores quantidades, os constituídos por 25 e 26 átomos de carbono ($Tetr_{25}$ e $Tetr_{26}$). O componente Tr_{22} não foi identificado. Apesar da origem dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos não ser consensual (Waples & Machihara, 1991), várias razões entre estes compostos foram utilizadas para distinguir ambientes deposicionais (Tabela 4).

Os compostos tricíclicos com 19 e 20 átomos de carbono são possivelmente derivados de plantas superiores (Zumberge, 1987), enquanto para os tricíclicos estendidos (C_{21+}) são propostas uma origem algal e bacteriana (Aquino Neto *et al.*, 1983), ou uma possível ligação com os constituintes das membranas de procariontes (Ourisson *et al.*, 1979). Assim, extratos com forte aporte terrestre apresentam razões $(Tr_{19}+Tr_{20})/Tr_{23}$ elevadas, sendo possível verificar nas amostras analisadas valores altos desta razão ao longo de toda a sucessão (Figura 24), com resultados superiores no mb. CC2 (média de 2,65) quando comparados com os valores do mb. CC1 (média de 1,52) (Tabela 4). A abundância relativa dos componentes tetracíclicos e consequentes valores elevados da razão $Tetr_{24}/Tr_{23}$ verificados na generalidade das amostras analisadas (Tabela 4 e Figura 24) são característicos de ambientes marinho carbonatados com forte aporte de MO terrestre (Philp & Gilbert, 1986; Mello *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 2005). A elevada abundância rela-

tiva do terpano tricíclico Tr_{23} em relação com os restantes tricíclicos homólogos e consequente razão Tr_{24}/Tr_{23} baixa (Tabela 4 e Figura 24), é outro indicador de extratos derivados de MO depositada num ambiente marinho carbonatado (Peters *et al.*, 2005). Os terpanos tetracíclicos $Tetr_{25}$ e $Tetr_{26}$ identificados na maioria dos extratos são utilizados para confirmar um ambiente carbonatado (Aquino Neto *et al.*, 1983).

A concentração dos terpanos pentacíclicos é bastante elevada em relação aos restantes terpanos, como é possível verificar pelos baixos valores obtidos nas razões Tr/H_{30} e $Tetr_{24}/H_{30}$ (Tabela 4 e Figura 24). O padrão de distribuição dos hopanos é similar para a maioria das amostras, com elevada abundância dos terpanos pentacíclicos com 30 e 29 átomos de carbono (H_{30} e H_{29}) e do trisnorhopano (Tm). Em ambientes com forte contribuição de MO terrestre, o biomarcador Tm é muitíssimo mais abundante que o trisnorhopano (Ts), conforme tem sido observado em rochas geradoras deltaicas e em carvões (Philp & Gilbert, 1986). Nas amostras analisadas o Ts não foi identificado ou verificam-se apenas traços deste biomarcador, sendo que o Tm é inclusivamente o pico mais elevado na maioria dos fragmentogramas, comprovado por razões Tm/H_{30} elevadas (Tabela 4 e Figura 24), caracterizando uma forte contribuição terrestre. Altas concentrações de H_{29} em relação a H_{30} são registadas em extratos de rochas carbonatadas e evaporíticas ricas em MO e óleos derivados destas rochas (e.g. Mello *et al.*, 1988), sendo que os resultados obtidos (Tabela 4) indicam um predomínio do hopano (H_{30}), sugerindo uma origem de rochas argilosas e possivelmente clásticas (Peters *et al.*, 2005). Os altos valores desta razão ($H_{29}/H_{30} > 1$), obtidos na zona de transição entre o mb. CC1 e mb. CC2 são resultado da deposição num ambiente com níveis de oxigénio livre muito baixos, possivelmente associado ao EAOT (Figura 27). Relativamente aos homohopanos, apenas a abundância do H_{31} e H_{32} é ligeiramente maior, sendo que os compostos com maior número de átomos de carbonos (H_{33} a H_{35}) estão presentes em concentrações mínimas ou a sua existência não foi registada. A razão H_{31R}/H_{30} pode ser utilizada para distinguir entre ambientes deposicionais marinhos e lacustres, sendo que valores superiores a 0,25 são característicos de ambientes marinhos e os valores inferiores são geralmente associados a ambientes lacustres (Peters *et al.*, 2005). Os valores desta razão nos extratos analisados encontram-se no intervalo entre 0,22 a 0,66, com um valor médio de 0,36 (Tabela 4). O cruzamento desta informação com o parâmetro Pr/Fi claramente aponta para a deposição dos sedimentos numa ambiente marinho carbonatado (Figura 29A), com exceção para as amostras (Pi02, Pi04 e Pi05) cujas razões apontam para um ambiente de maior influência lacustre.

As razões entre diferentes grupos de terpanos foram ainda aplicadas na caracterização de origem e ambiente deposicional. A relação entre os terpanos tricíclicos (Tr) e os $17\alpha(H)$ -hopanos, representado pelo H_{30} , é essencialmente um parâmetro indicador de origem da MO, que compara um grupo de bactérias ou lipídios de origem algal (tricíclicos) com marcadores derivados de diferentes espécies de procariontes ou plantas superiores (hopanos) (Peters *et al.*, 2005). Os valores muito baixos obtidos para esta razão indicam uma predominância clara do H_{30} , evidenciando uma contribuição elevada de MO de

origem terrestre (Tabela 4 e Figura 24). A razão entre o terpanos tetracíclicos e hopanos, representada pelos compostos Tetr₂₄ e H₃₀, apresenta também valores muito baixos ao longo de toda a secção (Tabela 4 e Figura 24), sendo também um indicador de maior contribuição terrestre (Peters *et al.*, 2005).

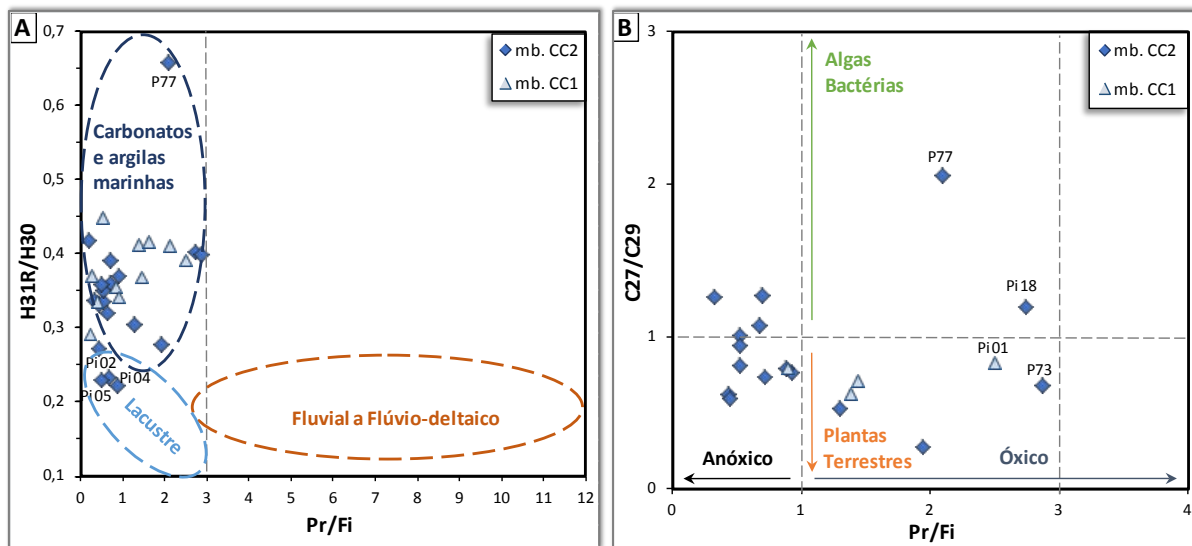


Figura 29 - **A**: Gráfico de dispersão entre a razão Pr/Fi e a razão H₃₁R/H₃₀, indicando as condições do ambiente deposicional (baseado em Peters *et al.*, 2005); **B**: Gráfico de dispersão entre a razão Pr/Fi e a razão dos esteranos regulares C₂₇/C₂₉ com indicação dos intervalos característicos de diferentes origens de MO e nível de oxigênio disponível (baseado em Peters *et al.*, 2005).

▪ **Esteranos**

No Anexo C são apresentados os fragmentogramas correspondentes ao ião m/z 217, onde foi possível identificar na maioria das amostras a predominância dos esteranos regulares C₂₇, C₂₉ e apenas a presença, em menores proporções, do composto diasterano Dia₂₇. Relativamente aos restantes componentes foram apenas detetados traços e nos casos das amostras P7, P9, P14a, P14b, P17b, P25b, P27T e P28a, relativas ao mb. CC1, e a amostra P32 do mb. CC2, não foi possível a identificação dos picos. As abundâncias relativas dos esteranos regulares, a razão dos esteranos regulares C₂₇/C₂₉, a razão diasterano/esterano (Dia/Est) e a razão hopano/esterano (Hop/Est) foram calculadas e os resultados encontram-se na Tabela 4.

As proporções relativas dos esteranos regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉ é graficamente representado na forma de uma diagrama triangular (Figura 30A), frequentemente aplicado no estudo de condições paleoambientais e identificação de organismos contribuintes. A predominância do esterano C₂₇ é indicador de maior contribuição de MO derivada de fitoplâncton marinho, o esterano C₂₈ indicaria uma contribuição de algas lacustres e o esterano C₂₉ indicaria uma forte influência de MO de origem terrestre (Huang & Meinschein, 1979). Os resultados obtidos ilustram o predomínio alternado entre o biomarcador C₂₇ e C₂₉, com intervalos de valores de 21,60% a 67,23% (média 45%), e entre 32,77% e 78,40% (média 55,06%) respetivamente (Tabela 4 e Figura 30B).

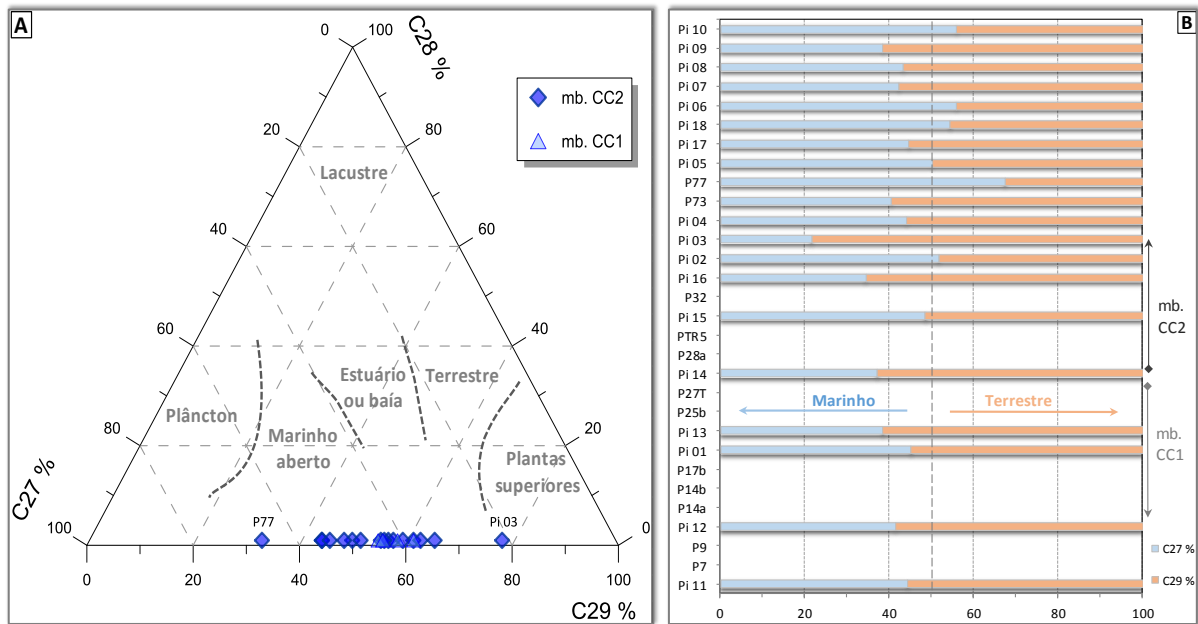


Figura 30 - **A:** Diagrama ternário ilustrando a interpretação de ambientes deposicionais e possível origem de MO em função da distribuição dos esteranos regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} (adaptado de Huang & Meinschein, 1979); **B:** Concentração relativa dos esteranos e C_{27} e C_{29} nas amostras analisadas.

Com base na classificação do diagrama ternário é possível verificar uma alta contribuição de MO de origem terrestre e uma menor contribuição aquática, depositada num ambiente marinho aberto a terrestre, consequência da prevalência de C_{29} relativamente ao esterano C_{27} (Huang & Meinschein, 1979; Killups & Killups, 2005; Peters *et al.*, 2005). Esta indicação é comprovada pela razão C_{27}/C_{29} , apresentando valores maioritariamente inferiores a 1 ao longo de toda a sucessão estudada (Tabela 4 e Figura 24). Com base nos resultados das razões C_{27}/C_{29} e Pr/Fi foi realizado um gráfico de dispersão (Figura 29A) que permite averiguar rapidamente a possível origem da MO e nível de oxigénio disponível aquando da deposição.

A utilização de razões entre diferentes grupos de biomarcadores, nomeadamente a relação Dia/Est e Hop/Est , foi também aplicada no presente estudo. A razão Dia/Est é frequentemente utilizada na distinção entre rochas carbonatadas e rochas com elevado conteúdo argiloso (e.g. Mello *et al.*, 1988), sendo que os valores baixos desta razão ($Dia/Est < 0,3$) observados na grande maioria das amostras (11) são característicos de rochas pobres em material argiloso, como rochas carbonatadas (Peters *et al.*, 2005). As razões elevadas são consideradas típicas de rochas geradoras ricas em argila, usualmente encontradas em ambiente lacustre e/ou marinho deltaico, e são verificadas em apenas 3 amostras ao longo da sucessão (Figura 27).

A razão Hop/Est é utilizada como um indicador de origem da MO, assumindo que os hopanos são procedente de organismos procarióticos (maioritariamente bactérias), em oposição com a contribuição de organismos eucarióticos (algas e plantas superiores), precursores dos esteranos (Peters *et al.*, 2005). Utilizando a razão proposta por Mello *et al.* (1988), verificamos que esta razão apresenta valores elevados ($Hop/Est \geq 7$) praticamente ao longo de toda a sucessão estudada, sugerindo uma origem terrestre.

No caso das amostras P77 e Pi10 as elevadas concentrações de esteranos e consequente baixa razão com os hopanos ($\text{Hop/Est} \leq 4$), refletem a deposição de MO marinha (Tabela 4 e Figura 24).

6.2.2 - Indicadores de Variação do Potencial Redox

Um grupo de parâmetros moleculares foi utilizado para aferição do potencial reductor e estratificação da coluna de água, incluindo a razão Pr/Fi, a relação entre *n*-alcanos e isoprenóides, a concentração de hopanos estendidos, a razão TNH/H₃₀, a razão H₂₉/H₃₀ e a razão entre diasteranos e esteranos (Dia/Est). Estes parâmetros são dependentes de fatores diagenéticos, origem da MO e maturação térmica, no entanto os seus padrões de distribuição são indicadores de condições mais redutoras no interface água/sedimentos e potencialmente na coluna de água sobreposta (Didyk *et al.*, 1978; ten Haven *et al.*, 1987; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

▪ *n*-Alcanos e Isoprenóides

Apesar do significado exato da razão Pr/Fi ainda ser tema de debate (e.g. ten Haven *et al.*, 1987), esta relação obtida através do perfil da cromatografia gasosa, é um dos parâmetros geoquímicos mais aplicado na avaliação do potencial reductor do ambiente deposicional (Brooks *et al.*, 1969; Didyk *et al.*, 1978; Peters *et al.*, 2005). Segundo Dydik *et al.* (1978) esta relação permite averiguar as proporções relativas de produtos diagenéticos do fitol que são gerados em condições aeróbicas (pristano) e anaeróbicas (fitano). Assim, valores da razão menores ou próximos de 1 ($\text{Pr/Fi} < 1$) indicariam deposição anóxica em ambientes carbonatados marinhos, enquanto razões superiores a 1 ($\text{Pr/Fi} > 1$) são característicos de ambientes óxicos (Didyk *et al.*, 1978; ten Haven *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005). Com base nos dados obtidos no cálculo da razão Pr/Fi (Tabela 4) e tendo em conta a sua variação ao longo da sucessão estratigráfica (Figura 27), verifica-se que houve uma variação significativa nas condições do ambiente deposicional sugerindo múltiplos intervalos de anoxia que intercalaram com períodos de condições aeróbicas. É ainda possível verificar uma concentração de valores muito baixos na transição entre a Zona Polymorphum e Levisoni, coincidentes com o início da EIC, sugerindo um ambiente anóxico. No entanto, o transporte gravítico de sedimentos, identificados no mb. CC2 é um fenómeno geológico que pode levar a interpretações erradas deste parâmetro (ten Haven, 1987). Os depósitos turbidíticos, ricos em MO, podem ser encontrados intercalados entre sedimentos pelágicos, sendo que progressivas frentes de oxidação do subsolo vão alterar significativamente a MO instável destes sedimentos. Assumindo que a maioria do fitol continua a ser esterificado para clorofila, este efeito de oxidação pós-deposicional resultaria em razões Pr/Fi elevadas, não refletindo o ambiente deposicional original destes sedimentos ricos em MO. Os resultados intermédios verificados na relação entre a quantidade de *n*-alcanos comparativamente com os isoprenóides sugerem uma contribuição significativa de MO terrígena que foi depositada em condições anóxicas a subóxicas (Figura 28). Os valores da razão S/C situam-se no intervalo de valores

entre 0,02 e 1,80 (média de 0,57) e, apesar de apresentar uma variação distinta da razão Pr/Fi (Figura 27), corroboram a alternância entre os níveis de oxigénio disponível no ambiente deposicional.

▪ Terpanos e Esteranos

Outros parâmetros indicadores de potencial redox são apresentados na Tabela 4 e Figura 27. A concentração significativa de TNH, um trisnorhopano derivado de precursores nas bactérias anaeróbicas que vivem em condições fortemente redutoras, é outro fator indicador característico de ambientes anóxicos (Peters *et al.*, 2005). Foi calculada a razão TNH/H₃₀ para todas as amostras (Tabela 4) e os resultados parecem comprovar a variação no potencial redox ao longo da sucessão (Figura 27). O predomínio do norhopano H₂₉ em relação ao hopano H₃₀ é, como referido anteriormente, frequentemente associado a ambientes anóxicos, e os resultados obtidos indicam um predomínio de condições mais anaeróbicas durante a EIC, correspondente à parte basal do mb. CC2. A pequena concentração de homohopanos H₃₃ a H₃₅, que tendem a ser mais abundantes em condições deposicionais totalmente anóxicas (Peters *et al.*, 2005), apontam para variação nos níveis de oxigénio disponível no sistema. Por último, a aplicação da razão Dia/Est que, segundo Moldowan *et al.* (1986), a variação nesta relação, além do ambiente deposicional, pode ser influenciada pelo potencial redox do ambiente deposicional. Esta razão só foi determinada nalguns extratos e com resultados baixos (Dia/Est < 0,3), sugerindo um ambiente deposicional essencialmente anóxico.

6.2.3 - Avaliação do Grau de Evolução Térmica

A maturação ou evolução térmica é um dos principais efeitos físico-químicos, pelo qual a MO passa durante o estágio de deposição e evolução tectono-sedimentar de uma bacia. Consiste no avanço das transformações que ocorrem sob condições crescentes de soterramento e temperatura resultando na formação de hidrocarbonetos mais leves, podendo ser monitorizadas por uma série de indicadores geoquímicos, conhecidos como indicadores moleculares de maturação térmica (Tissot & Welte, 1984; Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Alguns destes parâmetros propostos na literatura foram selecionados, calculados e analisados para os extratos orgânicos em estudo, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela 4. A utilização de diagramas correlativos (Figura 31) permitiu aferir rapidamente o grau de maturação térmica dos extratos analisados e evolução ao longo da secção estratigráfica estudada (Figura 27).

No entanto, é preciso ressaltar que alguns parâmetros indicadores de maturação térmica podem ser influenciados por fatores adicionais, como a origem da MO e fatores diagenéticos, devendo ser aplicados com precaução (Moldowan *et al.*, 1986; Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

▪ Razão MOE/COT

A razão entre a quantidade de MOE (mg/g) e o COT aumenta com a maturação térmica (Tissot & Welte, 1984). Assim, a geração de óleo inicia-se quando esta razão atinge valores entre 0,05 e 0,1, sendo que extratos com razões inferiores a estes valores são consideradas imaturos (Peters *et al.*, 2005). A razão MOE/COT das amostras analisadas são extremamente baixos ao longo da secção (Figura 27), com valores entre 0,002 e 0,02 (Tabela 3), refletindo a natureza imatura dos extratos de rocha.

▪ *n*-Alcanos Normais e Isoprenóides

Com a evolução térmica são gerados preferencialmente alcanos lineares em relação aos compostos isoprenóides e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição nos valores das relações Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} , sugerindo um aumento da evolução térmica. A informação cruzada destas duas razões apresentada na Figura 28 parece apontar para a existência de algumas amostras relativamente maduras, especialmente aquelas com razões inferiores a 0,5 (Tabela 4). No entanto, este indicador é fortemente controlado pela composição original da MO, sendo que a origem maioritariamente terrestre identificada neste estudo sugere uma disponibilidade de pristano e fitano possivelmente elevada, visto que se tratam de derivados da clorofila. Segundo Peters *et al.* (2005), o parâmetro CPI também pode ser utilizado na avaliação rápida do grau de maturação. De acordo com estes autores os valores de CPI próximos da unidade ($CPI \approx 1$) são possíveis indicadores de maturação térmica, sendo que valores inferiores a 1 ($CPI < 1$) são pouco comuns e podem estar correlacionados com óleos imaturos ou betumes derivados de carbonatos ou ambientes hipersalinos. Os valores de CPI das amostras analisadas variam entre 0,98 e 2,31, com médias de 1,27 para o mb. CC1 e 1,13 no caso do mb. CC2 (Tabela 4). A existência de valores muito próximos à unidade (Figura 27) poderia indicar relativa maturação desses extratos, contudo este parâmetro é fortemente influenciado pela origem da MO, sendo que o forte aporte de MO terrestre identificado neste estudo poderá também influenciar os resultados e interpretações deste parâmetro.

▪ Razão Moretanos/Hopanos

Outro indicador de maturação é a relação entre hopanos com diferentes arranjos estruturais. Os moretanos são termicamente menos estáveis que os homólogos hopanos, verificando-se uma diminuição na concentração destes compostos com o avanço da maturação térmica. Conseqüentemente, o valor da relação entre moretanos e os seus hopanos correspondentes decresce de valores próximos de 0,8 em betumes imaturos para valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (Mackenzie *et al.*, 1980; Seifert & Moldowan, 1980). Como é possível verificar na Tabela 4 e Figura 27, as amostras analisadas apresentam valores da razão M_{30}/H_{30} relativamente constantes ao longo da secção, variando entre 0,36 a 0,70 (média de 0,57), sugerindo que todos os extratos são termicamente imaturos.

▪ **Isomerização nos hopanos e esteranos**

Os processos de isomerização que ocorre em diferentes posições das estruturas moleculares de hopanos e esteranos são sensíveis aos efeitos de maturação térmica, sendo que a abundância de isómeros termicamente mais estáveis aumenta com o incremento de maturação. Nos hopanos, durante a maturação térmica, a razão 22S/(22S+22R) do homohopano H₃₂ apresenta variações de 0 a aproximadamente 0,6, atingindo os valores de equilíbrio (0,57 a 0,62) no início da “janela de geração de óleo” (Seifert & Moldowan, 1986). De acordo com a Tabela 4, os valores obtidos para esta razão encontram-se na faixa entre 0,43 e 0,57, indicando que as amostras não atingiram a fase de geração de óleo. A amostra Pi15 (mb. CC2 apresenta um valor extremo (0,73), valor superior à fase de equilíbrio e sugerindo que a amostra atingiu maturidade. No entanto, é possível averiguar no respetivo fragmentograma do ião m/z 191 (Anexo C) que os picos do composto H₃₂ encontram-se na sobrelevação da linha de base e logo este valor não é válido.

Semelhante princípio é aplicado aos processos de isomerização nos esteranos regulares, com a aplicação das razões 20S/(20S+20R) e ββ/(ββ+αα) nos estudos de maturação. Com o aumento da maturação térmica, a razão 20S/(20S+20R) aumenta de 0 até aproximadamente 0,5 e seus valores de equilíbrio (0,52 e 0,55) são atingidos no pico da “janela de geração do óleo” (Seifert & Moldowan, 1986). A razão ββ/(ββ+αα) também aumenta com o incremento da maturação térmica, desde valores próximos a 0 até aproximadamente 0,7, sendo que os valores 0,67 e 0,71 definem a fase de equilíbrio (Seifert & Moldowan, 1986). Os resultados da razão S/(S+R) aplicada nos esteranos C₂₇ e C₂₉ apresenta valores entre 0,17- 0,29 e 0,18 - 0,28, mas com um valor médio idêntico (0,23). A razão de isomerização ββ/(ββ+αα) do esterano C₂₇ apresenta um valor médio de 0,24 correspondente a um intervalo de valores entre 0,08 e 0,39 (Tabela 4). A utilização de gráficos correlativos entre as diferentes razões de isomerização (Figura 31A e B) mostram que todas as amostras apresentaram valores baixos para estas razões e distantes da faixa de equilíbrio, caracterizando um estágio imaturo de evolução térmica.

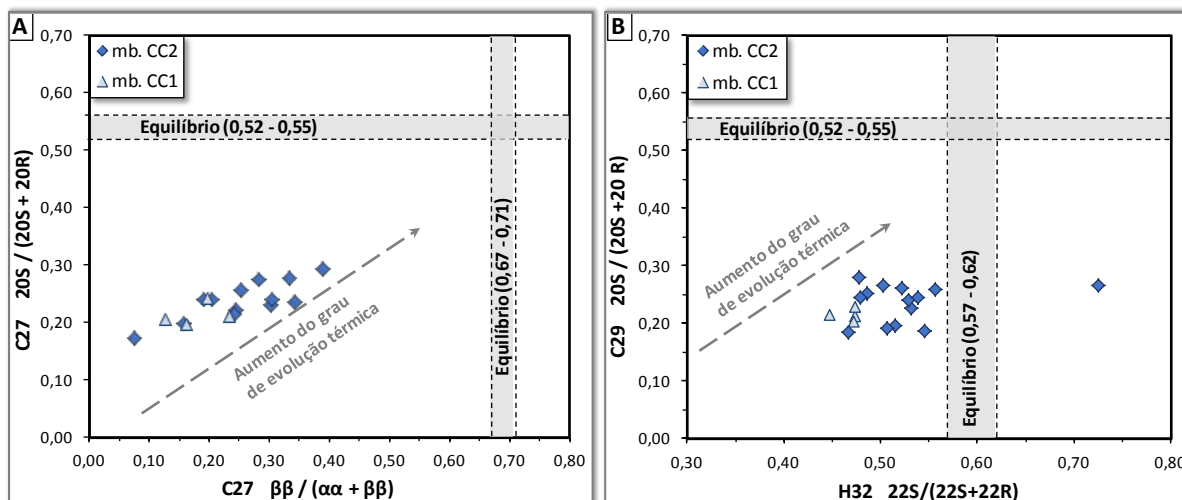
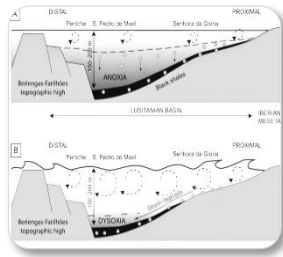


Figura 31 - Maturação térmica dos extratos analisados com base na isomerização de hopanos e esteranos. **A:** Relação entre a razão ββ/(ββ+αα) e a razão 20S/(20S+20R) do esterano C₂₇; **B:** Relação entre a razão 22S/(22S+22R) do homohopano H₃₂ e a razão 20S/(20S+20R) do esterano C₂₉.



CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

O presente estudo apresenta uma abordagem do ponto de vista da geoquímica orgânica, visando a caracterização e avaliação da MO depositada no intervalo correspondente ao EAOT na região de Peniche, numa sucessão estratigráfica que apresenta características muito particulares dentro do contexto evolutivo da BL. Os depósitos margocalcários marinhos enquadrados nos membros 1 e 2 da Fm. do Cabo Carvoeiro foram analisados com base em métodos geoquímicos detalhados, nomeadamente a extração do betume, cromatografia líquida e CG-EM. Foram integrados diversos parâmetros geoquímicos, incluindo os teores de COT e ST, a determinação do RI e uma análise compreensiva de parâmetros moleculares (biomarcadores saturados) avaliados no betume extraído das 30 amostras de rocha. As variações verticais destes parâmetros comprovaram ser ferramentas fundamentais na avaliação da origem biológica da MO, riqueza orgânica, maturação térmica e condições paleodeposicionais de um período marcado por perturbações globais do ciclo do carbono, extinção em massa e deposição generalizada de sedimentos ricos em conteúdo orgânico.

Geoquímica Orgânica em Rocha Total

O impacto do EAOT apresenta uma grande variação geográfica em termos de conteúdo de MO e nível de oxigenação no fundo marinho, favorecidos por mecanismos globais, contudo, são altamente dependentes de processos e condições locais (e.g. Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012). De acordo com Hesselbo *et al.* (2007), apesar do Toarciano da BL não apresentar uma secção rica em MO devido a particularidades locais, a incursão negativa do $\delta^{13}\text{C}$ observada na base da Zona Levisoni foi relacionada ao EAOT e o seu registo é assinalado de forma relativamente síncrona na Europa Central e Ocidental, com ampla sedimentação orgânica. Os baixos valores de COT, quase exclusivamente abaixo de 1%, registados ao longo da sucessão estratigráfica, não coincidem com aqueles observados no mesmo intervalo à escala norte-europeia (e.g. Jenkyns *et al.*, 2002), mas encontram-se de acordo com estudos prévios realizados na BL (e.g. Oliveira *et al.*, 2006). De facto, a inexistência de “black shales” na sucessão estratigráfica estudada é um claro indicador de condições sedimentares locais muito particulares (Duarte, 1997; Duarte *et al.*, 2004a, 2004b), comprovando que esta característica não deve ser utilizada como único parâmetro caracterizador de ambientes marinhos anóxicos numa escala global durante o Toarciano inferior.

As características sedimentares únicas identificadas nesta região da BL são comprovadas na análise do conteúdo em carbonatos, obtido pelo cálculo do RI, apresentando uma quebra súbita na transição entre os dois membros, coincidente com o aparecimento dos depósitos de fluxo gravítico e correspondendo ao início da EIC negativa. Os valores mantêm-se relativamente baixos na base deste membro e comprovam a crise na produção de carbonato associado ao EAOT (e.g. Hermoso *et al.*, 2009b). O incremento progressivo ao longo do segundo membro acompanha também a tendência da curva de concentração de $\delta^{13}\text{C}$ realizado neste perfil por Hesselbo *et al.* (2007) e correlacionada com outros perfis de referência em várias geografias.

Entre os resultados obtidos destaca-se a amostra P77 (localizada 22 metros acima do limite Pliensbaquiano - Toarciano), enquadrada no mb. CC2 e correspondendo a um nível próximo do final da EIC negativa previamente identificada (Hesselbo *et al.*, 2007), que revela características muito particulares no contexto do presente estudo. Apresenta um conteúdo orgânico elevado (2,72%) e tendo em conta os dados de ST, esta amostra poderá ter sido depositada num ambiente mais redutor.

Geoquímica Orgânica Molecular (Biomarcadores)

A análise da fração saturada dos hidrocarbonetos e a aplicação de vários parâmetros moleculares permitiu identificar variações no tipo e origem de MO, ambiente deposicional e nível de maturação térmica da MO preservada nos sedimentos. Os resultados demonstram que as amostras de rocha analisadas são maioritariamente compostas por MO de origem terrestre e uma menor contribuição aquática, tendo sido depositadas num ambiente marinho carbonatado. Esta conclusão é suportada pela distribuição bimodal dos *n*-alcanos, apresentando um predomínio dos compostos de cadeia longa, valores de CPI superiores ou próximos a 1, valores elevados das razões TAR e $n\text{C}_{31}/n\text{C}_{19}$ e a correlação entre os *n*-alcanos e isoprenóides. É possível verificar um incremento na contribuição terrestre na Zona Levisoni, coincidindo com o aparecimento de sequências turbidíticas, materializadas por sedimentos siliciclásticos (ver Wright & Wilson, 1984; Duarte, 1997). Os valores mais baixos destas razões indicam uma contribuição algal ou bacteriana, sendo verificados esporadicamente e correspondendo a níveis mais ricos em conteúdo orgânico. A concentração elevada dos terpanos pentacíclicos sugere, igualmente, uma fonte de MO proximal, essencialmente terrestre e depositada num ambiente carbonatado marinho. Esta indicação é também evidenciada pela abundância de terpanos tricíclicos de cadeia curta em relação aos componentes de cadeia estendida, resultando em razões $(\text{Tr}_{19}+\text{Tr}_{20})/\text{Tr}_{23}$ altas, a elevada abundância relativa de Tm e razões Hop/Est elevadas. Vários parâmetros confirmam um ambiente deposicional carbonatado marinho, nomeadamente os valores elevados da razão $\text{Tetr}_{24}/\text{Tr}_{23}$, valores baixos da razão $\text{Tr}_{24}/\text{Tr}_{23}$ e a razão $\text{H}_{31}\text{R}/\text{H}_{30}$, e a identificação dos terpanos tetracíclicos Tr_{25} e Tr_{26} . Em acordo com estas interpretações, a distribuição dos esteranos regulares identificados sugerem um predomínio de MO de origem terrestre depositada num ambiente deposicional marinho,

evidenciado pelo predomínio do esteranos regular C_{29} e baixas razões de C_{27}/C_{29} . A baixa concentração de diasteranos é característica de rochas carbonatadas.

Os diferentes parâmetros indicadores de nível de oxigénio disponível no sistema deposicional sugerem distintas condições de preservação da MO. É difícil afirmar que condições totalmente anóxicas prevaleceram devido à falta de evidências sedimentares, tais como laminação bem definida e alto conteúdo orgânico. No entanto, a coluna de água apresentou níveis de oxigénio disponível mais reduzidos durante alguns períodos, nomeadamente durante a Zona Levisoni, evidenciado pela sucessão de níveis argilosos laminados e pequenas evidências de bioturbação entre os 18 e 28 m, bem como o desaparecimento do registo em belemnites (Hesselbo *et al.*, 2007) e diminuição ou desaparecimento de organismos bentónicos (e.g. Comas-Rengifo *et al.*, 2015). Os indicadores moleculares geoquímicos de ambiente deposicional e potencial redox analisados sugerem uma alternância entre condições anóxicas e períodos mais aeróbicos, mas verifica-se uma clara tendência para condições mais redutoras na transição entre as zonas Polymorphum e Levisoni, coincidente aproximadamente com o início da EIC negativa. Estas indicações são verificadas pela relação S/C, valores maioritariamente baixos da razão Pr/Fi, variações na concentração relativa de TNH e pela razão elevada de H_{29}/H_{30} . Outros fatores apontam para períodos de maior disponibilidade oxigénio no sistema, nomeadamente a ausência de correlação entre as razões S/C e Pr/Fi, razões entre *n*-alcanos e isoprenóides (Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18}) com valores intermédios. A pequena concentração de homohopanos estendidos é outro indicador de ausência de condições completamente anóxicas.

Várias explicações permanecem possíveis para explicar estas alterações ambientais abruptas e frequentes, sendo usualmente apontadas as variações climáticas e a particular configuração restrita da bacia como as principais causas. No caso particular da BL, a influência da tectónica local e a geodinâmica regional, materializada pelo soerguimento do bloco das Berlengas (e.g. Duarte, 1997; Kullberg *et al.*, 2013), originou um configuração confinada e restrita, com forte influência nas condições deposicionais, particularmente a nível do oxigénio disponível no sistema e no aporte de sedimentos e material orgânico continental. O desenvolvimento de condições disóxicas/anóxicas à escala da bacia é possível nestas condições (mecanismos descritos no modelo de bacias restritas por McArthur *et al.*, 2008), sendo que na BL estes períodos de estratificação das águas marinhas são interrompidos por sequências semelhantes às observadas em eventos de natureza turbidítica e/ou tempestítica, com um forte influxo de material continental detrítico invadindo a plataforma carbonatada de águas rasas instalada. Estes episódios são frequentes durante a Zona Levisoni e encontram-se associados a fases temporárias de oxidação do subsolo, sendo que a morfologia da bacia, com o bloco emerso das Berlengas a oeste, promoveria o retorno de condições mais redutoras.

Os indicadores moleculares aplicados no estudo do nível de maturação ou evolução térmica das amostras revelaram que todas as amostras estudadas encontram-se ter-

micamente imaturas para gerar hidrocarbonetos. Estes resultados são suportados ainda por estudos anteriores realizados por Oliveira *et al.* (2006), que classifica todas as amostras como imaturas e identifica apenas a amostra P77 com alto potencial gerador (S_2 de 8,52 mgHC/g rocha), com IH de 327,7 mgHC/g COT e T_{max} de 427°C.

Trabalhos Futuros

Conclusivamente, neste estudo reconhece-se a importância da integração dos parâmetros de biomarcadores para o estudo do conteúdo orgânico de unidades sedimentares que representam um ambiente deposicional distinto a nível global, mas com características locais muito particulares. O trabalho realizado permitiu adicionar informações sobre o ambiente deposicional durante o EAOT e a integração dos resultados da análise dos componentes orgânicos com as fases de desenvolvimento da BL. Torna-se claro que nenhuma informação isolada de geoquímica ou de marcadores biológicos é suficiente na avaliação e caracterização de um ambiente deposicional específico. A necessidade de um estudo mais abrangente, nomeadamente estudos de petrografia orgânica, envolvendo a análise microscópica da vitrinite, identificação de palinofácies e coloração de esporos, para nomear algumas das análises complementares deve ser considerada. A continuidade dos trabalhos de caracterização da MO depositada neste intervalo estratigráfico é necessário para uma correta compreensão das variações deposicionais tanto a nível bacinal, com a realização de estudos semelhantes noutras geografias da BL ou numa escala global, com a possível correlação com outras bacias sedimentares.

Referências Bibliográficas

- AL-SUWAIDI, A.H., ANGELOZZI, G.N., BAUDIN, F., DAMBORENEA, S.E., HESSELBO, S.P., JENKYN, H.C., MANCENÍDO, M.O., RICCARDI, A.C., 2010. First record of the Early Toarcian Oceanic Anoxic Event from the Southern Hemisphere, Neuquén Basin, Argentina. *Journal of the Geological Society, London*, 167, pp. 633-636.
- ALVES, T.M., GAWTHORPE, R.L., HUNT, D.W., MONTEIRO, J.H., 2002. Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 19, pp. 727-754.
- ALVES, T.M., MANUPPELLA, G., GAWTHORPE, R.L., HUNT, D.W., MONTEIRO, J.H., 2003. The depositional evolution of diapir- and fault-bounded rift basins: examples from the Lusitanian Basin of West Iberia. *Sedimentary Geology*, 162, pp. 273-303.
- AQUINO NETO, F.R., TRENDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum, In: BJOROY, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, pp. 659-667.
- ARSENAULT, J. C., MCDONALD, P. D., 2014. *Beginners Guide to Liquid Chromatography*. Waters Corporation, 56 p.
- ARTHUR, M.A., JENKYN, H.C., BRUMSACK, H.-J., SCHLANGER, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic-carbon-rich Cretaceous sequences. In: GINSBURG, R.N., BEAUDOIN, B. (Eds.), *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, pp. 75-119.
- AZERÊDO, A.C., DUARTE, L.V., HENRIQUES, M.H., MANUPPELLA, G., 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 43 p.
- AZERÊDO, A.C., DUARTE, L.V., SILVA, R.L., 2014. Configuração sequencial em ciclos (2ª ordem) de fácies transgressivas-regressivas do Jurássico Inferior e Médio da Bacia Lusitânica (Portugal). IX CNG/2º CoGePLiP, Porto 2014, *Comunicações Geológicas*, 101, Especial I, pp. 383-386.
- 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.
- BAILEY, T.R., ROSENTHAL, Y., MCARTHUR, J.M., VAN DE SCHOOTBRUGGE, B., THIRLWALL, M.F., 2003. Paleooceanographic changes of the Late Pliensbachian-Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 212, pp. 305-320.
- BERNER, R.A., RAISWELL, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12, pp. 365-36.
- BLUMENBERG, M., KRÜGER, M., NAUHAUS, K., TALBOT, H.M., OPPERMANN, B.I., SEIFERT, R., PAPE, T., MICHAELIS, W., 2006. Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus *Desulfovibrio*). *Environmental Microbiology*, 8, pp. 1220-1227.
- BODIN, S., MATTIOLI, E., FRÖHLICH, S., MARSHALL, J.D., BOUTIB, L., LAHSINI, S., REDFERN, J., 2010. Toarcian carbon isotope shifts and nutrient changes from the Northern

- margin of Gondwana (High Atlas, Morocco, Jurassic): Palaeoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297, pp. 377-390.
- BOULILA, S., GALBRUN, B., HURET, E., HINNOV, L.A., ROUGET, I., GARDIN, S., BARTOLINI, A., 2014. Astronomical calibration of the Toarcian Stage: Implications for sequence stratigraphy and duration of the early Toarcian OAE. *Earth and Planetary Science Letters*, 386, pp. 98-111.
- BOUSSAHA, M., PITTET, B., MATTIOLI, E., DUARTE, L.V., 2014. Spatial characterization of the late Sinemurian (Early Jurassic) palaeoenvironments in the Lusitanian Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 409, pp. 320-339.
- BROOKS, J.D., GOULD, K., SMITH, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum, *Nature*, 222, pp. 257-259.
- CABRAL, M.C., LOUREIRO, I.M., DUARTE, L.V., AZERÊDO, A.C., 2013. Registo da extinção dos Metacopina (Ostracoda, Crustacea) no Toarciano de Rabaçal, região de Coimbra. *In: DUARTE, L.V., SILVA, R.L., Azevêdo, A.C. (Eds.), Fácies carbonatadas ricas em matéria orgânica do Jurássico da Bacia Lusitânica. Novos contributos paleontológicos, sedimentológicos e geoquímicos. Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, pp. 63-68.
- CARUTHERS, A.H., GRÖCKE, D.R., SMITH, P.L., 2011. The significance of an Early Jurassic (Toarcian) carbon-isotope excursion in Haida Gwaii (Queen Charlotte Islands), British Columbia, Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 307, pp. 19-26.
- CECCA, F., MACCHIONI, F., 2004. The two Early Toarcian (Early Jurassic) extinction events in ammonoids. *Lethaia*, 35, pp. 35-56.
- COHEN, A.S., COE, A.L., HARDING, S.M., SCHWAR, L., 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology*, 32, pp. 157-160.
- COHEN, K.M., FINNEY, S.C., GIBBARD, P.L., FAN, J.-X., 2013 (updated). The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36, pp. 199-204.
- COMAS-RENGIFO, M. J., DUARTE, L. V., FÉLIX, F., GARCÍA JORAL, F., GOY, A., ROCHA, R. B., 2015. Latest Pliensbachian- Early Toarcian brachiopod assemblages from the Peniche section (Portugal) and its correlation. *Episodes*, 38 (1), pp. 2-7.
- COMAS-RENGIFO, M. J., DUARTE, L.V., GARCÍA JORAL, F., GOY, A., 2013. Los braquiópodos del Toarciense Inferior (Jurásico) en el área de Rabaçal-Condeixa (Portugal): distribución estratigráfica y paleobiogeografía. *In: DUARTE, L.V., SILVA, R.L., AZERÊDO, A.C. (Eds.), Fácies carbonatadas ricas em matéria orgânica do Jurássico da Bacia Lusitânica. Novos contributos paleontológicos, sedimentológicos e geoquímicos. Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, pp. 63-68.
- CUNHA, P.P., PENA DOS REIS, R., 1995. Cretaceous sedimentary and tectonic evolution of the northern sector of the Lusitanian Basin (Portugal). *Cretaceous Research*, 16, pp. 155-170.
- DE GRANDE, S.M.B., AQUINO NETO, F.R., MELLO, M.R., 1993. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*, 20, pp. 1039-1047.
- DEGANI, A.L.G., CASS, Q.B., VIEIRA, P.C., 1998. Cromatografia - um breve ensaio. *Química Nova na Escola*, 7, pp. 21-25.

- DEMAISON, G.J.; MOORE, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *AAPG Bulletin*, 64, pp. 1179-1209.
- DIDYK, B.M., SIMONEIT, B.R.T., BRASSELLI, S.C., EGLINTON, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- DIMUCIO, L.A., DUARTE, L.V., CUNHA, L., 2014. Facies and Stratigraphic Controls of the Palaeokarst Affecting the Lower Jurassic Coimbra Group, Western Central Portugal. In: ROCHA, R.B., PAIS, J.C., KULLBERG, J.C., FINNEY, S. (Eds.), *STRATI 2013, First International Congress on Stratigraphy - At the Cutting Edge of Stratigraphy*, Springer, Heidelberg, pp. 787-791.
- DERA, G., PUCÉAT, E., PELLENARD, P., NEIGE, P., DELSATE, D., JOACHIMSKI, M.M., REISBERG, L., MARTINEZ, M., 2009. Water mass exchange and variations in seawater temperature in the NW Tethys during the Early Jurassic: Evidence from neodymium and oxygen isotopes of fish teeth and belemnites. *Earth and Planetary Science Letters*, 286, pp. 198-207.
- DORICH, B., FRANCIS, E., MURPHY, B., RICHTER, B., HENDERSON, S., 2008. Accelerated Solvent Extraction With Acid Pretreatment for Improved Laboratory Productivity. American Laboratory (2008). Consultado em Janeiro de 2015: <http://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/743-Accelerated-Solvent-Extraction-With-Acid-Pretreatment-for-Improved-Laboratory-Productivity/>
- DUARTE, L.V., 1997. Facies analysis and sequential evolution of the Toarcian-Lower Aalenian series in the Lusitanian Basin (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 83, pp. 65-94.
- DUARTE, L.V., 2004. The geological heritage of the Lower Jurassic of Central Portugal: selected sites, inventory and main scientific arguments. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 110 (1), pp. 381-388.
- DUARTE, L.V., 2007. Lithostratigraphy, sequence stratigraphy and depositional setting of the Pliensbachian and Toarcian series in the Lusitanian Basin (Portugal). *Ciências da Terra (UNL)*, 16, pp. 17-23.
- DUARTE, L.V., 2010. Mudanças globais no Toarciano inferior de Portugal. Relevância científica e impacto educativo. *Revista Electrónica de Ciências da Terra*, 15 (18).
- DUARTE, L.V., OLIVEIRA, L.C.V., RODRIGUES, R., 2007. Carbon isotopes as a sequence stratigraphic tool: examples from the Lower and Middle Toarcian marly limestones of Portugal. *Boletín Geológico y Minero*, 118 (1), pp. 3-17.
- DUARTE, L.V., PERILLI, N., DINO, R., RODRIGUES, R., PAREDES, R., 2004a. Lower to Middle Toarcian from the Coimbra region (Lusitanian Basin, Portugal): sequence stratigraphy, calcareous nannofossils and stable-isotope evolution. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 110, pp. 115-127.
- DUARTE, L.V., SILVA, R.L., AZERÊDO, A.C., PAREDES, R., RITA, P., 2014. A Formação de Coimbra na região de S. Pedro de Moel (Oeste de Portugal). Caracterização litológica, definição litostratigráfica e interpretação sequencial. IX CNG/2º CoGePLiP, Porto 2014, *Comunicações Geológicas* 101, Especial I, pp. 421-425.
- DUARTE, L.V., SILVA, R.L., MENDONÇA FILHO, J.G., AZERÊDO, A.C., CABRAL, M.C., COMAS-RENGIFO, M.J., CORREIA, G., FERREIRA, R., LOUREIRO, I.M., PAREDES, R., PEREIRA, A., POÇAS RIBEIRO, N., 2013. O Projecto PTDC/CTE-GIX/098968/2008

- Estratigrafia de alta resolução das séries carbonatadas marinhas ricas em matéria orgânica do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica: Perspectivas iniciais e resultados obtidos. *In*: DUARTE, L.V., SILVA, R.L., AZERÊDO, A.C. (Eds.), Fácies carbonatadas ricas em matéria orgânica do Jurássico da Bacia Lusitânica. Novos contributos paleontológicos, sedimentológicos e geoquímicos. *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, pp. 7-13.
- DUARTE, L.V., SILVA, R.L., MENDONÇA FILHO, J., OLIVEIRA, L.C.V., 2010a. Evidências geoquímicas do Jurássico Inferior de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal): Estado de arte e perspectivas futuras. *In*: FLORES, D. & MARQUES, M. (Eds.), Saídas de Campo do X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/XVI Semana de Geoquímica. *Memórias*, 15, Universidade do Porto, Porto, pp. 3-24.
- DUARTE L.V., SILVA, R.L., MENDONÇA FILHO, J.G., POÇAS RIBEIRO, N., CHAGAS, R.B.A., 2012. High-resolution stratigraphy, Palynofacies and source rock potential of the Água de Madeiros Formation (Upper Sinemurian) of the Lusitanian Basin, Portugal. *Journal of Petroleum Geology*, 35 (2), pp. 105-126.
- DUARTE, L.V., SILVA, R.L., OLIVEIRA, L.C.V., COMAS-RENGIFO, M.J., SILVA, F., 2010b. 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., SOARES, A.F., 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 89, pp. 135-154.
- DUARTE, L.V., WRIGHT, V.P., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, S., ELMI, S., KRAUTTER, M., AZERÊDO, A.C., HENRIQUES, M.H., RODRIGUES, R., PERILLI, N., 2004b. Early Jurassic carbonate evolution in the Lusitanian Basin: facies, sequence stratigraphy and cyclicity. *In*: DUARTE, L.V., HENRIQUES, M.H. (Eds.), *Carboniferous and Jurassic Carbonate Platforms of Iberia. 23rd LAS Meeting on Sedimentology, Field Trip Guide Book Vol. 1*, Coimbra, pp. 45-71.
- DUNCAN, R.A., HOOPER, P.R., REHACEK, J., MARSH, J.S., DUNCAN, A.R., 1997. The timing and duration of the Karoo igneous event, southern Gondwana. *Journal of Geophysical Research*, 102 (B8), pp. 18127-18138.
- ELMI, S., 2006. Pliensbachian/Toarcian boundary: the proposed GSSP of Peniche (Portugal), *Volumina Jurassica*, IV, pp. 5-16.
- ERBA, E., BARTOLINI, A., LARSON, R.L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology*, 32 (2), pp. 149-152.
- FARRIMOND, P., EGLINTON, G., BRASSEL, 1989. Toarcian anoxic event in Europe: an organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 6, pp. 136-147.
- GÓMEZ, J.J., GOY, A., 2011. Warming-driven mass extinction in the Early Toarcian (Early Jurassic) of northern and central Spain. Correlation with other time-equivalent European sections. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 306, pp. 176-195.
- GÓMEZ, J.J., GOY, A., CANALES, M.L., 2008. Seawater temperature and carbon isotope variations in belemnites linked to mass extinction during the Toarcian (Early Jurassic) in Central and Northern Spain. Comparison with other European sections. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 258, pp. 28-58.

- GRÖCKE, D.R., HORI, R.S., TRABUCHO-ALEXANDRE, J., KEMP, D.B., Schwark, L., 2011. An open ocean record of the Toarcian oceanic anoxic event. *Solid Earth*, 2, pp. 245-257.
- GUÉRY, F., MONTENAT, C., VACHARD, D., 1986. Evolution tectono-sédimentaire du bassin portugais au Mésozoïque suivant la transversale de Peniche (Estremadura). *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, 10, pp. 83-94.
- HERMOSO, M., LE CALLONEC, L., MINOLETTI, F., RENARD, M., HESSELBO, S.P., 2009a. Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfractions (Jurassic, Paris Basin). *Earth and Planetary Science Letters*, 255, pp. 194-203.
- HERMOSO, M., MINOLETTI, F., LE CALLONEC, L., JENKYN, H.C., HESSELBO, S.P., RICKABY, R.E.M., RENARD, M., DE RAFELIS, M., EMMANUEL, L., 2009b. Global and local forcing of Early Toarcian seawater chemistry: A comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins). *Paleoceanography*, 24 (4), PA4208.
- HERMOSO, M., MINOLETTI, F., PELLENARD, P., 2013. Black shale deposition during Toarcian super-greenhouse driven by sea level. *Climate of the Past*, 9, pp. 4365-4384.
- HESSELBO, S.P., GRÖCKE, D.R., JENKYN, H.C., BJERRUM, C.J., FARRIMOND, P., BELL, H.S.M., GREEN, O.R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, 406, pp. 392-395.
- HESSELBO, S., JENKYN, H., DUARTE, L.V., OLIVEIRA, L.C., 2007. Carbon isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, 253, pp. 455-470.
- HESSELBO, S.P., JENKYN, H.C., DUARTE, L.V., OLIVEIRA, L.C.V., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, 253, pp. 455-470.
- HORSFIELD, B., RULLKOTTER, J., 1994. Diagenesis, Catagenesis, and Metagenesis of Organic Matter. In: MAGOON, L. B., DOW, W. G. (Eds.), *The Petroleum System - From Source to Trap, AAPG Special Volumes*, 60, pp. 189-199.
- HUANG, C., HESSELBO, S.P., 2014. Pacing of the Toarcian Oceanic Anoxic Event (Early Jurassic) from astronomical correlation of marine sections. *Gondwana Research*, 25 (4), pp. 1348-1356.
- HUANG, W.-Y., MEINSCHEIN, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, pp. 739-45.
- IZUMI, K., MIYAJI, T., TANABE, K., 2012. Early Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event recorded in the shelf deposits in the northwestern Panthalassa: Evidence from the Nishinakayama Formation in the Toyora area, west Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 315-316, pp. 100-108.
- JENKYN, H.C., 1980. Cretaceous anoxic events: From continents to oceans. *Journal of the Geological Society, London*, 137, pp. 171-188.
- JENKYN, H.C., 1988. The Early Toarcian (Jurassic) event: stratigraphy, sedimentary and geochemical evidence. *American Journal of Science*, 288, pp. 101-151.
- JENKYN, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11 (3), GC002788.

- JENKYNS, H.C., CLAYTON, C.J., 1986. Black shales and carbon isotopes from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology*, 33, pp. 87-106.
- JENKYNS, H.C., CLAYTON, C.J., 1997. Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the Early Toarcian anoxic event. *Sedimentology*, 44, pp. 687-706.
- JENKYNS, H.C., JONES, C.E., GRÖCKE, D.R., HESSELBO, S.P., PARKINSON, D.N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: Applications, limitations and implications for palaeoceanography. *Journal of the Geological Society*, 159, pp. 351-378.
- JONES, C.E., JENKYNS, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 301, pp. 112-149.
- KAFOUSIA, N., KARAKITSIOS, V., KENJO, S., JENKYNS, H.C., MATTIOLI, E., 2011. A global event with a regional character: the Early Toarcian Oceanic Anoxic Event in the Pindos Ocean (northern Peloponnese, Greece). *Geological Magazine*, 148 (4), pp. 619-631.
- KAFOUSIA, N., KARAKITSIOS, V., MATTIOLI, E., KENJO, S., JENKYNS, H.C., 2014. The Toarcian Oceanic Anoxic Event in the Ionian Zone, Greece. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 393, pp. 135-145.
- KEMP, D.B., COE, A.L., COHEN, A.S., SCHWARK, L., 2005. Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. *Nature*, 437, pp. 396-399.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. 2nd Edition, Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido, 393 p.
- KULLBERG, J.C., ROCHA, R.B., SOARES, A.F., REY, J., TERRINHA, P., AZERÊDO, A.C., CALLAPEZ, P., DUARTE, L.V., KULLBERG, M.C., MARTINS, L., MIRANDA, R., ALVES, C., MATA, J., MADEIRA, J., MATEUS, O., MOREIRA, M., NOGUEIRA, C.R., 2013. A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In: DIAS, R., ARAÚJO, A., TERRINHA, P., KULLBERG, J.C. (Eds.), *Geologia de Portugal, Volume II - Geologia Mesozoica de Portugal*. Escolar Editora, Lisboa, 798 p.
- LECKIE, R.M., BRALOWER, T.J., CASHMAN, R., 2002. Oceanic anoxic events and plankton evolution: Biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous. *Paleoceanography*, 17(3), PA000623.
- LEVENTHAL, J.S., 1995. Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (6), pp. 1207- 1211.
- LÉZIN, C., ANDREU, B., PELLENARD, P., BOUCHEZ, J., EMMANUEL, L., FAURÉ, P., LANDREIN, P., 2013. Geochemical disturbance and paleoenvironmental changes during the Early Toarcian in NW Europe. *Chemical Geology*, 341, pp. 1-15.
- LITTLE, C.T.S., BENTON, M.J., 1995. Early Jurassic mass extinction: a global long-term event. *Geology*, 23, pp. 495-498.
- MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, pp. 1709-1721.

- MATTIOLI, E., PITTET, B., PETITPIERRE, L., MAILLIOT, S., 2009. Dramatic decrease of pelagic carbonate production by nanoplankton across the Early Toarcian anoxic event (T-OAE). *Global and Planetary Change*, 65, pp. 134-145.
- MAZZINI, A., SVENSEN, H., LEANZA, H.A., CORFU, F., PLANKE, S., 2010. Early Jurassic shale chemostratigraphy and U-Pb ages from the Neuquén Basin (Argentina): Implications for the Toarcian Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 297 (3), pp. 633-645.
- MCARTHUR, J.M., DONOVAN, D.T., THIRLWALL, M.F., FOUKE, B.W., MATTEY, D., 2000. Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event, the duration of ammonite biozones, and belemnite palaeotemperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, pp. 269-285.
- MCARTHUR, J.M., ALGEO, T.J., VAN DE SCHOOTBRUGGE, B., LI, Q., HOWARTH, R.J., 2008. Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 23, PA4217.
- MELLO, M.R., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C., CHICARELLI, M.I., BRASSEL, S.C., MAXWELL, J.R., 1988. Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*, 13, pp. 31-45.
- MENDONÇA FILHO, J.G., 2010. Geoquímica do Petróleo. In: FLORES, D., MARQUES, M., (Eds.), XVI Semana de Geoquímica/X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Porto, *Memórias*, 16, pp. 3-56.
- MENDONÇA FILHO, J.G., MENEZES, T.R., 2001. Curso de Palinofácies e Fácies Orgânica (não publicado), UFRJ, Rio de Janeiro, 114 p.
- MENDONÇA FILHO, J.G., MENEZES, T.R., MENDONÇA, J.O., OLIVEIRA, A.D., SILVA, T.F., RONDON, N.F., SILVA, F.S., 2012. Organic Facies: Palynofacies and Organic Geochemistry Approaches, In: Panagiotaras, D. (Org.), *Geochemistry Earth's system processes*. InTech, Patras, ISBN 978-9-53-510586-2, vol. 1, pp. 211-245.
- MOLDOWAN, J.M., SEIFERT, W.K., GALLEGOS, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, pp. 1255-1268.
- MOLDOWAN, J.M., SUNDARAMAN, P., SCHOELL, M., 1986. Sensitivity of Biomarker Properties to Depositional Environment and/or Source Input in the Lower Toarcian of S.W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10, pp. 915-926.
- MONTENAT, C., GUÉRY, F., JAMET, M., BERTHOU, P.Y., 1988. Mesozoic evolution of the Lusitanian Basin: comparison with the adjacent margin. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results*, 103, pp. 757-775.
- MOUSTERDE, R., 1955. Le Lias de Peniche. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 36, pp. 87-115.
- OLIVEIRA, L.C.V., DINO, R., DUARTE, L.V., PERILLI, N., 2007. Calcareous nannofossils and palynomorphs from Pliensbachian-Toarcian boundary in Lusitanian basin, Portugal. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 10, pp. 5-16.
- OLIVEIRA, L.C.V., RODRIGUES, R., DUARTE, L.V., LEMOS, V., 2006. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos es-

- táveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14, pp. 207-234.
- OTHMAN, R. S., 2003. Petroleum Geology of the Gunnedah-Bowen-Surat Basins, Northern New South Wales. Stratigraphy, Organic Petrology and Organic Geochemistry. Tese de Doutorado (não publicada), 379 p.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1979. Hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51, pp. 709-729.
- PÁLFY, J., SMITH, P.L., 2000. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo-Ferrar flood basalt volcanism. *Geology*, 28, pp. 747-750.
- PANCOST, R.D., CRAWFORD, N., MAGNESS, S., TURNER, A., JENKYN, H.C., MAXWELL, J.R., 2004. Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. *Journal of the Geological Society, London*, 161, pp. 353-364.
- PENA DOS REIS, R., CUNHA, P.P., DINIS, J.L., TRINCÃO, P., 2000. Geologic evolution of Lusitanian Basin during Late Jurassic (Portugal). *GeoResearch Forum*, Vol. 6, pp. 345-356.
- PETERS, K.E., CASSA, M.R., 1994. Applied Source Rock Geochemistry, in Magoon, L.B. & Dow, W.G. (Eds.), The petroleum system - From source to trap. Tulsa, Okla., *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 60, pp. 93-117.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., 2005. *The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd Edition, Cambridge University Press, Nova Iorque, 1132 p.
- PHILP, R.P., GILBERT, T.D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 10, pp. 73-84.
- PINHEIRO, L.M., WILSON, R.C.L., REIS, R.P., WHITMARSH, R.B., RIBEIRO, A., 1996. The western Iberian margin: A geophysical and geological overview. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results*, 149, pp. 3-23.
- PINTO, S., CABRAL, M.C., DUARTE, L.V., 2007. The ostracod faunas from the Lower Toarcian of Peniche (Portugal): stratigraphic distribution. *XXIII Jornadas de Paleontologia de la Sociedad Española de Paleontologia*, pp. 183-184.
- PITTET, B., SUAN, G., LENOIR, F., DUARTE, L.V., MATTIOLI, E., 2014. Carbon isotope evidence for sedimentary discontinuities in the lower Toarcian of the Lusitanian Basin (Portugal): Sea level change at the onset of the Oceanic Anoxic Event, *Sedimentary Geology*, 303, pp. 1-14.
- POÇAS RIBEIRO, N., MENDONÇA FILHO, J.G., DUARTE, L.V., SILVA, R.L., MENDONÇA, J.O., SILVA, T.F., 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.
- RASMUSSEN, E.S., LOMHOLT, S., ANDERSEN, C., VEJBAEK, O.V., 1998. Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300, pp. 199-225.

- REY, J., DINIS, J.L., CALLAPEZ, P., CUNHA, P.P., 2006. Da rotura continental à margem passiva. Composição e evolução do Cretácico de Portugal. *Cadernos de Geologia de Portugal*. Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 75 p.
- RIBEIRO, A., ANTUNES, M.T., FERREIRA, M.P., ROCHA, R.B., SOARES, A.F., ZBYSZEWSKI, G., ALMEIDA, F.M., CARVALHO, D., MONTEIRO, J.H., 1979. Introduction à la Géologie Générale du Portugal. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa, 114 p.
- RIBEIRO, A., SILVA, J.B., CABRAL, J., DIAS, R., FONSECA, P., KULLBERG, M.C., TERRINHA, P., KULLBERG, J.C., 1996. Tectonics of the Lusitanian Basin. *Final Report, Proj. MILUPOBAS*, Contract n° JOU-CT94-0348, ICTE/GG/GeoFCUL, Lisboa, 126 p.
- ROCHA, R.B., DUARTE, L.V., Mاتیولی, E., ELMI, S., MOUSTERDE, R., CABRAL, M.C., COMAS-RENGIFO, M. J., GÓMEZ, J. J., GOY, A., HESSELBO, S.P., JENKYNS, H.C., LITTLER, K., MAILLIOT, S., OLIVEIRA, L.C.V., OSETE, M.L., PERILLI, N., PINTO, S., PITTET, B., RUGET, C.H., SUAN, G., 2013. Formal proposal for the Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) of the Toarcian Stage, at the base of the Polymorphum Zone in the Peniche section (Portugal). *International Subcommission on Jurassic Stratigraphy*, Toarcian Task Group, 63 p., 23 fig.
- RÖHL, H.J., SCHMID-RÖHL, A., 2005. Lower Toarcian (Upper Liassic) black shales of the Central European Epicontinental basin: a sequence stratigraphic case study from the SW German Posidonia Shale. In: Harris, N.B. (Ed.), *Deposition of Organic-Carbon-Rich Sediments: Models, Mechanisms, and Consequences*. *SEPM Special Publication*, 82, pp. 165-189.
- SABATINO, N., NERI, R., BELLANCA, A., JENKYNS, H.C., BAUDIN, F., PARISI, G., MASETTEI, D., 2009. Carbon-isotope records of the early Jurassic (Toarcian) oceanic anoxic event from the Valdorbia (Umbria-Marche Apennines and Monte Mangart (Julian Alps) sections: Palaeoceanographic and stratigraphic implications. *Sedimentology*, 56 (5), pp. 1307-1328.
- SCHLANGER, S.O., JENKYNS, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences, *Geologie en Mijnbouw*, 55 (3-4), pp. 179-184.
- SCHOUTEN, S., VAN KAAM PETERS, H.M.E., RIJPSTRA, W.I.C., SCHOELL, M., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., 2000. Effects of an oceanic anoxic event on the stable carbon isotopic composition of Early Toarcian carbon, *American Journal of Science*, 300, pp. 1-22.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, pp. 77-95.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, pp. 229-237.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: JOHNS, R.B. (Ed.), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, pp. 261-90.
- SHANMUGAM, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, pp. 1241-1254.
- SILVA, R.L., DUARTE, L.V., 2015. Organic matter production and preservation in the Lusitanian Basin (Portugal) and Pliensbachian climatic hot snaps. *Global and Planetary Change*, 131, pp. 24-34.

- SILVA, R.L., DUARTE, L.V., COMAS-RENGIFO, M.J., 2015. Carbon isotope chemostratigraphy of Lower Jurassic carbonate deposits, Lusitanian Basin (Portugal): implications and limitations to the application in sequence stratigraphic studies. In: RAMKUMAR, M. (Ed.), *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques and Applications*. Elsevier, New York, pp. 341-371.
- SILVA, R.L., DUARTE, L.V., COMAS-RENGIFO, M.J., MENDONÇA FILHO, J.G., AZERÊDO, A.C., 2011. Update of the carbon and oxygen isotopic records of the Early-Late Pliensbachian: insights from the organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). *Chemical Geology*, 283, pp. 177-184.
- SILVA, R.L., MENDONÇA FILHO, J.G., DA SILVA, F.S., DUARTE, L.V., SILVA, T.F., FERREIRA, R., AZERÊDO, A.C., 2012. Can biogeochemistry aid in the palaeoenvironmental/early diagenesis reconstruction of the ~187 Ma (Pliensbachian) organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal)? *Bulletin of Geosciences*, 87, pp. 373-382.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., RIJPSTRA, W.I.C., SCHOUTEN, S., FUERST, J.A., JETTEN, M. S.M., STROUS, M., 2004. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry*, 35, pp. 561-566.
- SOARES, A.F., ROCHA, R.B., 1984. Algumas reflexoes sobre a sedimentacao jurassica na orla meso-cenozoica ocidental de Portugal. *Memórias e Notícias, Universidade de Coimbra*, 97, pp. 133-143.
- SUAN, G., MATTIOLI, E., PITTET, B., MAILLIOT, S., LÉCUYER, C., 2008a. Evidence for major environmental perturbation prior to and during the Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event from the Lusitanian Basin, Portugal. *Paleoceanography*, 23, PA1202.
- SUAN, G., MATTIOLI, E., PITTET, B., LÉCUYER, C., SUCHÉRA-MARX, B., DUARTE, L.V., PHILIPPE, M., REGGIANI, M.L., MARTINEAU, F., 2010. Secular environmental precursors of Early Toarcian (Jurassic) extreme climate changes. *Earth and Planetary Science Letters*, 290, pp. 448-458.
- SUAN, G., PITTET, B., BOUR, I., MATTIOLI, E., DUARTE, L.V., MAILLIOT, S., 2008b. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: consequence for its possible causes. *Earth and Planetary Science Letters*, 267, pp. 666-679.
- TEN HAVEN, H.L., LEEUW, J.W. DE, RULLKÖTTER, J., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. *Nature*, 330, pp. 641-643.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Revised and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- TRABUCHO-ALEXANDRE, J., HAY, W.W., DE BOER, P.L., 2012. Phanerozoic environments of black shale deposition and the WILSON Cycle. *Solid Earth*, 3, pp. 29-42.
- TRENDEL, J.-M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1982. Identification of a novel tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 5, pp. 304-306.
- TYSON, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies*. Chapman and Hall, Londres, 615 p.
- VAN BREUGEL, Y., BAAS, M., SCHOUTEN, S., MATTIOLI, E., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., 2006. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on re-

- cycling of respired CO₂ as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 21, PA4220.
- VAN DE SCHOOTBRUGGE, B., MCARTHUR, J.M., BAILEY, T.R., ROSENTHAL, Y., WRIGHT, J.D., MILLER, K.G., 2005. Toarcian oceanic anoxic event: an assessment of global causes using belemnite C isotope records. *Paleoceanography*, 20, PA3008.
- WAPLES, D.W., MACHIHARA, T., 1991. Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes In Petroleum Geology. *AAPG Methods in Exploration Series*, 9, 76 p.
- WIGNALL, P.B., NEWTON, R.J., LITTLE, C.T S., 2005. The timing of paleoenvironmental change and cause-and-effect relationships during the Early Jurassic mass extinction in Europe. *American Journal of Science*, 305 (10), pp. 1014-1032.
- WILSON, R.C.L., HISCOTT, R.N., WILLIS, M.G., GRADSTEIN, F.M., 1989. The Lusitanian basin of west-central Portugal: Mesozoic and Tertiary tectonic, stratigraphy, and subsidence history. *AAPG Memoir*, 46, pp. 341-361.
- WRIGHT, V.P., WILSON, R.C.L., 1984. A carbonate submarine-fan sequence from the Jurassic of Portugal. *Journal of Sedimentary Petrology*, 54, pp. 394-412.
- ZIEGLER, P.A., 1990. *Geological Atlas of Western and Central Europe*, 2nd and completely revised edition, Shell International Petro. Maatschappi B.V., Geological Society Publishing House, Bath, 239 p., 56 enclosures.
- ZUMBERGE, J.E., 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Organic Geochemistry*, 11, pp. 479-96.

Anexo A

Descrição Sumária das Amostras

Tabela A.1 - Descrição sumária (litologia, laminação, cor e conteúdo fóssil) das amostras analisadas.

Litostratigrafia	Amostra	Litologia	Cor	Aspetos relevantes	
Formação do Cabo Carvoeiro	Membro Cabo Carvoeiro 2	Pi10	Marga	Cinzenta	
		Pi09	Marga	Cinzenta	
		Pi08	Marga	Cinzenta	
		Pi07	Marga	Cinzenta	
		Pi06	Marga	Cinzenta	
		Pi18	Marga	Cinzenta	
		Pi17	Marga	Cinzenta	Restos vegetais abundantes
		Pi05	Marga	Cinzenta	
		P77	Marga mto calcária	Cinzenta	Laminada
		P73	Marga siltosa	Cinzenta	
		Pi04	Marga siltosa	Cinzenta	
		Pi03	Marga	Cinzenta	
		Pi02	Marga siltosa	Cinzenta	
		Pi16	Marga siltosa	Cinzenta	
		P32	Marga siltosa	Castanha	
		Pi15	Marga siltosa	Cinzenta	
		PTR5	Marga siltosa	Cinzenta	
		Pi14	Marga siltosa	Cinzenta	
		P28a	Marga siltosa	Cinzenta	
		Membro Cabo Carvoeiro 1	P27T	Marga calcária	Cinzenta
	P25b		Marga	Cinzenta	
	Pi13		Marga	Cinzenta	
	Pi01		Marga calcária	Cinzenta	
	P17b		Marga	Cinzenta	Muito fossilífera
	P14b		Marga	Cinzenta	Muito fossilífera
	P14a		Marga calcária	Cinzenta	Muito fossilífera
	Pi12		Marga	Cinzenta	Muito fossilífera
	P9		Marga calcária	Cinzenta	Muito fossilífera
P7	Marga		Cinzenta	Muito fossilífera	
Pi11	Marga	Cinzenta	Muito fossilífera		

Anexo B

Guia de Interpretação de Biomarcadores

Os índices e razões calculados a partir das abundâncias relativas dos biomarcadores identificados na fração de hidrocarbonetos saturados, através da análise CG-EM, foram aplicados como parâmetros geoquímicos indicativos de origem, ambiente deposicional e grau de evolução térmica.

Nesta seção apresentam-se as características observadas nos fragmentogramas e os principais parâmetros geoquímicos utilizados para este estudo, com o objetivo de servir de suporte para uma rápida leitura e interpretação dos dados obtidos. Uma discussão mais detalhada sobre o significado e utilização destes parâmetros pode ser encontrada em Tissot e Welte (1984), Killops e Killops (2005) e Peters *et al.* (2005), assim como referências a outros parâmetros indicativos, nomeadamente relacionados com biodegradação, idade e correlações entre rochas e óleos.

Os parâmetros de biomarcadores, divididos por indicadores de origem biológica da MO/ambiente deposicional e maturação térmica, encontram-se apresentados por grupos de compostos na seguinte ordem: 1) *n*-Alcanos e isoprenóides; 2) Terpanos e 3) Esteranos.

B.1 - Fragmentograma

O fragmentograma, ou cromatograma de massas, é o registo gráfico resultante do sinal detetado para os componentes separados por CG-EM, representando a intensidade do sinal (ou concentração) dos compostos (eixo das ordenadas) em função do tempo de retenção (eixo das abcissas) (Figura B.1).

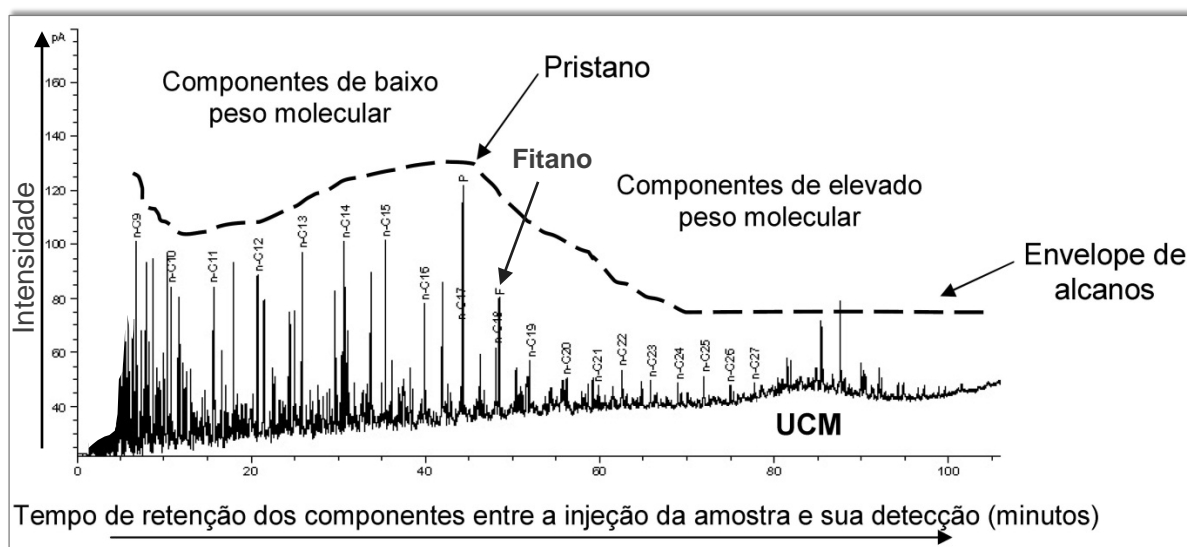


Figura B.1 - Exemplo de um fragmentograma de massas do íon m/z 85 (específico dos *n*-alcanos) com identificação das suas principais características.

Cada pico do fragmentograma pode representar mais do que um composto. A determinação das concentrações dos compostos pode ser realizada através do cálculo das áreas de cada pico ou da altura relativa de cada pico.

Na Figura B.1 foram identificadas as principais características de um fragmentograma para o caso dos *n*-alcanos (ião m/z 85). Estas feições podem variar em função do aporte da MO nos sedimentos, do paleoambiente deposicional e da maturação térmica (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

As principais características visíveis são:

1. Envelope: linha imaginária que une todos os maiores picos;
2. Pico máximo dos *n*-alcanos: o pico que apresenta a maior abundância relativa, quando comparado com os outros picos do fragmentograma, com exceção do solvente;
3. *n*-alcanos de baixo e de elevada massa molecular: a predominância de *n*-alcanos de baixa ou de elevada massa molecular;
4. Pristano: um pico proeminente imediatamente a seguir ao *n*-alcano com 17 átomos de carbono (nC_{17}) na maioria das colunas cromatográficas;
5. Fitano: um pico proeminente imediatamente a seguir ao *n*-alcano com 19 átomos de carbono (nC_{19}) na maioria das colunas cromatográficas;
6. UCM (*Unresolved Complex Mixture*): área sob a elevação da linha de base do fragmentograma e que representa uma mistura complexa de compostos, não resolvida pela coluna cromatográfica. Torna-se mais pronunciada em extratos e óleos biodegradados.

B.2 - Indicadores de Origem e Ambiente Depositional

B.2.1 - *n*-Alcanos e Isoprenóides

Os *n*-alcanos analisados por CG-EM podem ser monitorizados através dos fragmentogramas de massas do íon m/z 85 (Figura B.1). Os seus espectros de massas apresentam como característica principal a ocorrência de grupos de picos espaçados de 14 unidades de massa (correspondendo ao acréscimo de CH_2).

▪ Distribuição *n*-Alcanos

A distribuição dos hidrocarbonetos lineares pode ser um importante parâmetro deposicional, uma vez que eles fornecem indícios sobre a sua origem biológica, apresentando, geralmente, uma distribuição desde os componentes de baixo até os de alta massa molecular (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Os extratos de sedimentos relacionados aos ambientes deposicionais lacustres (água doce, água salobre, salino e hipersalino) e marinhos deltaicos, usualmente apresentam distribuições com uma predominância ou alta abundância relativa de componentes

de cadeia longa (nC_{25} a nC_{33}), com preferência de número de carbono ímpar sobre par, sendo que os compostos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} são característicos de contribuição continental (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Estas frações geoquímicas indicam um maior aporte de lipídios de cadeias longas de plantas terrestres superiores (ceras de folhas), sendo que algumas algas não marinhas (e.g. *Botryococcus braunii*) podem também contribuir para os n -alcanos de maior massa molecular, nomeadamente os componentes ímpares entre nC_{23} a nC_{31} (Moldowan *et al.*, 1985).

O ambiente marinho aberto, marinho hipersalino e marinho carbonatado, tende a resultar em extratos de sedimentos e óleos com distribuições ímpares e/ou pares de átomos de carbono na fração de massa molecular baixa (nC_{15} a nC_{19}), sendo que uma predominância de componentes nC_{15} a nC_{17} poderá indicar um precursor bacteriano (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

No entanto, é necessário cuidado na determinação da fonte e ambiente deposicional dos n -alcanos, uma vez que a presença de material de origem terrestre nos sedimentos, mesmo em pequenas proporções ($\pm 10\%$), define a sua distribuição (Tissot & Welte, 1984), não sendo sempre conveniente classificar a dominância de MO baseada unicamente na distribuição dos n -alcanos. O facto do aumento da evolução térmica conduzir à quebra de hidrocarbonetos de massa molecular alta, amentando a abundância relativa dos n -alcanos na faixa de 15 a 19 átomos de carbono, poderá também comprometer a sua interpretação. Outro agente condicionante é a biodegradação, pois os compostos de menor massa molecular são os primeiros a ser removidos (Peters *et al.*, 2005).

▪ Índice Preferencial de Carbono -CPI

O Índice Preferencial de Carbono (IPC, ou CPI em inglês) aplicado aos n -alcanos é a razão entre moléculas com quantidade ímpar de carbono sobre as pares, na faixa de 24 a 35 átomos (Bray & Evans, 1961, *apud* Peters *et al.*, 2005). Na prática, esta razão apresenta diversas variações de cálculo e permite incluir diferentes intervalos de número de carbonos, sendo que para o presente estudo a fórmula aplicada foi utilizada, entre outros, por Moldowan *et al.* (1985):

$$CPI = \frac{2 \times (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29})}{nC_{22} + (2 \times (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) + nC_{30})}$$

A predominância de carbonos ímpares nos n -alcanos de alta massa molecular, particularmente nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} , resultará num valor de CPI superior a 1 (CPI > 1), sendo geralmente associado à deposição de MO de origem terrestre. Valores de CPI inferiores a 1 refletem a predominância de n -alcanos com número de átomos de carbono pares e poderão indicar uma redução de precursores marinhos (algas e bactérias) num ambiente deposicional carbonatado ou hipersalino (Mello *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 2005).

A aplicação destes índices deverá ser feita com cuidado pois, como referido anteriormente, são dependentes da fonte de MO, maturação térmica e biodegradação (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

▪ Razão Terrígeno/Aquático - TAR

Várias razões baseadas na concentração de *n*-alcanos podem ser aplicadas para a averiguação da fonte de hidrocarbonetos em sedimentos ou extratos de rocha. Um dos parâmetros mais simples é a razão entre o material terrígeno e aquático (TAR), proposta por Bourbonniere e Meyers (1996, *in* Peters *et al.*, 2005). Este índice reflete a contribuição relativa de plantas terrestres em oposição à contribuição de algas marinhas.

A equação proposta utiliza a razão entre os *n*-alcanos ímpares característicos de MO de origem continental e de alta massa molecular (*n*C₂₇, *n*C₂₉ e *n*C₃₁), e os compostos ímpares de massa molecular baixa (*n*C₁₅, *n*C₁₇ e *n*C₁₉), característicos de MO de origem marinha, na seguinte equação:

$$\text{TAR} = \frac{n\text{C}_{27} + n\text{C}_{29} + n\text{C}_{31}}{n\text{C}_{15} + n\text{C}_{17} + n\text{C}_{19}}$$

Valores mais altos para esta relação indicam um aumento das fontes terrígenas sobre as fontes aquáticas (Bourbonniere & Meyers, 1996, *in* Peters *et al.*, 2005).

Esta razão pode ser ainda apresentada de forma simplificada, utilizando a relação entre os *n*-alcanos com 19 e 31 átomos de carbono, sendo que razões *n*C₃₁/*n*C₁₉ > 0,4 são características de ambientes não marinhos (Moldowan *et al.*, 1985).

Este parâmetro é dependente da maturação e biodegradação e deverá ser utilizado com precaução. Outro fator a ter em conta é a possível desproporcionalidade de resultados em amostras com forte contribuição terrestre, refletindo a maior concentração de *n*-alcanos tipicamente encontrada na MO de origem continental relativamente à de origem aquática. A possibilidade de determinadas algas marinhas contribuírem para a produção de componentes de alta massa molecular (Moldowan *et al.*, 1985) também deve ser considerada.

▪ Razão Pristano/Fitano - Pr/Fi

O pristano (Pr) e o fitano (Fi) são os mais conhecidos e geralmente mais abundantes isoprenóides regulares presentes em sedimentos e rochas sedimentares. A razão Pr/Fi é considerada um ótimo indicador do tipo de paleoambiente deposicional, uma vez que variações na concentração dos isoprenóides poderiam indicar flutuações do potencial redox (Eh) durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, sendo utilizadas para diferenciar ambientes óxicos de anóxicos (Peters *et al.*, 2005).

Estes compostos são produtos diagenéticos do fitol (derivado da clorofila). Em ambientes redutores (deficiência de oxigênio) o fitol é rapidamente convertido para dihidrofitol, e subsequentemente reduzido para Fi. No caso de ambientes oxidantes, o fitol é principalmente oxidado para ácido fitânico, o qual é subsequentemente descarboxilado para Pr (Brooks *et al.*, 1969). Com base nestes dados, Didyk *et al.* (1978) propuseram uma relação direta entre a razão Pr/Fi e os níveis de oxigênio do ambiente deposicional. Valores da razão menores que 1 (Pr/Fi < 1) indicariam deposição anóxica, particularmente

quando acompanhadas pela alta quantidade de porfirina e de enxofre. Já razões $Pr/Fi > 1$ indicariam ambiente rico em oxigênio.

Posteriormente, ten Haven *et al.*, (1987) apontaram que a sua utilidade como indicador de condições óxica/anóxica é limitada, já que, a razão Pr/Fi seria dependente também da proporção entre os diferentes precursores (clorofila, tocoferol, arqueobactérias) que podem participar da formação da biomassa original e a sua relação com a química da água (salinidade e alcalinidade), sendo que valores de $Pr/Fi < 1$ seriam característicos de ambientes hipersalinos. Um estudo alargado sobre as bacias sedimentares da margem continental brasileira (Mello *et al.*, 1988) apontou que em ambientes de água doce e salino há predominância do Pr ($Pr/Fi > 1$), e em ambientes marinhos carbonatados e hipersalinos ocorre predominância do Fi ($Pr/Fi < 1$).

Outros fatores são ainda sumarizados por Peters *et al.*, (2005), nomeadamente as variações na concentração inicial destes compostos, a possível coeluição de outros isoprenóides e a influência da maturação dos sedimentos. No entanto, estes autores concluem que a razão $Pr/Fi > 3$ é característica de MO derivada de plantas terrígenas e depositada em condições óxicas/subóxicas, sendo que valores baixos desta razão ($Pr/Fi < 0,8$) indicam condições salinas a hipersalinas associadas à deposição de evaporitos e carbonatos. Para valores na faixa entre 0,8 e 3, indicando possivelmente MO de ambientes lacustres, esta razão não deve ser utilizada isoladamente (Peters *et al.*, 2005).

Apesar de a razão entre o Pr e Fi ser um dos parâmetros geoquímicos mais utilizados para a avaliação das condições redox durante a deposição, é importante salientar que não se deve utilizar como parâmetro único e definitivo, devendo ser complementado com outras evidências geoquímicas (e.g. conteúdo elevado de enxofre) e dados geológicos, pois diferentes contribuições dos organismos poderão afetar esta razão, e não apenas pelo efeito redutor ou oxidante do meio (Didyk *et al.*, 1978; ten Haven *et al.*, 1987; Killips & Killips, 2005; Peters *et al.*, 2005).

▪ Razões Pristano/ nC_{17} (Pr/ nC_{17}) e Fitano/ nC_{18} (Fi/ nC_{18})

A aplicação da relação entre os isoprenóides e n -alcanos de 17 e 18 carbonos é bastante comum nos estudos de caracterização de óleos não biodegradados e na correlação óleos-rochas geradoras (Peters *et al.*, 2005).

A razão entre o Pr e o n -alcano composto por 17 átomos de carbono (nC_{17}) foi introduzida por Lijmbach (1975, *apud* Peters *et al.*, 2005), como um indicador do ambiente deposicional. Este autor demonstrou que em ambientes de grande atividade bacteriana a produção de Pr e Fi é reduzida porque o fitol, que gera o Pr e/ou o Fi, é mineralizado com dióxido de carbono e água. Em contraste, condições onde a atividade bacteriana é extremamente reduzida (e.g. pântanos) ocorre a conversão de fitol para Pr e/ou Fi, com predomínio do Pr. Assim, quando óleos apresentam uma razão $Pr/nC_{17} > 1$, o ambiente deposicional da rocha geradora deveria estar associado a condições de turfeira, e quando o valor é menor que 1, o ambiente de deposição estaria relacionado a uma alternância de

condições pantanosas e de água exposta. Segundo Peters *et al.* (2005), valores da razão $Pr/nC_{17} < 0,5$ caracterizam óleos de ambientes marinhos, sendo que ambientes terrígenos apresentam valores superiores a 0,6 ($Pr/nC_{17} > 0,6$).

De acordo com alguns estudos a razão entre o Fi e o n -alcano com 18 átomos de carbono (nC_{18}) com valores iguais ou superiores a 0,3 ($Fi/nC_{18} \geq 0,3$) é característico de óleos produzidos a partir de rochas carbonatadas, sendo que os valores inferiores a 0,3 ($Fi/nC_{18} < 0,3$) são característicos de óleos produzidos a partir de rochas argilosas (Peters *et al.*, 2005). A informação cruzada destas duas razões em forma de gráfico (Pr/nC_{17} vs. Fi/nC_{18}) pode auxiliar na identificação de ambiente deposicional (nomeadamente o potencial redutor), caracterização da maturação térmica das amostras e nível de biodegradação (c.f. Lijmbach, 1975; Shanmugam, 1985).

A utilização destas razões deve ser efetuada com cuidado pois ambas decrescem com a maturação térmica e são dependentes do tipo de MO e de processos secundários (e.g. biodegradação). A biodegradação provoca um incremento destas razões pois os n -alcanos são, geralmente, atacados pelas bactérias antes dos isoprenóides).

B.2.2 - Terpanos

Os terpanos analisados por CG-EM podem ser monitorizados através dos fragmentogramas de massas do íão m/z 191. Uma das características principais é a identificação de picos duplos na série dos homohopanos com 31 a 35 átomos de carbono (H_{31} - H_{35}), correspondentes aos seus epímeros (S e R) (Figura B.2). Os compostos tricíclicos com mais de 25 átomos de carbono também ocorrem como epímeros mas os picos dos compostos tricíclicos com mais de 29 átomos de carbono são frequentemente ocultados por hopanos.

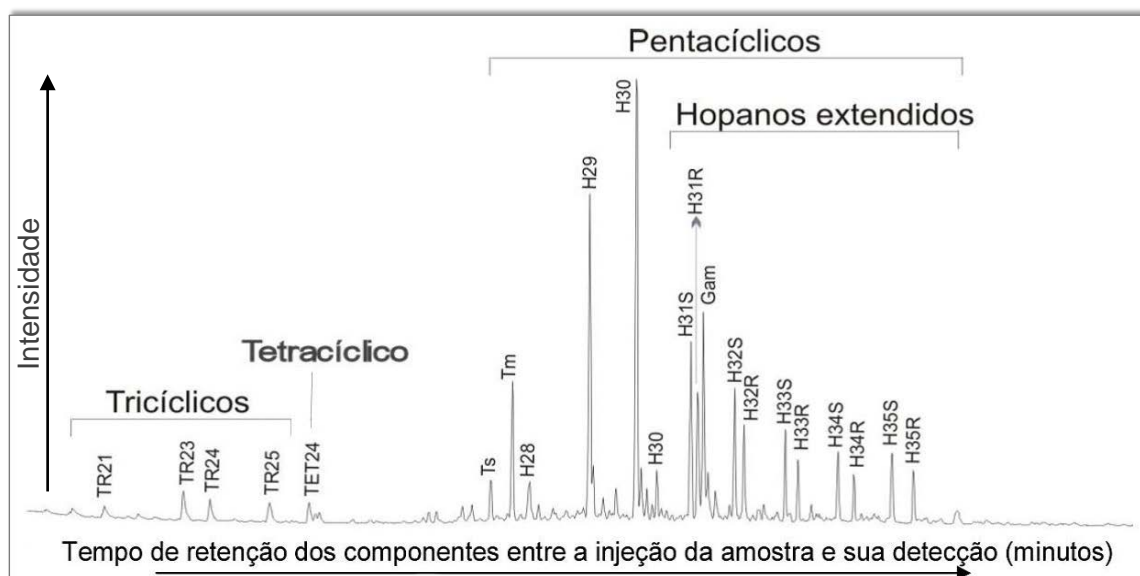


Figura B.2 - Exemplo de fragmentograma de massas do íão m/z 191 (característico dos terpanos) com identificação dos terpanos tricíclicos (TR), tetracíclicos (TET) e pentacíclicos (Ts; Tm; H_{28-35}).

▪ Razões entre Terpanos Tricíclicos

Várias razões entre terpanos tricíclicos com distintos números de átomos de carbono têm sido aplicadas como dados auxiliares para a identificação de ambientes marinhos, carbonatados, evaporíticos, entre outros (Peters *et al.*, 2005).

Os terpanos tricíclicos são geralmente associados a ambientes deposicionais lacustres ou marinhos, sendo o Tr₂₃ o composto mais abundante (Aquino Neto *et al.*, 1983; Peters *et al.*, 2005). No entanto, alguns estudos sugerem que os terpanos tricíclicos de massa molecular baixa (Tr₁₉ e Tr₂₀) são possivelmente correlacionados com uma fonte terrestre (plantas superiores) e deposição proximal (Zumberge, 1987), tornando possível a sua aplicação no cálculo de razões e índices para identificação de MO derivada de organismos terrestres (e.g. Noble *et al.*, 1986, *apud* Peters *et.*, 2005). A possibilidade de uma origem marinha para os terpanos com 22 e 23 átomos de carbono (e.g. Aquino Neto *et al.*, 1983) conduziu à utilização das razões Tr₂₂/Tr₂₁ e Tr₂₄/Tr₂₃ como parâmetros auxiliares na identificação de óleos e extratos derivados de rochas carbonatadas. Segundo Zumberge (1987) altas razões dos terpanos tricíclicos Tr₂₁/Tr₂₃ e Tr₂₆/Tr₂₅ seriam usadas para indicar sedimentos depositados em ambiente lacustre.

A evolução térmica não afeta as interpretações ambientais, no entanto as concentrações dos componentes de massa molecular baixa (Tr₁₉ e Tr₂₀) aumentam ligeiramente em relação aos de maior massa molecular (Zumberge, 1987).

▪ Razão Terpanos Tricíclicos/Hopanos - Tr/H30

Inicialmente os terpanos tricíclicos foram propostos como compostos capazes de avaliar o grau de evolução térmica de rochas e óleos (Seifert & Moldowan, 1978). Posteriormente, estes compostos foram utilizados para caracterizar ambientes deposicionais, sendo que a razão entre os terpanos tricíclicos (Tr) e os 17 α (H)-hopanos é essencialmente um parâmetro indicador de origem da MO, que compara um grupo de bactérias ou lipídios de origem algal (tricíclicos) com marcadores derivados de diferentes espécies de procariontes ou plantas superiores (hopanos) (Peters *et al.*, 2005).

Contudo, pouco tem sido registado, sobre a distribuição de componentes tricíclicos em termos do ambiente de deposição. A investigação de uma série de amostras de rochas e óleos de bacias da margem continental brasileira realizado por Mello *et al.*, (1988) apontou que amostras relacionadas com ambientes lacustres salinos e marinho carbonatado são caracterizadas pela presença de alta abundância relativa de componentes variando de 19 a 30 átomos de carbono (Tr₁₉ a Tr₃₀, exceto para Tr₂₂ e Tr₂₇). O autor aponta que a alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos está ligada à salinidade do ambiente, concluindo que a principal importância deste grupo de marcadores encontra-se na sua abundância e não tanto no seu padrão de distribuição.

Para o cálculo desta razão foram utilizados os terpanos tricíclicos (Tr) identificados nas amostras (na faixa de 20 a 25 átomos de carbono, com exceção do Tr₂₂) em relação com o C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano (H₃₀):

$$\text{Tr/H30} = \frac{\text{Tr19} + \text{Tr20} + \text{Tr21} + \text{Tr23} + \text{Tr24} + \text{Tr25}}{\text{C30 } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{hopano}}$$

Os valores elevados da razão ($\text{Tr}/\text{H30} > 1$) são característicos óleos e betumes derivados de ambientes lacustres salinos ou marinhos carbonatados (Peters *et al.*, 2005). A abundância de hopanos, nomeadamente o componente H₃₀ será um indicador de maior contribuição terrestre e esta razão apresentará valores baixos.

Apesar das variações desta razão serem dependentes principalmente da origem e fatores ambientais, os terpanos tricíclicos são termicamente mais estáveis em relação aos pentacíclicos, sendo expectável um incremento na razão entre ambos com a evolução térmica (Seifert & Moldowan, 1978), podendo ocorrer o total desaparecimento de pentacíclicos em rochas com alta maturação (Peters *et al.*, 2005).

▪ **Razão Terpanos Tetracíclicos/Tricíclicos e Tetracíclicos/Hopanos - Tetr24/Tr23 e Tetra24/H30**

A utilização desta razão é justificada pela abundante concentração relativa do terpano tetracíclico com 24 átomos de carbono (Tetr₂₄) em amostras de óleos e extratos relacionadas com ambientes evaporíticos e sequências carbonatadas (e.g. Aquino Neto *et al.*, 1983; Mello *et al.*, 1988). No entanto, algumas dúvidas têm sido levantadas sobre a origem e ambiente deposicional associado à concentração destes marcadores, nomeadamente o estudo realizados por Philp e Gilbert (1986) em óleos australianos, presumidamente associados a ambientes proximais com forte aporte de MO de origem terrestre. O facto destes compostos (principalmente os de estrutura tipo Des-E-hopano) ocorrerem em abundâncias relativamente altas nos ambientes deposicionais não-marinhos/lacustres, sugerem que estes componentes podem, talvez, derivar de organismos precursores terrestres, não devendo a origem bacteriana ser descartada.

O cálculo da razão Tetra24/Tr23 é efetuada utilizando a concentração do terpano tetracíclico com 24 átomos de carbono (Tetr₂₄) em relação com o terpano tricíclico composto com 23 átomos de carbono (Tr₂₃):

$$\text{Tetr24/Tr23} = \frac{\text{C24 Terpano Tetracíclico Des - E - Hopano}}{\text{C23 Terpano Tricíclico}}$$

Na ausência de outras evidências, valores elevados desta relação representam uma abundância de Tetr₂₄, indicando uma elevada contribuição de MO terrestre derivada da degradação bacteriana de hopanos durante a deposição e caracterizando um ambiente deposicional marinho carbonatado ou lacustre salino (Aquino Neto *et al.*, 1983; Mello *et al.*, 1988; Peters *et al.*, 2005).

Esta razão apresentará valores menores em rochas maduras e óleos, resultado da maior estabilidade dos terpanos tricíclicos em comparação com os terpanos tetracíclicos (Peters *et al.*, 2005).

A razão entre o terpanos tetracíclicos e hopanos, quando apresenta valores baixos é um forte indicador de maior contribuição terrestre e/ou microbialmente retrabalhada e depositada num ambiente lacustre a flúvio-deltaico (Peters *et al.*, 2005). Esta razão é maior em rochas maduras e óleos, indicando maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos em comparação com os hopanos. O cálculo é realizado utilizando a concentração do Tetr₂₄ em relação com o C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano (H₃₀):

$$\text{Tetr24/H30} = \frac{\text{C24 Terpano Tretracíclico Des – E – Hopano}}{\text{C30 17}\alpha\text{(H),21}\beta\text{(H) – hopano}}$$

▪ Razão Trisnorhopano/Hopano - TNH/H30

O 25,28,30-trisnorhopano (TNH) é um norhopano que ocorre frequentemente em conjunto com outro composto deste grupo, o 28,30-bisnorhopano (BNH). O BNH e o TNH são bastante utilizados em estudos de correlação e como parâmetro indicador de origem, sendo que a abundância elevada destes composto é característica de ambientes anóxicos (Peters *et al.*, 2005).

Os norhopanos são compostos do grupo dos hopanos mas que contêm menos de 30 átomos na sua cadeia. Recebem um prefixo no seu nome indicando o número de átomos de carbono em falta, e um sistema de numeração é utilizado para identificação a posição dos átomos em falta. No caso do TNH, por exemplo, significa que falta um grupo metil na posição C-25, C-28 e C-30, recebendo o prefixo tri(s) (Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

A similaridade estrutural e a frequente ocorrência conjunta do TNH e BNH levaram inúmeros autores a sugerirem uma ligação diagenética entre eles. Ainda não foi identificado nenhum precursor biológico para este grupo, sendo a opção bacteriana (quimio-autotrófica) a mais aceite para o caso do BNH e, para o caso do TNH, acredita-se que seja o produto da degradação do composto BNH (Peters *et al.*, 2005).

Estes compostos ocorrem em pequenas quantidades num número distinto de ambientes deposicionais: lacustre, salino, marinho carbonatado, marinho hipersalino e sedimentos marinhos ricos em MO (e.g. Mello *et al.*, 1988). Por outro lado, verificou-se que a abundância anormalmente alta desses compostos sucede apenas em amostras depositadas sob condições onde há uma severa ausência de oxigênio (e.g. Katz & Elrod, 1983, *apud* Peters *et al.*, 2005; Mello *et al.*, 1988;). Esta observação suporta a ideia que eles são oriundos de um precursor ou precursores nas bactérias anaeróbicas que vivem em condições fortemente redutoras.

A identificação do pico correspondente ao TNH foi atestada com o auxílio do fragmentograma do ião m/z 177. A fórmula de cálculo desta razão utiliza o TNH, cujos epímeros 17 α (H),18 α (H),21 β (H), 17 β (H),18 α (H),21 α (H) e 17 β (H),18 α (H),21 β (H), ocorrem em conjunto como um pico nos fragmentogramas em relação com o composto C₃₀ 17 α (H),21 β (H) -hopano (H₃₀):

$$\text{TNH}/\text{H}_{30} = \frac{\text{C}_{27} \text{ 18}\alpha(\text{H}) - 25, 28, 30 - \text{trisorhopano}}{\text{C}_{30} \text{ 17}\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{hopano}}$$

Elevada abundância de TNH resulta em razões elevadas, sugerindo uma possível origem bacteriana e deposição num meio anóxico e pouco argiloso (carbonatado).

Esta razão é dependente da maturação pois as concentrações de BNH e, consequentemente, TNH são reduzidas com a evolução térmica, até o seu completo desaparecimento (Peters *et al.*, 2005).

▪ **Razão Norhopano/Hopano - H₂₉/H₃₀**

Os compostos C₂₉ 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano (H₂₉) e C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano (H₃₀) são usualmente os terpanos mais abundantes em betumes e óleos (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). Altas concentrações de H₂₉ em relação a H₃₀ são registadas em extratos de rochas carbonatadas e evaporíticas ricas em MO e óleos derivados destas rochas (e.g. Mello *et al.*, 1988). Assim, altos valores desta razão (H₂₉/H₃₀ > 1) são expectáveis na maioria de rochas carbonatadas ou margas depositadas num ambiente com níveis de oxigénio livre muito baixos. Todas as outras amostras deverão apresentar valores inferiores a 1 (H₂₉/H₃₀ < 1), sugerindo uma origem de rochas argilosas e possivelmente clásticas (Peters *et al.*, 2005).

O cálculo da razão é efetuado pela seguinte fórmula:

$$\text{H}_{29}/\text{H}_{30} = \frac{\text{C}_{29} \text{ 17}\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - 30 - \text{norhopano}}{\text{C}_{30} \text{ 17}\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{hopano}}$$

A utilização desta razão é bastante comum nos estudos de caracterização de ambiente deposicional, contudo são dependentes do nível de maturação das amostras e, razões elevadas podem nem sempre estar associadas com carbonatos (Waples & Machihara, 1991). Os valores desta razão aumentam com a maturação térmica, comprovando uma maior estabilidade do H₂₉ (Peters *et al.*, 2005).

▪ **Razão entre Hopanos C₃₁/C₃₀ - H_{31R}/H₃₀**

Os óleos e extratos derivados de rochas argilosas, carbonatadas ou margosas apresentam, usualmente, altas concentrações de homohopanos compostos por 31 átomos de carbono, com configuração biológica herdada do precursor (H₃₁-22R), quando comparados com aos componentes homólogos compostos por 30 átomos de carbono (H₃₀). A razão entre ambos é então utilizada para distinguir entre ambientes deposicionais marinhos e lacustres, sendo que valores superiores a 0,25 (H_{31R}/H₃₀ > 0,25) são característicos de ambientes marinhos e os valores inferiores são geralmente associados a ambientes lacustres (Peters *et al.*, 2005).

$$\text{H}_{31\text{R}}/\text{H}_{30} = \frac{\text{C}_{31} \text{ 17}\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) (22\text{R}) - \text{homohopano}}{\text{C}_{30} \text{ 17}\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{hopano}}$$

B.2.3 - Esteranos

Os esteranos analisados por CG-EM podem ser monitorizados através do fragmentogramas de massas do íon m/z 217 e 218. A correta leitura dos seus fragmentogramas é dificultada pela presença de alguns picos sobrepostos correspondentes à grande variedade de estereoisómeros (Figura B.3).

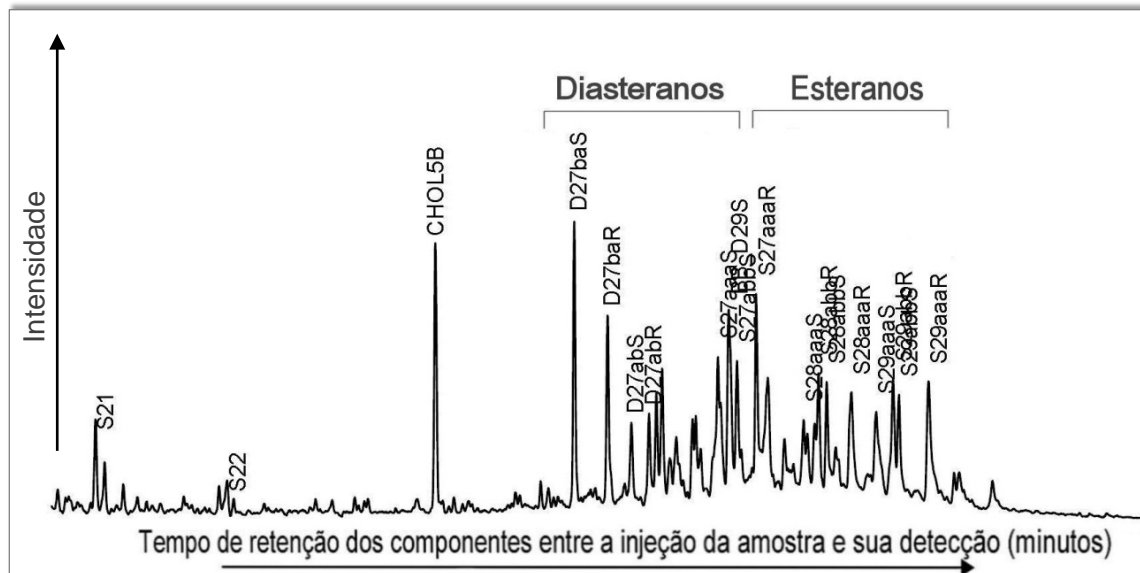


Figura B.3 - Exemplo de fragmentograma de massas do íon m/z 217 (característico dos esteranos) com identificação dos diasteranos (D) e esteranos regulares (S).

▪ Proporção Relativa de Esteranos Regulares C_{27} , C_{28} e C_{29}

Os esteranos regulares Colestano (C_{27}), Ergostano (C_{28}) e Sitostano (C_{29}) constituem o grupo de esteranos mais comuns em rochas e óleos, tornando este parâmetro molecular um dos mais utilizados para demonstrar relações entre grupos de óleos e/ou extratos de diferentes rochas geradoras (Peters *et al.*, 2005).

Com base em estudos de sedimentos recentes, Huang & Meinschein (1979) evidenciaram uma correlação relativa entre a proporção dos esteróis regulares C_{27} , C_{28} e C_{29} de organismos vivos com seus ecossistemas específicos. Baseado nestas observações, os autores sugeriram que os esteranos integrados nos sedimentos podem providenciar informações paleoambientais e refletir o organismo contribuinte como indicador ecológico. A predominância do esterano C_{27} é indicador de maior contribuição de MO derivada de fitoplâncton marinho (algas vermelhas), o esterano C_{28} , que geralmente dos três esteranos, é o que possui a menor proporção, indicaria uma contribuição de algas lacustres (algas verdes) e diatomáceas, e o esterano C_{29} indicaria forte influência de MO de origem terrestre.

Para o cálculo da proporção relativa de cada esterano podem ser usados os isômeros de configuração 20R de cada esterano, ou alternativamente (Moldowan *et al.*; 1985) poderão ser usados a soma dos isômeros com as duas configurações (20R+20S). No presente estudo só foi possível reconhecer esteranos com estereoquímica

5 α (H),14 α (H),17 α (H) e o cálculo das proporções relativas a cada esterano é calculada através da seguinte fórmula (exemplo C₂₇):

$$\%C_{27} \text{ esterano} = 100 \times \frac{C_{27} \text{ 5}\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ 20R} - \text{colestano}}{C_{27} + C_{28} + C_{29} \text{ 5}\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ 20R esteranos}}$$

O método mais comum de apresentação deste parâmetro é através do diagrama triangular proposto por Huang & Meinschein (1979), o qual utiliza as proporções relativas dos esteranos regulares em C₂₇, C₂₈ e C₂₉.

Alguns estudos apontam que este parâmetro poderá ser influenciado pela maturação térmica (Curiale, 1986, *apud* Peters *et al.*, 2005), contudo Peters *et al.*, (2005) sugerem que as disposições dos grupos de amostras nos diagramas não mudam consideravelmente em toda a janela de geração de óleo. Outros fatores são apontados por Waples & Machihara (1991), nomeadamente a possibilidade de existência de precursores marinhos ou fontes bacterianas para o esterano C₂₉. Este fator significa que a sua predominância em extratos de sedimentos e óleos não pode ser assumida automaticamente como indício da contribuição de vegetais terrestres superiores. Todavia, o uso do diagrama triangular é prática comum e apresenta algum sucesso (e.g. Moldowan *et al.*, 1985), pois trata-se de um método simples de apresentação dos dados relativos a este grupo de esteranos (Waples & Machiara, 1991; Peters *et al.*, 2005).

▪ **Razão Colestano/Sitostano - C₂₇/C₂₉**

Com base nas informações obtidas por Huang & Meinschein (1979), a aplicação da razão entre o colestano (C₂₇) e o sitostano (C₂₉) torna-se uma alternativa ao diagrama ternário para a apresentação dos resultados destes indicadores de origem e ambiente deposicional (e.g. Mello *et al.*, 1988). Esta razão indica a relação entre MO de influência terrestre com a biomassa originada a partir de organismos marinhos.

A concentração alta do esterano C₂₇ é considerada um indicador de maior contribuição de MO derivada de fitoplâncton marinho, e a abundância relativa do esterano C₂₉ indicaria uma forte influência de MO de origem terrestre. Esta razão é obtida pela seguinte fórmula:

$$C_{27}/C_{29} = \frac{C_{27} \text{ 5}\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ 20R} - \text{colestano}}{C_{29} \text{ 5}\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ 20R} - \text{sitostano}}$$

Valores altos desta razão (C₂₇/C₂₉ > 1) apontam para MO derivada de algas marinhas e valores inferiores a 1 (C₂₇/C₂₉ < 1) indicam maior contribuição de plantas terrestres (Mello *et al.*, 1988).

▪ **Razão Diasteranos/Esteranos - Dia/Est**

Esta razão pode ser aplicada como um indicador de ambiente deposicional, sendo que o significado destes componentes está mais relacionado com as características da matriz inorgânica dos sedimentos (mineralogia) que propriamente com o aporte da MO.

Poderá ser ainda um indicador complementar sobre o potencial redox do ambiente (Peters *et al.*, 2005).

Os diasteranos, ou esteranos rearranjados, resultam do rearranjo molecular dos esteranos regulares que ocorre durante a diagénese. Estes compostos aparentam formar-se mais facilmente em sedimentos clásticos, onde minerais ácidos das argilas (e.g. ilite) catalisam a transformação dos esteróis numa primeira fase (Rubinstein *et al.*, 1975 e Sieskind *et al.*, 1979, *apud* Peters *et al.*, 2005), e a redução final que dá origem a diasteranos de isomeria 13 β (H),17 α (H) (20S+20R) e, em menor abundância, 13 α (H),17 β (H) (20S+20R) (Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005). Assim, este parâmetro é frequentemente utilizado (e.g. Mello *et al.*, 1988) para distinguir rochas geradoras com um conteúdo rico em argilas (e/ou clásticas), de rochas com reduzida quantidade de minerais de argilas (carbonatos, evaporitos, etc.). No entanto, a associação simplista entre diasteranos e argilas tem sido questionada. O estudo de Moldowan *et al.* (1986) revela valores altos desta razão em extratos orgânicos de rochas carbonatadas, sugerindo que, além do ambiente deposicional, a variação na relação diasterano/esteroano pode ser influenciada pelo potencial redox do ambiente deposicional.

O grupo de diasteranos mais reconhecido são os componentes com 27 a 30 átomos de carbono (Dia₂₇ a Dia₃₀), sendo os compostos Dia₂₇ e Dia₂₉, com a configuração 20S e 20R, os mais dominantes e mais facilmente identificados nos fragmentogramas. O diasterano Dia₂₇ é bem separado de outros picos, mas o diasterano Dia₂₉ 20S frequentemente aparece associado com o esteroano regular C₂₇ $\beta\beta$ (20S+20R) (Waples & Machihara, 1991).

A razão utilizada neste estudo foi proposta por Mello *et al.* (1988), sendo determinada utilizando apenas os compostos diasterano Dia₂₇ 13 β (H),17 α (H) (20S+20R) e o esteroano regular C₂₇ com estereoquímica 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20S+20R):

$$\text{Diast/Est} = \frac{\text{Dia}_{27} \text{ 13}\beta\text{(H), 17}\alpha\text{(H) (20S + 20R) - diacolestano}}{\text{C}_{27} \text{ 5}\alpha\text{(H), 14}\alpha\text{(H), 17}\alpha\text{(H) (20S + 20R) - colestano}}$$

Baixos valores da razão (Dia/Est < 0,3) indicam MO anóxica pobre em material argiloso, como rochas carbonatadas ou ambientes hipersalinos. Já razões elevadas são consideradas típicas de rochas geradoras ricas em argila, usualmente encontradas em ambiente lacustre e/ou marinho deltaico (e.g. Mello *et al.*, 1988).

A aplicação dos diasteranos como indicador de fácies é normalmente complicada, por que sua variação depende, basicamente, de dois fatores: maturação e ambiente deposicional. Os diasteranos demonstram ser mais estáveis que esteranos regulares, e tornam-se mais abundantes com o aumento da maturação, enquanto a intensa biodegradação pode resultar na destruição seletiva dos esteranos e alterar a interpretação dos resultados (Waples & Machihara, 1991). Assim, esta razão é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (Peters *et al.*, 2005).

▪ Razão Hopanos/Esteranos - Hop/Est

Este parâmetro molecular é considerado um bom indicador do ambiente deposicional pois permite averiguar a contribuição relativa de biomassa procedente de organismos procarióticos (maioritariamente bactérias), precursores dos hopanóides, em comparação com a contribuição de organismos eucarióticos (nomeadamente algas e plantas superiores), precursores dos esteranos (Peters *et al.*, 2005).

Existem inúmeras variantes desta razão, utilizando diferentes hopanos e esteranos, o que torna difícil a definição de valores absolutos para distinguir entre amostras depositadas em ambiente marinho e não marinho. Para o presente estudo foi utilizada a razão proposta por Mello *et al.* (1988), que compreende os epímeros 20S e 20R do esterano regular C₂₇ (colestano) com estereoquímica 5 α (H),14 α (H),17 α (H) e o hopano C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano (H₃₀):

$$\text{Hop/Est} = \frac{\text{C30 17}\alpha\text{(H), 21}\beta\text{(H) - hopano}}{\text{C27 5}\alpha\text{(H), 14}\alpha\text{(H), 17}\alpha\text{(H) (20S + 20R) - colestano}}$$

Para Mello *et al.* (1988) elevadas concentrações de esteranos correlacionada com baixa razão hopano/esteranos (Hop/Est \leq 4) podem indicar deposição de MO marinha, com maior contribuição de organismos planctónicos e/ou algas bentónicas. No caso de razões elevadas (Hop/Est \geq 7), associada a baixa concentração de esteranos, sugerem MO de origem terrestre e/ou retrabalhada por microbactérias.

Esta razão deve ser aplicada com cautela pois os organismos precursores destes compostos poderão apresentar grandes variações composicionais (Peters *et al.*, 2005). É necessário ainda realçar que também poderá ocorrer um decrescimento da razão Hop/Est com a maturação térmica (Seifert & Moldowan, 1978), resultado da maior estabilidade dos esteranos.

B.3 - Indicadores de Maturação Térmica

B.3.1 - *n*-Alcanos e Isoprenóides

▪ Razões *n*-Alcanos/Isoprenóides

O aumento da maturação provoca mudanças na distribuição dos alcanos lineares e na proporção relativa entre eles e os isoprenóides com tempos de retenção mais próximos (Tissot & Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). O processo de maturação térmica, também produz, pelo craqueamento das ligações C-C, um aumento relativo da proporção dos componentes de massa molecular baixa, verificada pelo deslocamento gradual nos fragmentogramas da predominância dos alcanos lineares em direção aos compostos de menor massa molecular (Peters *et al.*, 2005).

Convém salientar que ambas as modificações são altamente dependentes da composição original da MO e processos secundários, como a biodegradação, também afetam os resultados (Peters *et al.*, 2005).

Com a evolução térmica, a MO gera preferencialmente alcanos lineares em relação aos isoprenóides e, conseqüentemente ocorre uma diminuição nos valores das relações Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} , sugerindo um aumento da evolução térmica, como pode ser verificado pelo gráfico com a informação cruzada destas duas razões (Pr/nC_{17} vs. Fi/nC_{18}) (c.f. Lijmbach, 1975; Shanmugam, 1985). A razão entre o Pr e o Fi também é afetada, já que a concentração de Pr aumenta em comparação com o Fi (Brooks *et al.*, 1969; ten Haven *et al.*, 1987).

▪ Índice Preferencial de Carbono - CPI

A relativa abundância entre alcanos com números de carbonos ímpares e números pares (CPI) pode ser utilizada na avaliação rápida do grau de maturação (Peters *et al.*, 2005). Em todos os casos, a predominância de uns relativamente aos outros tende a desaparecer com o aumento da maturação. Assim, valores de CPI significativamente superiores (predominância ímpar) ou inferiores (predominância par) a 1 ($CPI \gg 1$ ou $CPI \ll 1$) indicam MO imatura. Valores próximos ou iguais a 1 ($CPI \approx 1$) sugerem, mas não provam, que o óleo ou extrato de rocha é termicamente maduro. Valores abaixo de 1 não são usuais e tipificam óleos de baixa maturação ou betumes de carbonatos ou ambientes hipersalinos (Peters *et al.*, 2005).

B.3.2 - Terpanos

▪ Razão de Isomerização dos Homohopanos - H32 S/(S+R)

A série homóloga dos hopanos, os homohopanos ou hopanos estendidos, na faixa de 31 a 35 átomos de carbono (H_{31} - H_{35}), apresenta uma cadeia lateral estendida com um centro quirál adicional na posição C-22, resultando em dois picos (22S e 22R) para cada homólogo, observados no fragmentograma de massas m/z 191 (Peters *et al.*, 2005). Trata-se do resultado das alterações diagenéticas que ocorrem durante os processos de maturação térmica da MO, onde a configuração biológica precursora (22R) é gradualmente convertida numa mistura de isómeros com configuração 22S e 22R (Waples & Machihara, 1991; Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Como resultado desta alteração, a razão $22S/(22S+22R)$ aumenta de 0 a aproximadamente 0,6 (valor de equilíbrio na faixa de 0,57-0,62) (Seifert & Moldowan, 1986). Amostras com razões entre 0,5 e 0,54 indicam que a maturação é baixa, enquanto razões na faixa entre 0,57 e 0,62 indicam que a fase principal de geração de óleo foi atingida ou ultrapassada (Peters *et al.*, 2005).

Esta relação pode ser calculada usando as abundâncias relativas de quaisquer dos pares de epímeros dos homohopanos (H_{31} a H_{35}), porém, como nalguns casos podem apresentar problemas de coeluição de picos (ex: coeluição do H_{31} com o gamacerano), os mais utilizados para calcular esta razão são os homohopanos com 32 átomos de carbono (H_{32}) (Peters *et al.*, 2005). A fórmula de cálculo utilizada é a seguinte:

$$\text{H32 S/(S + R)} = \frac{\text{C32 } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) \text{ 22S} - \text{homohopano}}{\text{C32 } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) (22\text{S} + 22\text{R}) - \text{homohopano}}$$

É importante salientar que alguns estudos mostram que esta razão deve ser usada com cautela, já que outros fatores influenciam esta razão (Peters *et al.*, 2005). Sedimentos depositados em ambientes hipersalinos, por exemplo, podem apresentar uma série de homohopanos amplamente isomerizados, na posição C-22, ainda num estágio inicial de diagênese (Peters *et al.*, 2005).

▪ Razão Moretanos/Hopanos - M30/H30

Os compostos 17 β (H),21 α (H)-hopanos, também denominados moretanos (M), são termicamente menos estáveis que os 17 α (H),21 β (H)-hopanos, sendo que com o aumento da maturação térmica, as abundâncias dos moretanos com 29 e 30 átomos de carbono (M₂₉ e M₃₀) decrescem relativamente aos seus hopanos correspondentes (Waples & Machihara, 1991; Peters *et al.*, 2005). A configuração biológica dos hopanóides 17 β (H),21 β (H) é instável até nos próprios organismos precursores, sendo rapidamente convertida para $\beta\alpha$ -moretanos após deposição e não ocorrendo em óleos, a menos que se encontrem contaminados por MO imatura (Peters *et al.*, 2005).

Conseqüentemente, o valor da relação entre moretanos e os seus hopanos correspondentes vão decrescer com o aumento da maturação, de valores próximos de 0,8 em betumes imaturos para valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (Mackenzie *et al.*, 1980; Seifert & Moldowan, 1980).

Os compostos com 30 átomos de carbono são os mais utilizados na relação moretano/hopano, mas os compostos homólogos com 29 átomos também podem ser utilizados (e.g. Seifert & Moldowan, 1980).

$$\text{M30/H30} = \frac{\text{C30 } 17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H}) - \text{moretano}}{\text{C30 } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{hopano}}$$

Como os valores desta razão são parcialmente dependentes da origem da MO e ambiente deposicional, deve ser utilizada com cautela (Peters *et al.*, 2005).

B.3.3 - Esteranos

▪ Razão de Isomerização dos Esteranos - C₂₉ S/(S+R)

A isomerização na posição C-20 da cadeia lateral dos esteranos regulares é análoga àquela na posição C-22 dos homohopanos. No processo de maturação, o isômero 20R, herdado do precursor biológico, é progressivamente substituído por uma mistura de isômeros 20R e 20S (Mackenzie *et al.*, 1980). No caso dos esteranos, este fator provoca um aumento na razão 20S/(20S+20R), que varia de 0 (amostras imaturas) até valores próximos de 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55) (Seifert & Moldowan, 1986).

Para o cálculo desta razão são geralmente utilizadas as abundâncias relativas dos epímeros do esterano C₂₉, onde os problemas de coeluição com outros compostos são menores:

$$C_{29} \text{ (S/(S + R))} = \frac{C_{29} \text{ } 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ } 20S}{C_{29} \text{ } 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ } (20S + 20R)}$$

Fatores como variação de organofácies e biodegradação também podem afetar as razões de isomerização dos esteranos (Peters *et al.*, 2005).

▪ **Razão de Isomerização dos Esteranos - C₂₇ ββ / (ββ + αα)**

O outro parâmetro molecular da família dos esteranos utilizado neste estudo baseia-se nas alterações estereoquímicas que ocorrem nas posições C-14 e C-17 dos esteranos C₂₉ 20S e 20R com o avanço da maturação térmica durante a diagénese. Neste caso, há um progressivo aumento da proporção dos esteranos com configuração αββ em relação aos ααα (configuração biológica), fazendo com que a razão C₂₉ αββ / (αββ + ααα) varie de valores próximos a 0, em amostras imaturas, até valores próximos de 0,7 (valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71) (Seifert & Moldowan, 1986).

Nas amostras analisadas não foi possível a distinção dos compostos C₂₉ αββ, mas face aos resultados semelhantes entre C₂₇ e C₂₉ para a razão S/(S+R) foi aplicado uma variação da fórmula de cálculo, com a utilização do composto C₂₇:

$$C_{27} \text{ (}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)\text{)} = \frac{C_{27} \text{ } 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) \text{ } (20S + 20R)}{[C_{27} \text{ } 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) \text{ } (20S + 20R)] + [C_{27} \text{ } 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) \text{ } (20S + 20R)]}$$

A realização de um gráfico correlacionando os valores da razão ββ / (ββ + αα) em função dos valores S/(S+R) para os esteranos C₂₉ é particularmente eficaz na caracterização da maturação térmica de betumes e óleos (Seifert & Moldowan, 1986), sendo frequentemente usado no estudo de sistemas petrolífero (Peters *et al.*, 2005). Apesar dos problemas de identificação já mencionados, esta relação entre as duas razões foi aplicada, mesmo tendo em conta a utilização de dois esteranos distintos. Contudo, é necessário referir novamente a possibilidade de interferência por coeluição de outros picos.

Anexo C

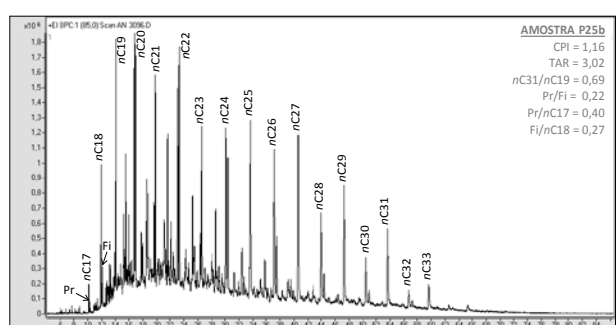
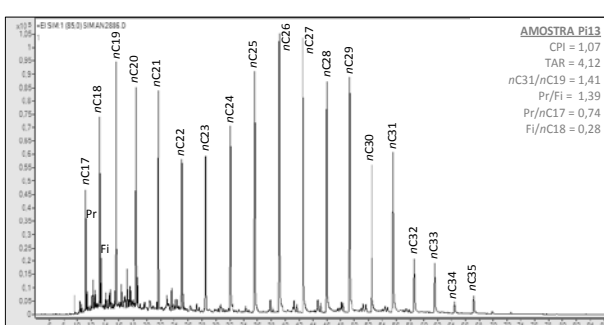
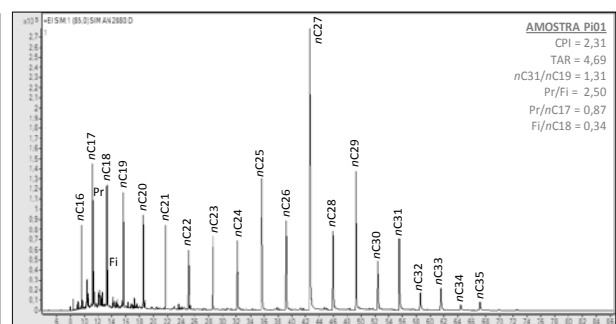
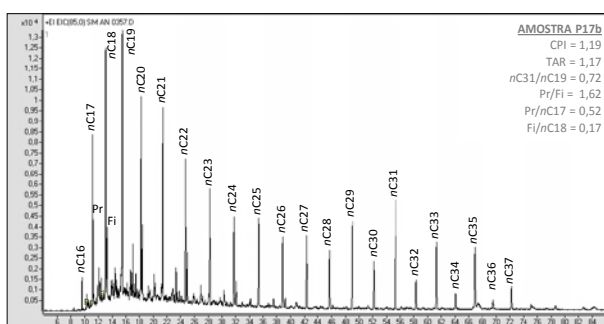
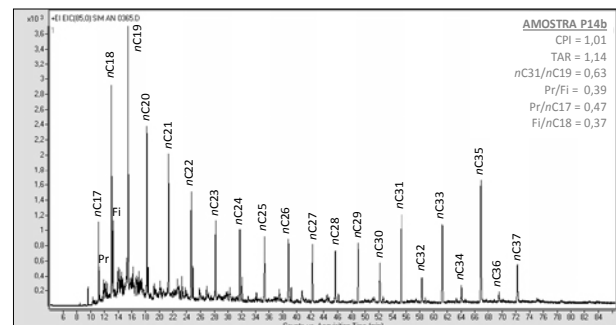
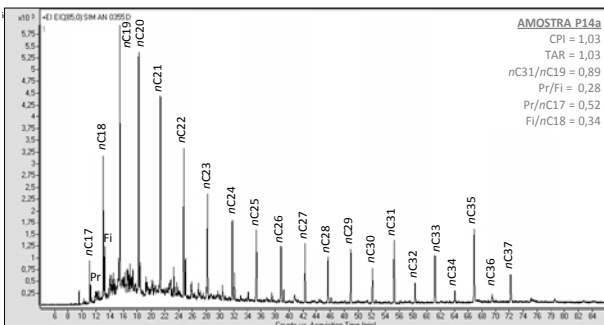
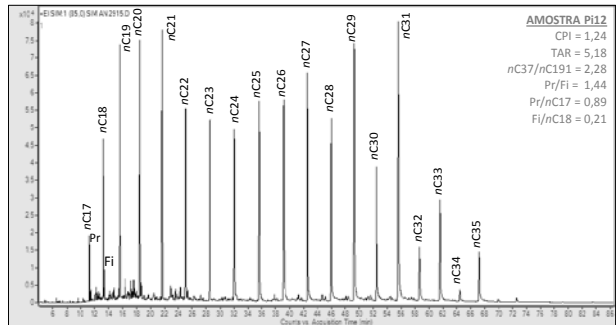
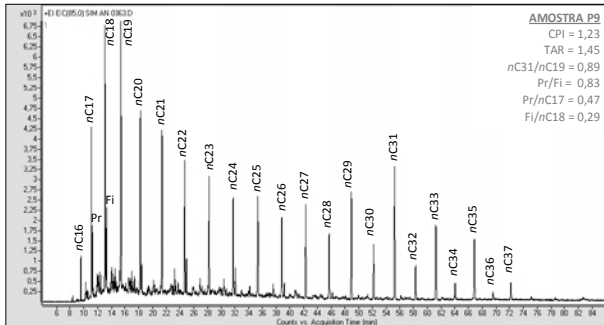
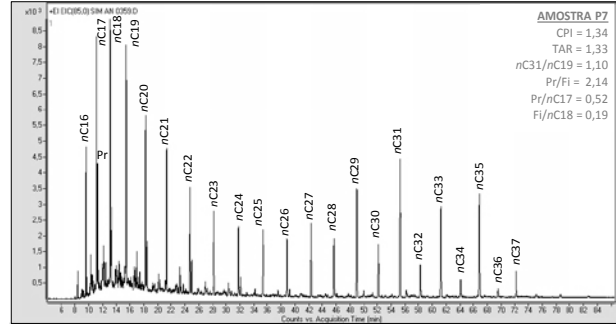
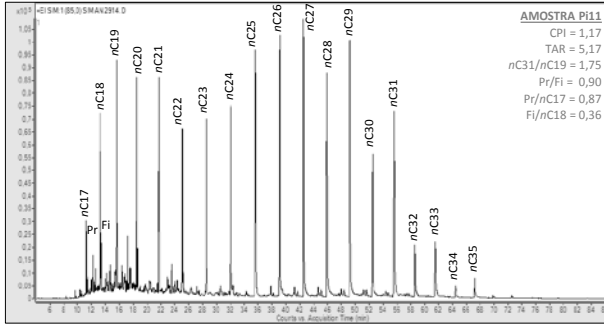
Fragmentogramas de Massa

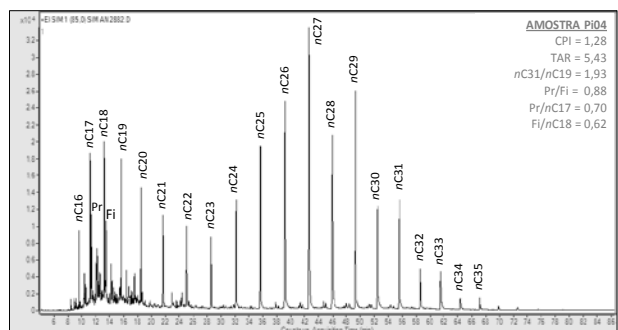
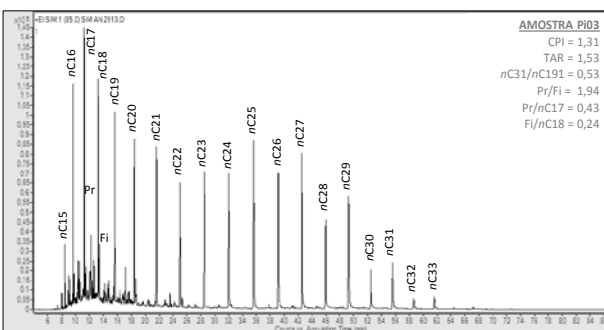
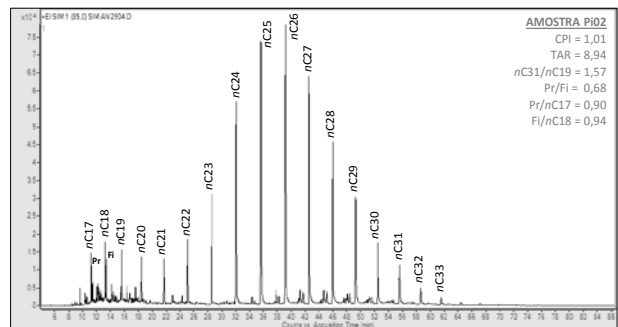
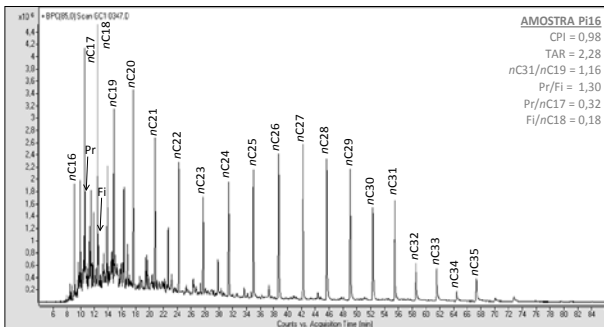
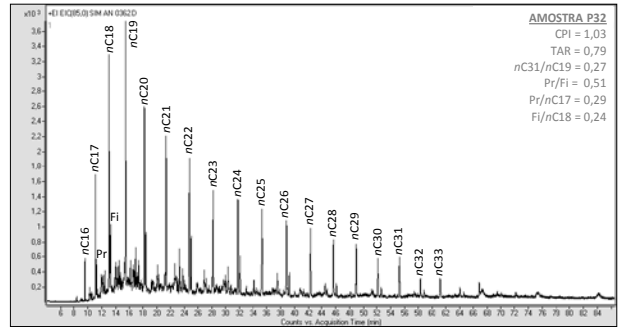
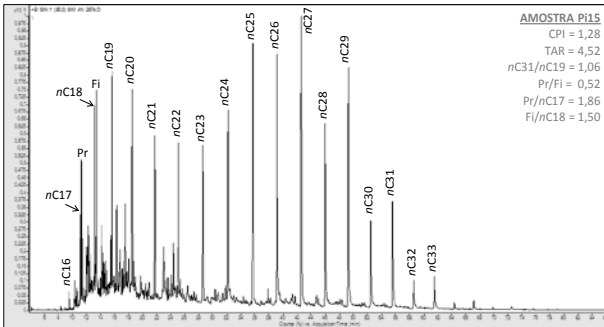
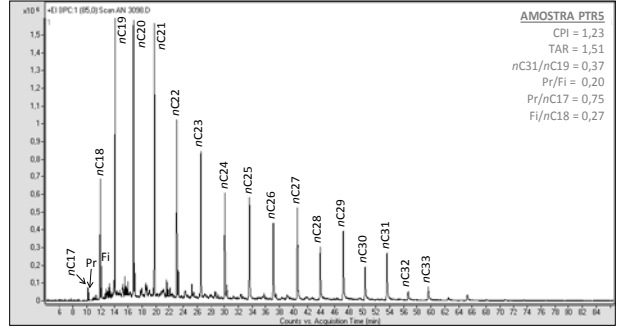
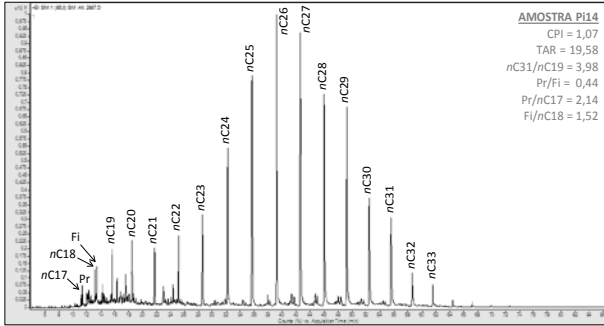
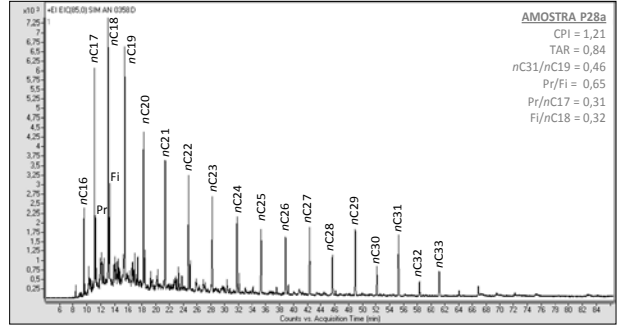
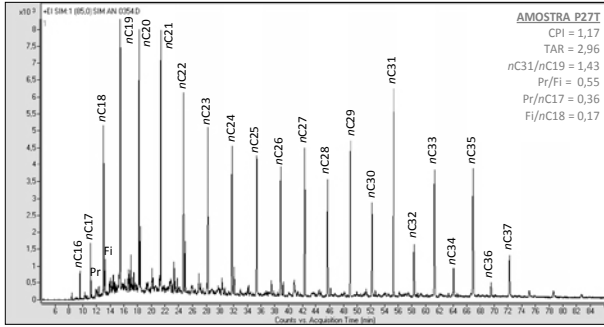
Neste anexo são identificados os biomarcadores detetados na fração de hidrocarbonetos saturados, através da análise CG-EM, com indicação da sua fórmula molecular e abreviatura utilizada ao longo do texto e nos fragmentogramas apresentados. Toda a informação encontra-se agrupada por grupo de biomarcadores e respetivos fragmentogramas: 1) *n*-Alcanos, 2) Terpanos e 3) Esteranos.

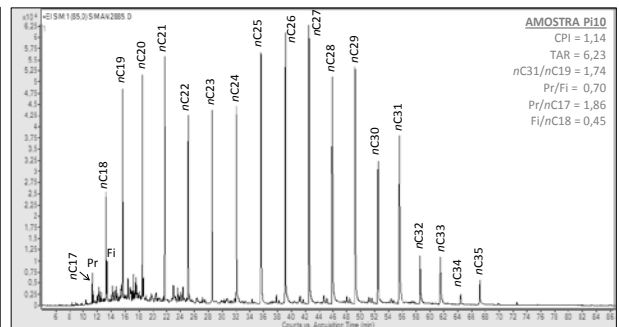
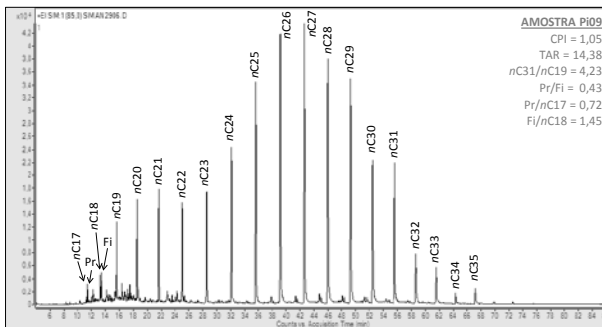
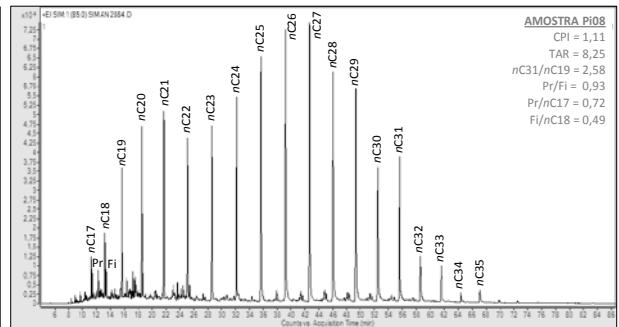
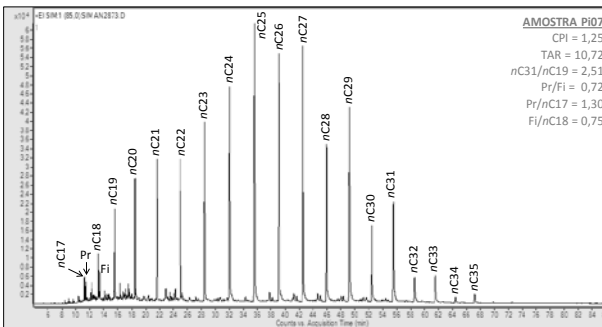
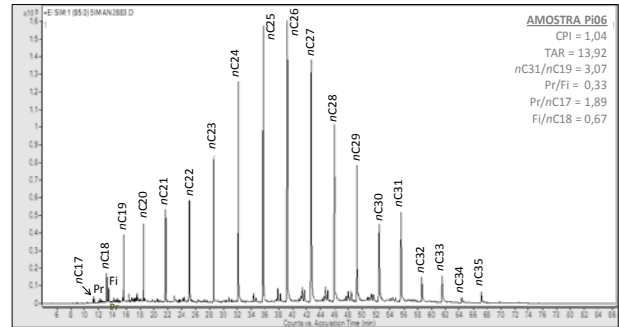
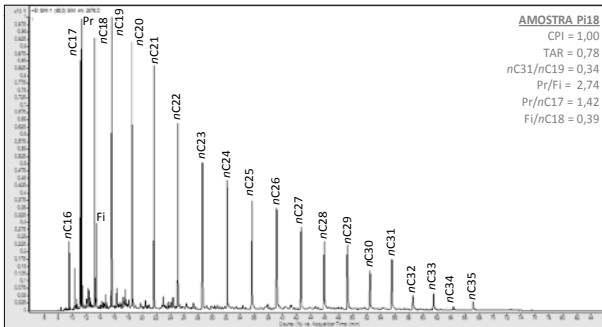
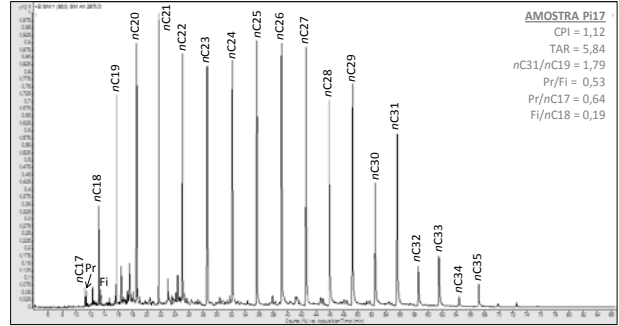
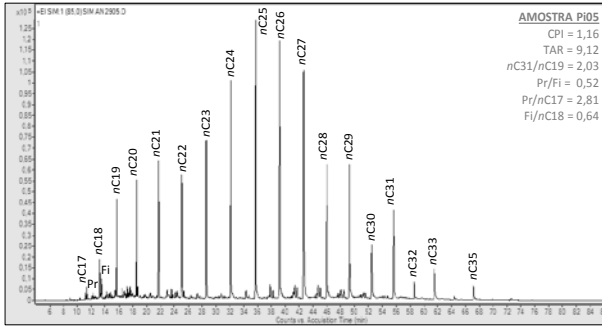
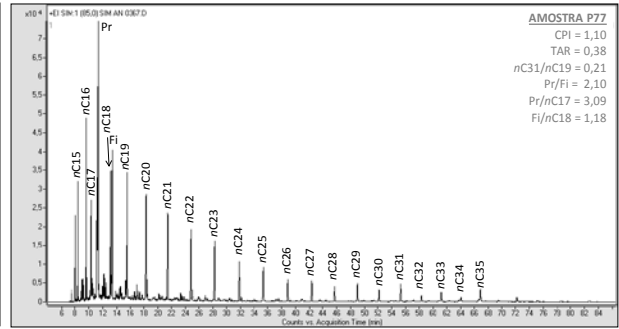
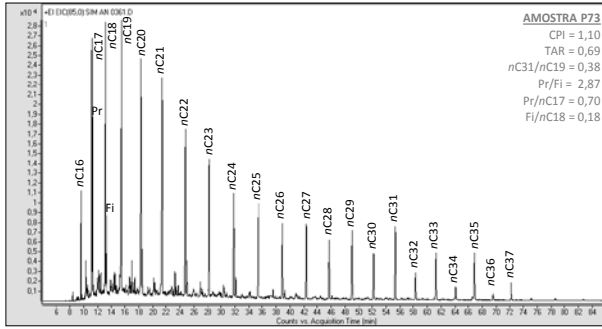
C.1 - Fragmentogramas de Massa *m/z* 85 (*n*-Alcanos)

Tabela C.1 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião *m/z* 85 (*n*-alcanos).

Abreviatura	Composto	Fórmula molecular
<i>n</i> C ₁₅	pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
<i>n</i> C ₁₆	hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
<i>n</i> C ₁₇	heptadecano	C ₁₇ H ₃₆
Pr (Pristano)	2,6,10,14-tetrametilpentadecano	C ₁₉ H ₄₀
Fi (Fitano)	2,6,10,14-tetrametilhexadecano	C ₂₀ H ₄₂
<i>n</i> C ₁₈	octadecano	C ₁₈ H ₃₈
<i>n</i> C ₁₉	nonadecano	C ₁₉ H ₄₀
<i>n</i> C ₂₀	eicosano	C ₂₀ H ₄₂
<i>n</i> C ₂₁	heneicosano	C ₂₁ H ₄₄
<i>n</i> C ₂₂	docosano	C ₂₂ H ₄₆
<i>n</i> C ₂₃	tricosano	C ₂₃ H ₄₈
<i>n</i> C ₂₄	tetracosano	C ₂₄ H ₅₀
<i>n</i> C ₂₅	pentacosano	C ₂₅ H ₅₂
<i>n</i> C ₂₆	hexacosano	C ₂₆ H ₅₄
<i>n</i> C ₂₇	heptacosano	C ₂₇ H ₅₆
<i>n</i> C ₂₈	octacosano	C ₂₈ H ₅₈
<i>n</i> C ₂₉	nonacosano	C ₂₉ H ₆₀
<i>n</i> C ₃₀	triacontano	C ₃₀ H ₆₂
<i>n</i> C ₃₁	hentriacontano	C ₃₁ H ₆₄
<i>n</i> C ₃₂	dotriacontano	C ₃₂ H ₆₆
<i>n</i> C ₃₃	tritricontano	C ₃₃ H ₆₈
<i>n</i> C ₃₄	tetratriacontano	C ₃₄ H ₇₀
<i>n</i> C ₃₅	pentatriacontano	C ₃₅ H ₇₂
<i>n</i> C ₃₆	hexatriacontano	C ₃₆ H ₇₄
<i>n</i> C ₃₇	heptatriacontano	C ₃₇ H ₇₆



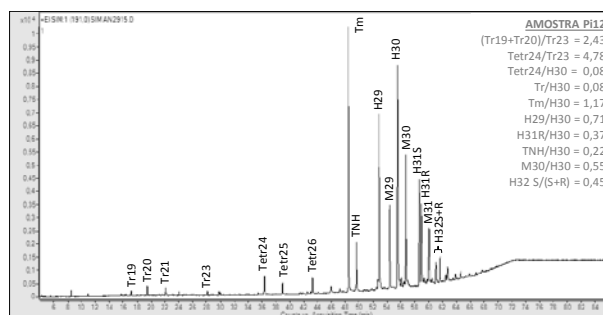
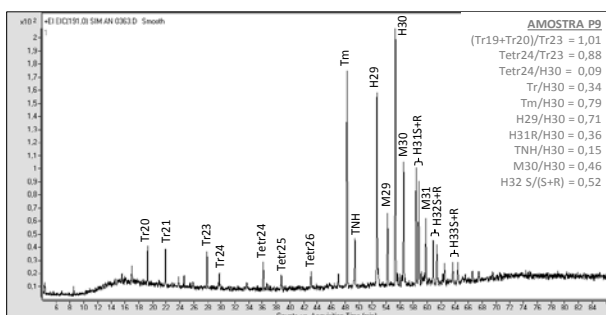
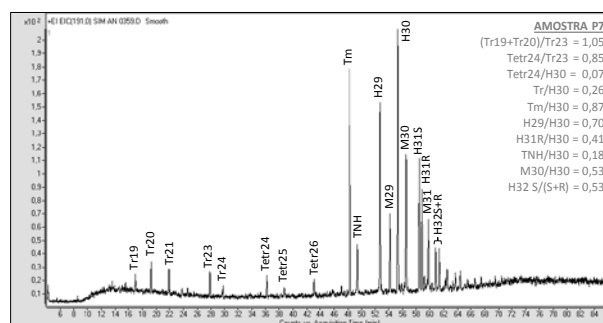
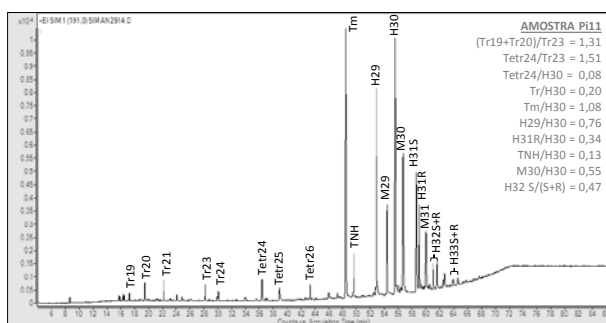


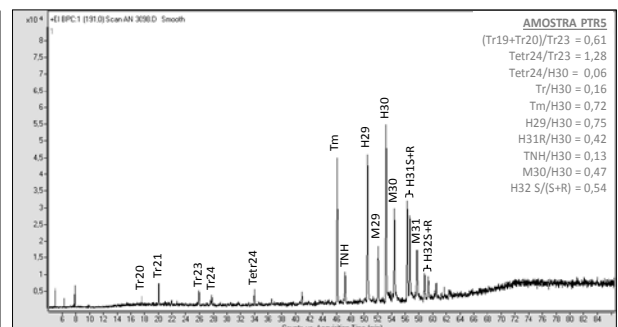
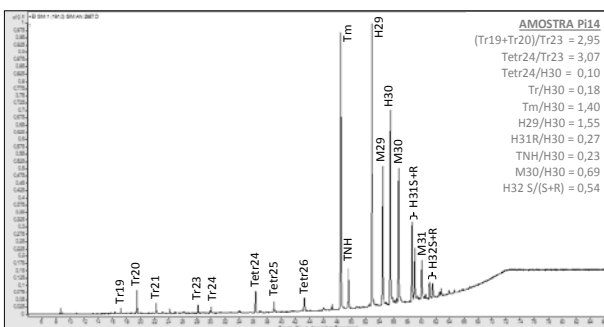
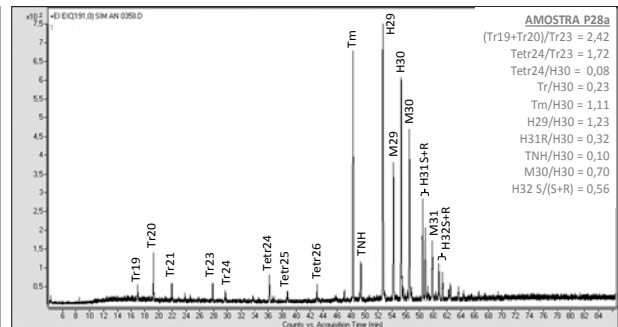
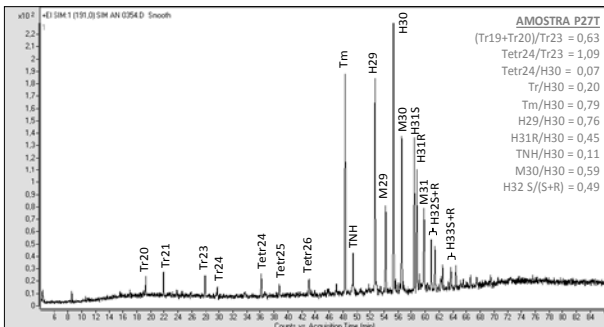
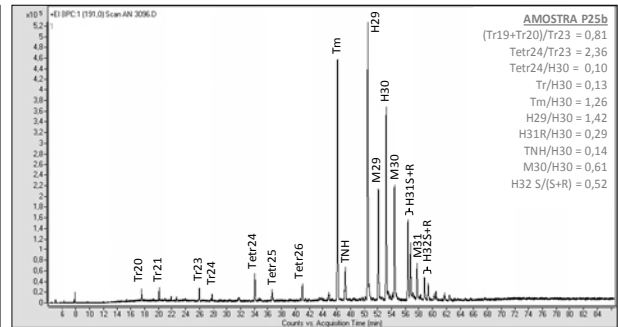
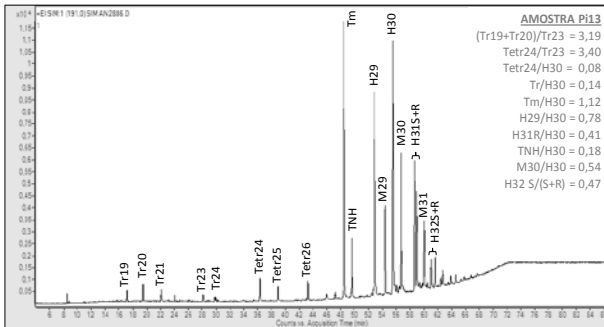
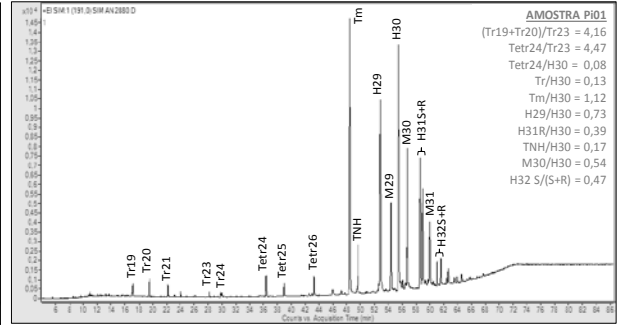
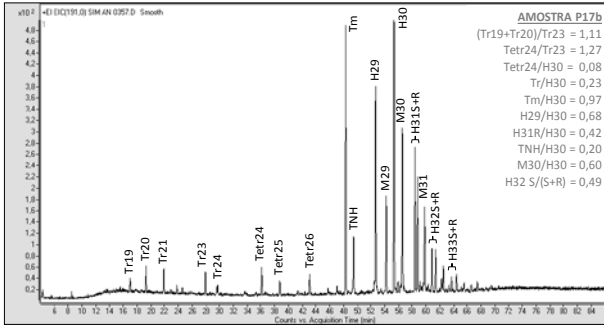
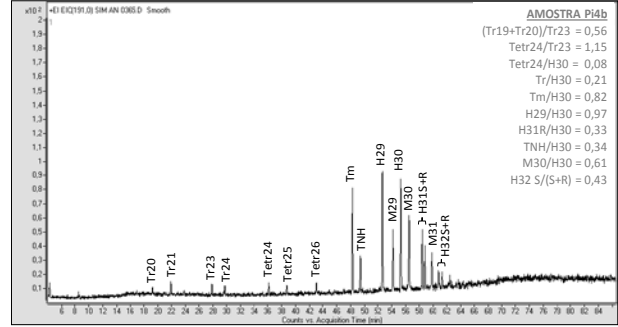
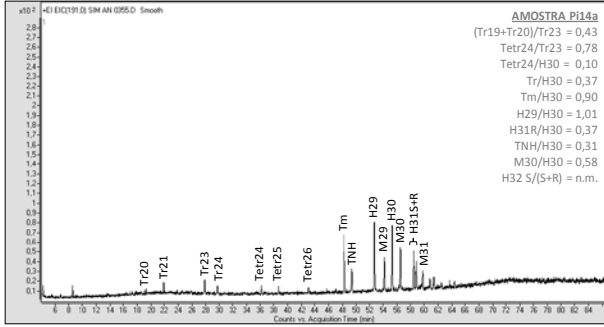


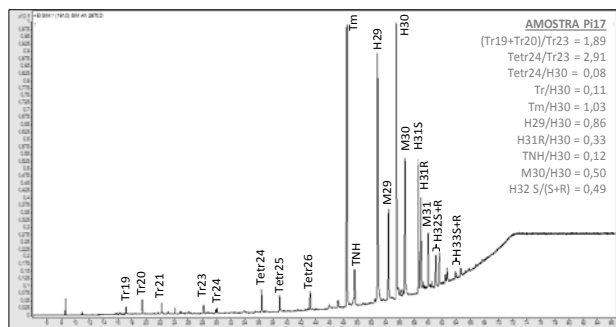
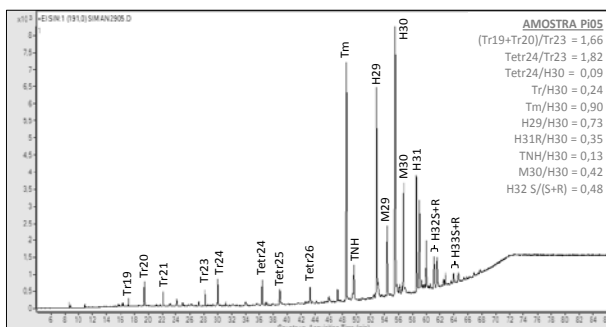
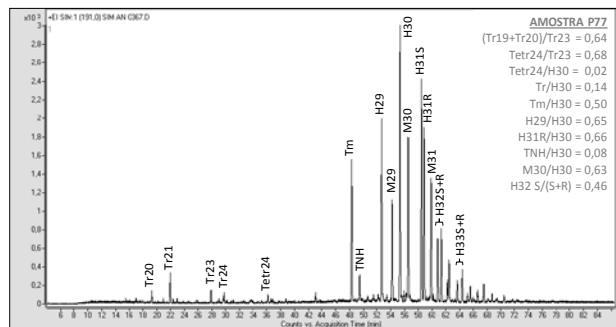
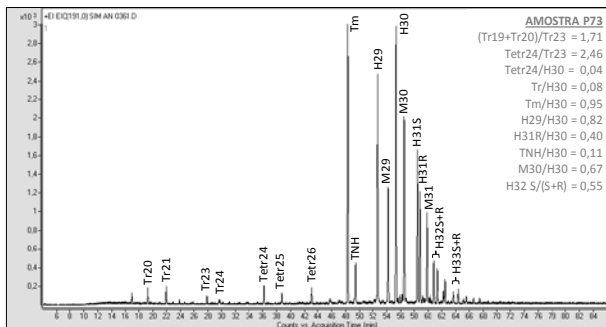
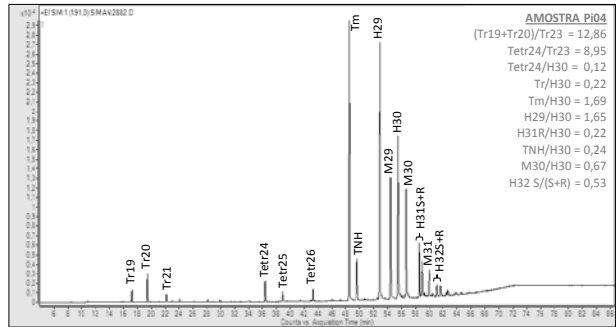
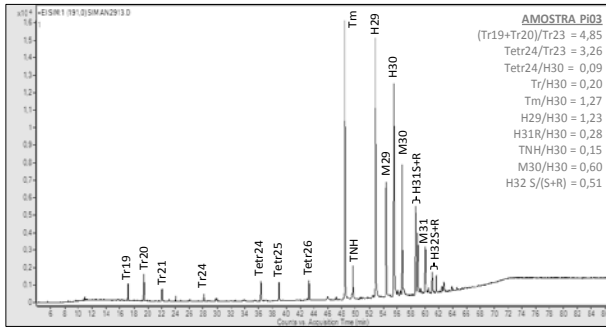
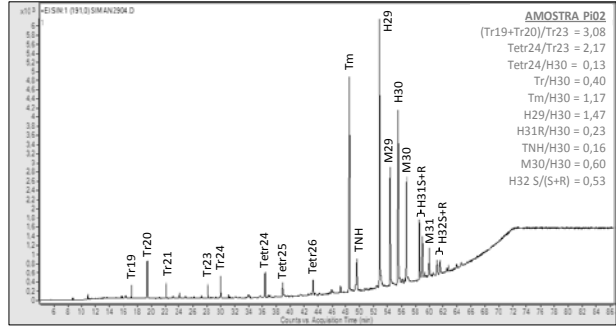
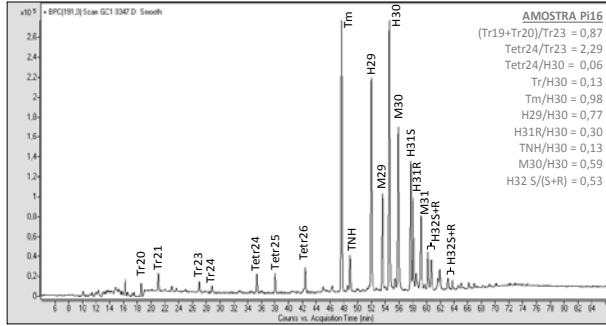
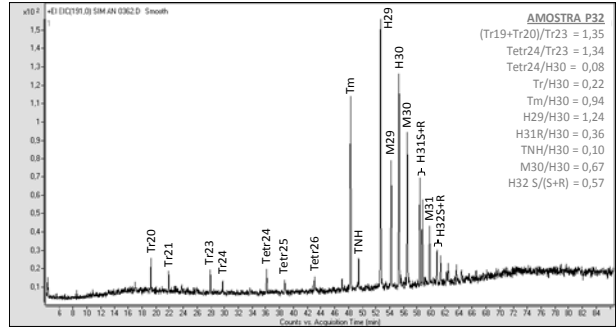
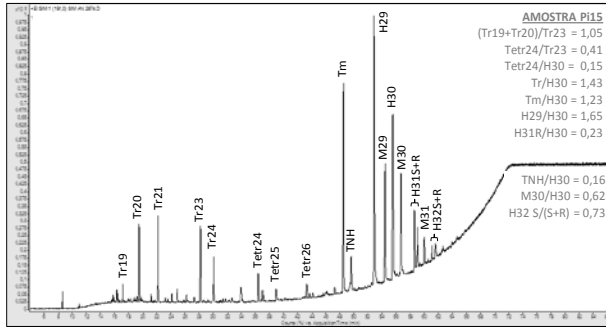
C.2 - Fragmentogramas de Massa m/z 191 (Terpanos)

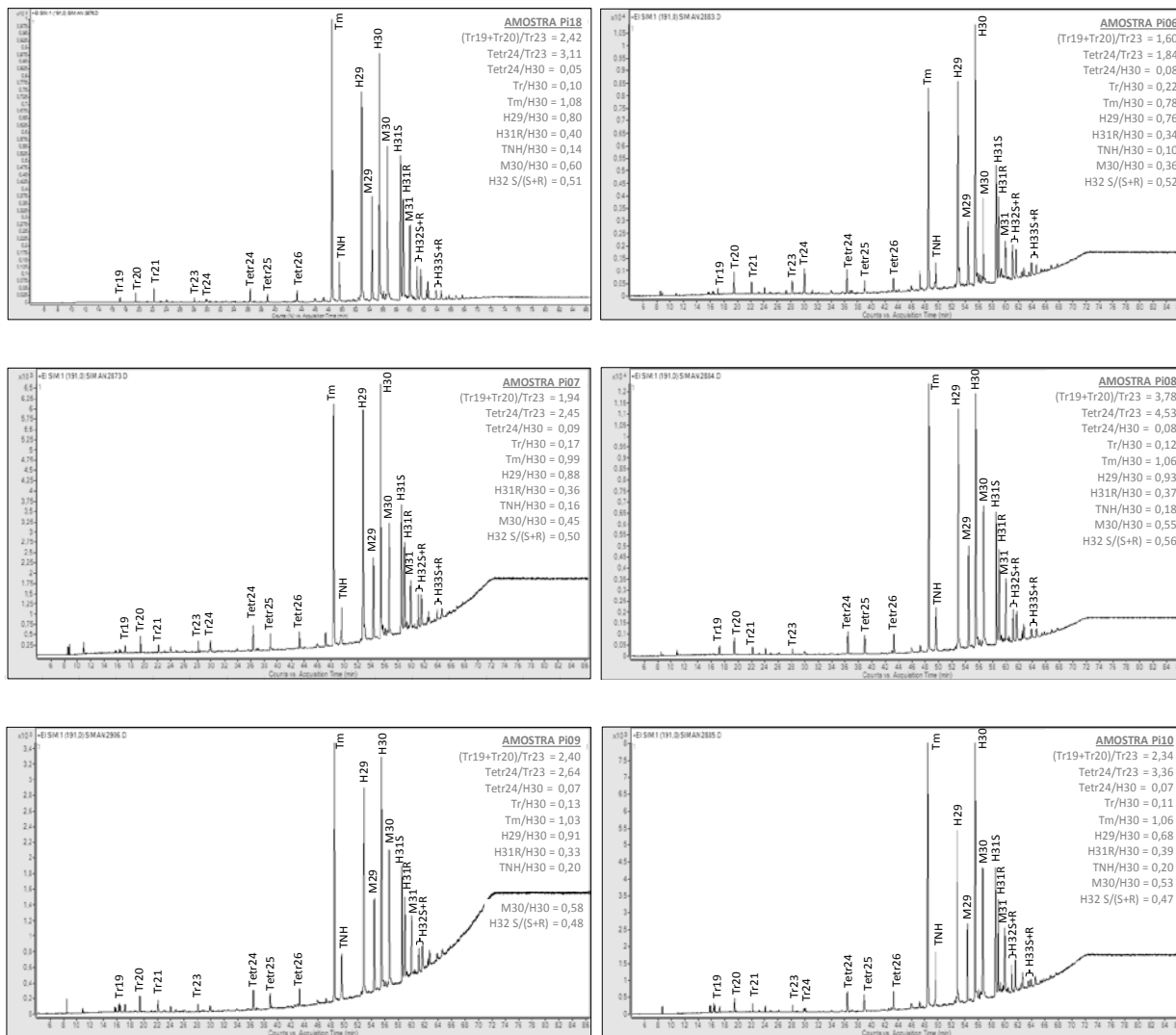
Tabela C.2 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião m/z 197 (Terpanos).

Abreviatura	Composto	Fórmula molecular
Tr19	Terpano tricíclico em C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄
Tr20	Terpano tricíclico em C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆
Tr21	Terpano tricíclico em C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈
Tr23	Terpano tricíclico em C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂
Tr24	Terpano tricíclico em C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄
Tetr24	Terpano tetracíclico em C ₂₄	C ₂₄ H ₄₂
Tetr25	Terpano tetracíclico em C ₂₅	C ₂₄ H ₄₄
Tetr26	Terpano tetracíclico em C ₂₆	C ₂₄ H ₄₆
TNH	18α(H)-25-28-30-trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆
Tm	17α(H)-22-29-30-trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆
H29	17α, 21β(H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀
M29	17β, 21α(H)-30-normoretano	C ₂₉ H ₅₀
H30	17α, 21β(H)-hopano	C ₃₀ H ₅₂
M30	17β, 21α(H)-hopano (moretano)	C ₃₀ H ₅₂
H31 (S ou R)	17α, 21β(H)-homohopano (22S ou 22R)	C ₃₁ H ₅₄
M31	17β, 21α(H)-homohopano (moretano)	C ₃₁ H ₅₄
H32 (S ou R)	17α, 21β(H)-bishomohopano (22S ou 22R)	C ₃₂ H ₅₆
H33 (S ou R)	17α, 21β(H)-trishomohopano (22S ou 22R)	C ₃₃ H ₅₈
H34 (S ou R)	17α, 21β(H)-tetrakishomohopano (22S ou 22R)	C ₃₄ H ₆₀
H35 (S ou R)	17α, 21β(H)-pentakishomohopano (22S ou 22R)	C ₃₅ H ₆₂









C.3 - Fragmentogramas de Massa m/z 217 e 218 (Esteranos)

Tabela C.3 - Identificação dos picos, com as suas respetivas abreviaturas, exibidos nos fragmentogramas de massa referentes ao ião m/z 217 e 218 (Esteranos).

Abreviatura	Composto	Fórmula molecular
Dia 27S	13β, 17α(H)-diacolestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈
Dia 27R	13β, 17α(H)-diacolestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈
C27 ααα R	5α, 14α, 17α(H)-colestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈
C27 ααα S	5α, 14α, 17α(H)-colestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈
C27 αββ R	5α, 14β, 17β(H)-colestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈
C27 αββ S	5α, 14β, 17β(H)-colestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈
C29 ααα R	5α, 14α, 17α(H)-sitostano (20R)	C ₂₉ H ₅₂
C29 ααα S	5α, 14α, 17α(H)-sitostano (20S)	C ₂₉ H ₅₂

