



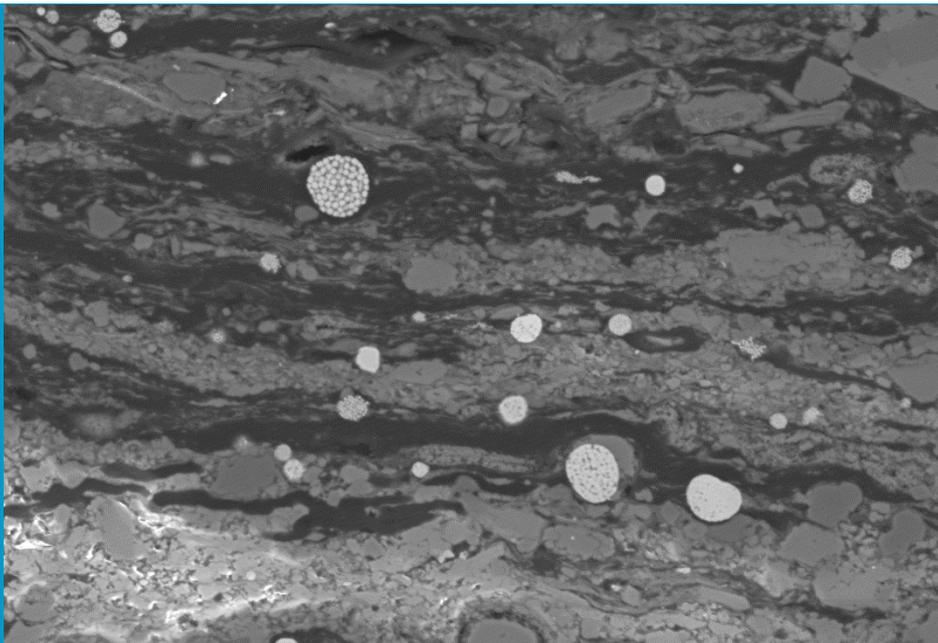
UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
Departamento de Ciências da Terra

**Estudo Faciológico, Geoquímico e Avaliação do Estado
Redox das Fácies Ricas em Matéria Orgânica da
Formação de Água de Madeiros (Bacia Lusitânica)**

Micael Pereira Jorge

MESTRADO EM GEOCIÊNCIAS – ESPECIALIZAÇÃO EM GEOLOGIA DO PETRÓLEO

Setembro, 2015





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

**Estudo Faciológico, Geoquímico e Avaliação do Estado
Redox das Fácies Ricas em Matéria Orgânica da
Formação de Água de Madeiros (Bacia Lusitânica)**

Micael Pereira Jorge

Mestrado em Geociências – Especialização em Geologia do Petróleo

Orientadores científicos:

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

Doutor Ricardo Ferreira Louro Silva, Department of Earth Sciences, Faculty of
Science, Dalhousie University

Setembro, 2015

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Abstract	V
Índice de Figuras	VI
Índice de Tabelas	X
Lista de Abreviaturas	XI
I. Introdução	1
1. Conceitos e Objetivos.....	1
2. Trabalhos Anteriores	3
3. Enquadramento Geológico.....	5
3.1. A Bacia Lusitânica	5
3.2. Enquadramento Estrutural	6
3.3. Enquadramento Estratigráfico.....	7
3.4. O Intervalo Estratigráfico Estudado.....	10
II. Metodologias e Técnicas Utilizadas	13
1. No Campo.....	13
2. No Laboratório.....	13
2.1. Determinação Elementos Maiores e Traço - FRX	14
2.1.1. Princípios de Funcionamento	14
2.1.2. Preparação das Amostras e Procedimento Laboratorial	16
2.2. Medição de Pirites Framboidais – Microsonda Eletrónica	18
2.2.1. Princípios de Funcionamento	18
2.2.2. Preparação de Amostras e Procedimento Laboratorial	19
III. Resultados	22
1. Análise Faciológica dos Níveis Ricos em Matéria Orgânica.....	22
2. Geoquímica de Elementos	22
2.1. Elementos Maiores.....	24
2.2. Elementos Traço	26
3. Pirite Framboidal.....	29
IV. Discussão	35
1. Interpretação Faciológica e Correlação com a Geoquímica Orgânica dos Níveis Ricos em Matéria Orgânica	35
2. Classificação Composicional.....	39
2.1. Classificação das Rochas Terrígenas.....	39
2.2. Classificação das rochas Carbonatadas	41

2.3. Classificação Composicional da Série em Estudo e Comparação com a Interpretação Faciológica	42
3. Interpretação Paleoambiental	46
4. Condições Redox.	54
4.1. Análise das Pirites Framboidais	54
4.2. Elementos Traço	58
V. Considerações Finais	65
VI. Bibliografia	68
VII. Anexos.....	79

Agradecimentos

Presto aqui os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que permitiram a concretização deste trabalho.

Ao orientador Dr. Luís Vítor Duarte, sem o qual esta tese não seria possível. Um muito obrigado por todas as ideias colocadas nesta tese, pelas excelentes orientações, palavras amigas e cuidadosas revisões ao longo deste último ano.

Ao Dr. Ricardo Silva, meu co-orientador, por todos os conselhos e conhecimentos transmitidos durante a elaboração da presente tese, pela sua amizade e pelo apoio, hospitalidade e ensinamentos durante a minha estadia no Canadá.

Aos meus pais, Manuel e Rosa, por me terem dado a oportunidade que eles nunca tiveram de prosseguir estudos, pelo apoio a todos os níveis por eles prestados, por todos os sacrifícios que passaram para que um dia pudesse aqui chegar. É a eles a quem realmente dedico a esta tese.

Ao meu irmão Daniel, por ser o meu grande suporte e porto de abrigo. Obrigado por todos os momentos vividos contigo desde o 1º dia em que nasceste. Tenho orgulho em ti.

A todos os meus familiares (tios, avós, primos), por estarem sempre muito presentes na minha vida e pelos valores transmitidos.

Aos meus colegas de Curso, principalmente à Patrícia Rita, André Paiva, Marlisa Brito, Pedro Oliveira e Sara Marques, que me acompanharam ao longo destes anos de Geologia e aos quais agradeço a sua amizade e companhia.

A todos os meus amigos, em especial ao Samuel Fernandes, Cíntia Coelho, Fábio Gonçalves, Carolina Fernandes e Guilherme Salvador pela amizade e bons momentos passados ao longo deste percurso.

Ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, pela simpatia dos seus funcionários e pelas condições oferecidas enquanto estudante da instituição ao longo destes 5 anos de aprendizagem.

Este trabalho teve o suporte do projeto estratégico UID/MAR/04292/2013 (MARE) financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. Also thanks to industry and government partners of the Basin and Reservoir Lab (Dalhousie University) and the consortium Source Rock and Geochemistry of the Central Atlantic Margins for their kind support.

Resumo

O Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica é caracterizado por uma sucessão margo-calcária, com intervalos especialmente ricos em matéria orgânica. Um desses intervalos está registado no Sinemuriano superior – base do Pliensbaquiano, correspondendo à Formação de Água de Madeiros. Com base na seleção de 49 níveis (54 amostras) com conteúdo orgânico relevante do perfil composto desta unidade aflorante na região de S. Pedro de Moel, é apresentado neste trabalho uma análise das fácies ricas em matéria orgânica, suportada num estudo macroscópico detalhado, em geoquímica de elementos maiores e traço (analisados por fluorescência de raios x), na análise das pirites framboidais e em dados de geoquímica orgânica já existentes (essencialmente carbono orgânico total: COT).

Foram definidas quatro fácies ricas em matéria orgânica principais, que se distinguem essencialmente pelas suas características macroscópicas (principalmente laminação e fissilidade) e também pelos conteúdos de COT, CaCO_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . Recorrendo à geoquímica de elementos maiores, os níveis ricos em matéria orgânica foram classificados tendo por base a conjugação das classificações de Petijohn (1949), Leighton & Pendexter (1962) e Herron (1988).

A forte correlação positiva existente entre SiO_2 e Al_2O_3 é demonstrativo duma fase siliciclástica dominada essencialmente por minerais argilosos. Os rácios K/Al, Si/Al, K/Ti e Ti/Al permitiram aferir uma relativa estabilidade do aporte terrígeno ao longo da sucessão, corroborados pelo diagrama $\text{SiO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO}$ que mostra uma fase siliciclástica com composição estável ao longo da sucessão em estudo. Discutiu-se ainda a importância da diagénese diferencial no controlo da formação de níveis margosos/calcários e no controlo exercido nesta pela matéria orgânica.

O estudo das pirites framboidais em 21 horizontes revelou populações de framboides maioritariamente entre os 4 e os 10 μm , evidenciado a presença de condições redutoras significativas. Estas evidências são confirmadas pelos enriquecimentos moderados em Cu, Cr, U, V, e Zn na sucessão estratigráfica estudada.

Palavras-chave: Fácies ricas em matéria orgânica, Geoquímica de elementos maiores e traço, Pirite framboidal, Jurássico Inferior, Bacia Lusitânica

Abstract

The Lower Jurassic in Lusitanian Basin is characterized by marl-limestone alternations, with some organic-rich intervals. One of these intervals is recorded in the Upper Sinemurian–lowermost Pliensbachian, corresponding to the Água de Madeiros Formation. Based on 49 horizons (54 samples) with relevant organic content from the composite section of this unit exposed in S. Pedro de Moel region, is presented in this work an analysis of these organic-rich facies, supported by a detailed macroscopic study, major and trace element geochemistry (analyzed by X-ray fluorescence), analysis of framboidal pyrite, and published organic geochemistry data (essentially total organic carbon: TOC).

In this work, we distinguished four main kinds of organic-rich facies, which were differentiated by their macroscopic characteristics (manly lamination and fissility) and also by their TOC, CaCO₃, SiO₂, and Al₂O₃ contents. These organic-rich horizons were classified using major element geochemistry, based on the classifications of Petijohn (1949), Leighton & Pendexter (1962) and Herron (1988).

The strong positive correlation between SiO₂, K₂O, and Al₂O₃ shows a siliciclastic phase dominated essentially by clay minerals. The ratios K/Al, Si/Al, K/Ti, and Ti/Al allows to infer a relative stability in the terrigenous input along the succession, corroborated by the SiO₂-5Al₂O₃-2CaO diagram, that suggests the occurrence of a siliciclastic phase with a stable composition along the study section. It is also discussed the relevance of differential diagenesis in the control of the formation of marl/limestones levels and the role of organic matter in this process.

The study of framboid pyrite size in 21 horizons revealed that the framboidal populations range manly between 4 and 10 µm, indicating the occurrence of reducing conditions during deposition. This is corroborated by the moderate enrichments of Cu, U, V and, Zn in the study section.

Keywords: Organic-rich facies, Major and trace elements geochemistry, Framboidal pyrite, Lower Jurassic, Lusitanian Basin

Índice de Figuras

Figura I.1 - Localização da Bacia Lusitânica no contexto das bacias sedimentares da margem ocidental e sul de Portugal, bem como a localização do sector em estudo (adaptado de Duarte et al., 2012).	6
Figura I.2 - Modelo tridimensional do soco da com os principais acidentes estruturais que originaram a compartimentação da BL. Adaptado de Ribeiro et al. (1996) e Kullberg et al. (2013).	7
Figura I.3 - Quadro estratigráfico sintético do intervalo Triásico - Caloviano correspondente à primeira fase de rifting. Adaptado de Watkinson (1989) e Azerêdo et al. (2002) in Silva et al. (2013).	8
Figura I.4 - Quadro litostratigráfico para o Sinemuriano - base Toarciano da Bacia Lusitânica (Duarte & Soares, 2002), onde se enquadra a Fm. de Água de Madeiros em estudo assinalada a cinzento. Retirado de Duarte et al. (2010).	9
Figura I.5 - Representação cartográfica do Jurássico Inferior aflorante na região de S. Pedro de Moel. Retirado de Duarte et al. (2008).	11
Figura I.6 - Perfil-tipo da Fm. de Água de Madeiros na região de S. Pedro de Moel (retirado de Duarte et al., 2014a). A: sucessão calcária da base do Membro de Polvoeira na praia da Polvoeira; B: Aspeto da sucessão margo-calcária da parte intermédia do Membro de Polvoeira aflorante na praia da Polvoeira; C: Limite entre os membros de Polvoeira e de Praia da Pedra Lisa (a tracejado) observável na praia de Água de Madeiros.	12
Figura II.1 - Posicionamento estratigráfico da amostragem realizada no presente trabalho assinalada a verde (perfil adaptado de Duarte et al., 2014a).	15
Figura II.2 - Princípio da fluorescência de raios-X. O eletrão proveniente do tubo de raios x remove do átomo um eletrão de uma orbital interior, de menor energia (orbital K), criando uma instabilidade que é imediatamente corrigida por um eletrão de uma orbital exterior, de maior energia (orbital L). Devido à mudança de uma orbital de maior para menor energia, origina-se uma libertação de energia em forma de raios X característico. Adaptado de: http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/	16
Figura II.3 - Principais componentes de um analisador de FRX. Adaptado de: http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works	17
Figura II.4 - Equipamento de FRX Thermo Fisher Scientific Niton XL3t acoplado à bancada de análise portátil.	18
Figura II.5 - Princípios da formação de eletrões secundários (à esquerda) e de eletrões backscattered (à direita). Os primeiros provêm dos eletrões removidos das orbitais, os	

segundos do desvio dos eletrões primários pelo campo de forças do átomo. Adaptado de: http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/	20
Figura II.6 - Lâminas no porta-amostras da microsonda. Visível ainda a fita-cola de cobre e o revestimento das lâminas em carbono para permitir uma boa condutividade de modo a evitar fenómenos de charging.	21
Figura II.7 - Microsonda JEOL JXA-8200 do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Dalhousie.	21
Figura III.1 - Alguns aspetos faciológicos das amostras analisadas: A- Marga pouco laminada com amonoide (seta vermelha); B- Marga laminada; C- Marga laminada físsil; D- Calcário laminado e bioturbado (setas vermelhas); E- Marga com escamas de peixe; F-“Grumos” calcíticos identificados em algumas das margas analisadas.....	24
Figura III.2 - Curvas de distribuição dos elementos maiores SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, K ₂ O e TiO ₂ . Perfil estratigráfico adaptado de Duarte <i>et al.</i> (2014a).	27
Figura III.3 - Variação dos elementos traço U, Cr, Ba, Zn, Cu, V e S ao longo do perfil estratigráfico. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte <i>et al.</i> (2014a).	28
Figura III.4 - Amostra OU 105 com exemplo típico de pirite framboidal assinalado com a seta vermelha e exemplo de framboides compacto assinalados com a seta azul. A seta azul assinala também um exemplo de um framboide com deformação.	30
Figura III.5 - Pirite euédrica (seta vermelha) e framboides com crescimentos secundários (setas a azul) na amostra OU 80.	30
Figura III.6 - Agregado de framboides na amostra OU 221a. A seta a vermelho indica um exemplo de um framboides com falta de microcristais. Observa-se ainda um exemplo de pirite anédrica (assinalado com a seta azul).	31
Figura III.7 - Distribuição dos diâmetros das pirites framboidais na Formação de Água de Madeiros. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte <i>et al.</i> (2014a).	32
Figura III.8 - Framboides associados à matéria orgânica e ocorrência de oil seeping (em baixo) na amostra OU 161.	33
Figura III.9 - Oil seeping muito intenso na amostra OU 101, identificado pelo branco intenso resultado do efeito de charging.....	34
Figura IV.1 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de COT. As amostras com menor valor de COT estão associadas às margas pouco laminadas e aos calcários laminados.	38
Figura IV.2 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de Enxofre (S).	38

Figura IV.3 - Diagrama bivariado entre COT e S, mostrando boa correlação entre estes dois parâmetros geoquímicos.	39
Figura IV.4 - Amostras em estudo projetadas no diagrama de classificação SanClass de Herron (1988).	40
Figura IV.5 - Projeção de amostras analisadas através de rocha moída e de rocha não moída no diagrama de classificação SandClass de Herron (1988). Observam-se amostras que se projetam em dois campos de classificação diferentes.....	40
Figura IV.6 - Projeção das amostras com menos de 50% de CaCO ₃ no diagrama de classificação SandClass de Herron (1988).	41
Figura IV.7- Diagrama bivariado entre o SiO ₂ e o CaO evidenciando uma boa correlação negativa.	42
Figura IV.8 - Diagrama bivariado mostrando a boa correlação entre os dados de resíduo insolúvel e as percentagens de CaCO ₃ obtidas neste trabalho.	43
Figura IV.9 - Distribuição estratigráfica das amostras analisadas e sua classificação com base em Herron (1988), Petijohn (1949) e Leighton & Pendexter (1962). À classificação geoquímica sobrepôs-se através de círculos coloridas as fácies definidas macroscopicamente (Calcário laminado a azul, marga pouco laminada a rosa, marga laminada a verde e marga finamente laminada a amarelo). Os dados de COT provêm de Duarte et al. (2012) enquanto a coluna estratigráfica é adaptada adaptado de Duarte et al. (2014a).	44
Figura IV.10 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de CaCO ₃	46
Figura IV.11 - Diagrama ternário SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -2CaO (Brunmsack, 1989) com projeção do "Average shale" de Wedepohl (1971).	47
Figura IV.12 - Distribuição estratigráfica dos proxies de elementos maiores + COT + % de CaCO ₃ na Fm. de Água de Madeiros, secção de S. Pedro de Moel. Dados de COT e perfil estratigráfico adaptado de Duarte et al. (2012, 2014a).	48
Figura IV.13 - Princípio da diagénese diferencial, onde um sedimento precursor pode dar tanto origem a uma marga como a um calcário. Adaptado de Munnecke et al. (2001).	52
Figura IV.14 - Evolução do $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da Fm. de Água de Madeiros. Imagem adaptada de Duarte et al., (2014a).	53
Figura IV.15 - Distribuição dos tamanhos de pirites (em μm) representados em diagramas de caixa. Linhas tracejadas vermelhas indicam a média de tamanhos de framboides para ambiente euxínico (5 μm) e disóxico (7,7 μm) definidos por Wilkin et al. (1996) e linhas tracejadas azuis definem os valores estabelecidos por Bond & Wignall (2010) na definição de ambientes anóxicos (4 a 6 μm) e disóxicos (6 a 10 μm). Cruzes	

representam “outliners” nas medições. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte et al. (2014a).....	57
Figura IV.16 - Variação dos elementos traço V, Cr, Cu, Zn, e U normalizados ao Al ao longo do perfil estratigráfico. Zonas com maior enriquecimento em elementos traço representadas a sombreado e picos anómalos positivos correspondentes a fácies calcárias indicados no perfil com linha azul. Dados de COT e perfil estratigráfico adaptados de Duarte et al. (2012, 2014a).....	60
Figura IV.17 - Distribuição estratigráfica do rácio V/Cr. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte et al. (2014a).....	61
Figura IV.18 - projecção da amostras no diagrama FE-U vs. FE-Mo. Pontos azuis correspondentes ao FE-U calculado a partir da FRX e a verde a partir dos dados de Correia (2011). Linhas verticais a tracejado projectando as amostras no campo Marinho não restrito (campo a cinzento). Linhas diagonais (0,3x 1x e 3x agua do mar) representam segundo o autor as concentrações do rácio Mo/U nos oceanos actualmente. Adaptado de Tribovillard et al. (2012).	63
Figura IV.19 - Fatores de enriquecimento médios (FE's) do Cu, Zn, V, Cr e U registados na sucessão. Mostra-se ainda o FE-U médio calculado a partir dos teores de 14 horizontes comuns de Correia (2011).	63

Índice de Tabelas

Tabela III.1 - Descrição sumária das amostras em estudo e definição da cor com base no "Geological Rock-Color Chart" baseado no sistema de Munsell.	23
Tabela III.2 - Tabela de elementos maiores representados em forma de óxido com valores em %. As análises realizadas em amostra de rocha encontram-se identificadas na tabela com o termo "rocha".	25
Tabela III.3 - Resultados das análises da pirite framboidal na microsonda. É apresentado para cada um dos 21 horizontes estudados a abundância relativa, o número de framboides medidos (n), o diâmetro médio, o desvio padrão e o diâmetro máximo de framboides medido (DMF).	31
Tabela 1 – Teores dos elementos maiores Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Ti e P das amostras em estudo. Valores representados em µg/g.	79
Tabela 2 - Teores dos elementos traço Cr, Zn, Cu, V e U das amostras em estudo. Valores representados em µg/g.	80

Lista de Abreviaturas

BL	Bacia Lusitânica
COT	Carbono orgânico total
DMF	Diâmetro máximo de framboides
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>
FE	Fator de enriquecimento
FRX	Fluorescência de Raios-x
Fm.	Formação
MOA	Matéria orgânica amorfa
RI	Resíduo Insolúvel
S	Enxofre
SEI	<i>Secondary electron image</i>

I. Introdução

1. Conceitos e Objetivos

De acordo com o título do presente trabalho, o seu foco principal centra-se em rochas sedimentares carbonatadas finas ricas em matéria orgânica, onde se insere o clássico termo “*black shale*” da literatura inglesa. Por essa razão, e de forma introdutória à presente dissertação, sente-se a necessidade de se fazer uma abordagem aos conceitos relacionados com esta temática.

O conceito de “*shale*” era utilizado originalmente para definir rochas argilosas laminadas (ver, por exemplo, Boggs, 2009; Trabucho-Alexandre, 2014). Este mesmo conceito, segundo Ramalho (2003) é traduzível para português como “argilito”. No entanto, o termo “*shale*” é atualmente utilizado na literatura inglesa como um termo mais vasto, usado para definir rochas de grão fino (Tourtelot, 1960; Boggs, 2009; Trabucho-Alexandre, 2014). Neste campo das rochas de grão fino inserem-se também os sedimentos com teores relevantes de carbonato, sobrepondo-se assim o conceito de “*shale*” ao conceito de “marga”. O termo “*shale*” possui ainda variações que vão de encontro às suas características. É o caso do conceito de “*black shale*” (ver, por exemplo, Wignall, 1994), utilizado para definir, em termos gerais, margas ricas em matéria orgânica. Assim, devido ao conteúdo de carbonato relevante na grande maioria das amostras em estudo o conceito de “marga” será utilizado, de alguma forma, como um termo sinónimo ao “*shale*”.

Desde há várias décadas que o estudo dos *black shales* tem despertado um grande interesse, quer a nível científico, quer na indústria petrolífera (Tourtelot, 1979; Arthur & Sageman, 1994; Wignall, 1994). O conhecimento acerca destes horizontes ricos em matéria orgânica tem evoluído muito graças ao conhecimento geoquímico adquirido, que tem permitido o estudo dos componentes orgânicos e inorgânicos dos *black shales*. No entanto, não existe uma definição concreta do termo, sendo observável na literatura uma multiplicidade de definições do conceito de “*black shale*”:

“Rocha sedimentar argilosa, físsil e de cor escura que evidencia uma laminação distinta” Einsele & Seilacher (1982);

“Rocha de grão-fino de cor escura com características sedimentológicas, peleocológicas e geoquímicas associadas à deposição em águas de fundo com deficiência ou ausência de oxigénio” Tyson (1987);

“Estratos de grão fino ricos em matéria orgânica depositados em condições de pouco oxigénio no fundo marinho” Demaison & Moore (1980) em Wignall & Newton (2001);

“Shale calcário, escuro, finamente laminado e excepcionalmente rico em matéria orgânica (>5%), enxofre e com concentrações inusuais de elementos traço” McArthur *et al.* (2008).

Como tal, o estudo dos *black shales*, à luz dos novos conhecimentos, é crucial para a sua correta definição e compreensão, exigindo uma abordagem a um vasto leque de áreas da geologia sedimentar (sedimentologia, estratigrafia, geoquímica etc...) de modo a serem dadas respostas às questões que ainda se colocam em relação a este termo litológico. Uma das primeiras questões acerca dos *black shales* reside nos processos que originaram os elevados teores em carbono orgânico total (COT) que caracteriza este tipo de sedimentos. É discutido se os teores em COT são devidos a uma acentuada produção primária ou a processos que permitem a conservação da mesma. Assim, surgem dois importantes modelos (ver, por exemplo, Arthur & Sageman, 1994; Wignall, 1994) que tentam explicar a origem deste tipo de sedimentos ricos em matéria orgânica: o modelo da produtividade (e.g. Calvert *et al.*, 1992), que destaca a elevada produtividade primária como o grande precursor da acumulação de sedimentos ricos em matéria orgânica; e o modelo da preservação (e.g. Tyson, 1987; Tyson and Pearson, 1991), que destaca o papel das condições redutoras, que vão permitir a preservação da matéria orgânica. O segundo ponto suscitador de dúvidas é a interpretação dos ambientes em que se depositaram estas rochas. As interpretações destes níveis são baseadas em ambientes modernos, onde há acumulação e preservação de matéria orgânica, mas que podem não ser representativos dos paleoambientes ocorridos aquando a deposição destas rochas (Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012a). Por fim, e não menos importante, é a classificação destes sedimentos, nomeadamente quais os parâmetros para se definir um *black shale* e quais as suas características faciológicas e geoquímicas que permitem classificar uma margá (sensu lato) como *black shale*.

Para o estudo dos níveis ricos em matéria orgânica/*black shales*, a comunidade científica tem dado especial destaque a três vertentes: à geoquímica orgânica, com a utilização de várias técnicas como a análise do COT, biomarcadores, isótopos estáveis de carbono, palinofácies e pirólise *Rock-Eval* (Arthur & Sageman, 1994; Wignall *et al.*, 1994), que permitem um estudo detalhado da matéria orgânica presente nos sedimentos; à geoquímica inorgânica, onde se têm dado ênfase à análise dos elementos traço para análise das condições redox (ex. Calvert & Pedersen, 1993, 2007); e à análise de pirites framboidais, que têm vindo a revelar-se desde os trabalhos de Berner (1984) e Wilkin *et al.* (1996,1997) um excelente indicador das condições redox do meio.

O enchimento da Bacia Lusitânica (BL) mostra essencialmente dois intervalos com níveis ricos em matéria orgânica: no Jurássico inferior (Sinemuriano superior-

Pliensbaquiano superior) e no Jurássico superior (Oxfordiano). No primeiro intervalo destacam-se as formações de Água de Madeiros e de Vale das Fontes (Duarte & Soares, 2002; Duarte *et al.*, 2010, 2011, 2012; Silva *et al.*, 2011, 2012; 2015; Poças Ribeiro *et al.*, 2013; Silva & Duarte, 2015). No Jurássico superior destaca-se a Formação (Fm.) de Cabaços como relevante no seu conteúdo orgânico neste intervalo temporal (Silva *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2014).

O presente trabalho tem como objetivo sistematizar o conceito de *black shale*, tendo por base o grande conhecimento existente sobre as unidades ricas em matéria orgânica da BL, tanto a nível estratigráfico, sedimentológico como geoquímico. O foco do presente trabalho dá-se nos níveis ricos em matéria orgânica da Fm. de Água de Madeiros do perfil composto de S. Pedro de Moel (ver, por exemplo, Duarte & Soares, 2002; Duarte *et al.*, 2010, 2011, 2012; Poças Ribeiro *et al.*, 2013). Pretende-se pois, fazer através deste trabalho:

- 1) Análise faciológica dos níveis ricos em matéria orgânica com vista a uma sistematização, recorrendo à observação macroscópica de diversos atributos, tais como cor, laminação, fissilidade e presença de fósseis;
- 2) Estudo da geoquímica inorgânica da sucessão, mostrando a variação dos elementos ao longo da unidade e fazendo uma interpretação da mesma;
- 3) Conjugação da análise faciológica e do estudo da geoquímica de elementos realizada neste trabalho com os dados de geoquímica orgânica publicados em trabalhos anteriores (ver por exemplo Duarte *et al.*, 2010, 2012, 2014a; Correia *et al.*, 2012; Poças Ribeiro *et al.*, 2013), de modo a poder abordar-se o estudo dos *black shales* de uma forma multidisciplinar, permitindo a sua caracterização;
- 4) Análise do estado redox a partir do estudo das pirites framboidais;
- 5) Teste das capacidades e limitações dos equipamentos de Fluorescência de RX e microssonda na aquisição de dados, respetivamente, de geoquímica de elementos e pirites framboidais.

2. Trabalhos Anteriores

Evidenciam-se aqui os estudos realizados relativamente à unidade rica em matéria orgânica do Jurássico Inferior em estudo na BL, bem como os relativos à análise teórica dos *black shales*.

No estudo da BL têm sido vários os trabalhos realizados de âmbito estratigráfico e sedimentológico, desde as contribuições pioneiras de Choffat (1880) até às análises de caracterização bacinal mais atuais (ver, por exemplo, Wilson, 1988; Rasmussen *et*

al., 1998; Alves *et al.*, 2002; Azerêdo *et al.*, 2003; Rey *et al.*, 2006; Kullberg *et al.*, 2013). Em relação ao Jurássico Inferior da BL, parte central do presente trabalho, destaca-se em primeiro lugar o trabalho de Duarte & Soares (2002), onde são definidas formalmente as unidades litostratigráficas acima da fm. de Coimbra, que incluem várias unidades ricas em matéria orgânica. Relativamente à Fm. de Água de Madeiros, unidade em estudo, destacam-se, em particular, os seguintes trabalhos: Duarte *et al.* (2005), onde a partir de uma análise de alta resolução estratigráfica, realizaram uma avaliação preliminar das variações de COT no Jurássico Inferior da BL; Duarte *et al.* (2010) analisaram a relação entre a distribuição de COT e os ciclos transgressivo-regressivos de 2ª ordem no Sinemuriano e Pliensbaquiano da BL; Correia *et al.* (2012, 2013) estudaram as fácies ricas em matéria orgânica do Sinemuriano-Pliensbaquiano através de técnicas de espectrometria de raios gama, onde se mostrou a potencialidade deste método na caracterização de séries margo-calcárias com particular ênfase na sua relação com o COT; Duarte *et al.* (2012) realizaram uma abordagem multidisciplinar, recorrendo à estratigrafia de alta resolução, acompanhada por um estudo palinofaciológico e resultados de pirólise *rock-eval*, permitindo assim a avaliação do potencial gerador a Fm. de Água de Madeiros; Poças Ribeiro *et al.* (2013) caracterizaram a matéria orgânica presente nos depósitos carbonatados sinemurianos (formações de Coimbra e de Água de Madeiros) da BL recorrendo a dados de palinofácies, refletância da vitrinite, COT, biomarcadores e índice de coloração de esporomorfos; Duarte *et al.* (2014a) apresentam um estudo isotópico do carbono, de alta resolução, apoiado em novas determinações biocronostratigráficas através de amonoides e outros dados paleontológicos; Boussaha *et al.* (2014) caracterizaram os paleoambientes do Sinemuriano superior em três diferentes secções da BL, através de observações de campo e da análise de microfácies, correlacionando as mesmas através de estratigrafia sequencial e biostratigrafia de nanofósseis e amonites. Neste trabalho foi ainda realizado o estudo das pirites framboidais para interpretação das condições redox.

Relativamente aos sedimentos ricos em matéria orgânica, comumente referidos como *black shales*, continuam a ser alvo de grande debate. O interesse da comunidade científica por este assunto intensificou-se desde o *Deep Sea Drilling Project* e desde aí vários autores têm-se focado neste assunto. Tourtelot (1979), Meyers & Mitterer (1986), Arthur & Sageman (1994), Wignall (1994), Trabucho-Alexandre *et al.* (2012a, 2012b) são alguns exemplos dos trabalhos que têm vindo a ser realizados. Para o estudo deste tipo de sedimentos, destaca-se a importância da geoquímica de elementos, realizada por vários autores como Calvert & Pedersen (1993), Jones & Manning (1994), Lyons *et al.* (2003), Algeo e Maynard (2004), Algeo & Lyons (2006), Tribovillard *et al.* (2006),

Calvert & Pedersen (2007), Algeo & Tribovillard (2009), Tribovillard *et al.* (2012), Fu *et al.* (2014) e a análise das pirites framboidais realizada por Berner (1984), Wilkin *et al.* (1996,1997), Wilkin & Barnes (1997), Wignall & Newton (1998), Taylor & Macquaker (2000), Bond & Wignall (2010), Wei *et al.* (2012, 2015) entre muitos outros.

Por fim é ainda importante referir ainda a relevância dos trabalhos de Petijohn (1949), Leighton & Pendexter (1962), Herron (1988), Brumsack (1989) e Silva *et al.* (2009) para a classificação das rochas a partir de parâmetros geoquímicos, e os trabalhos de Munnecke & Samtleben (1996), Munnecke *et al.* (1997, 2001), Bohm *et al.* (2003), Munnecke & Westphal (2004, 2005) no estudo dos processos que originam as alternâncias margo-calcárias.

3. Enquadramento Geológico

3.1. A Bacia Lusitânica

A BL é uma bacia sedimentar que se situa na margem Ocidental Ibérica (fig. I.1) e originou-se durante o Triásico Médio a Superior, resultando de uma fase distensiva precedente à abertura do Oceano Atlântico (ver, por exemplo, Wilson, 1988; Rasmussen *et al.*, 1998; Alves *et al.*, 2002; Kullberg *et al.*, 2013). A sua localização era bastante particular, encontrando-se entre o Tétis e os mares epicontinentais que originaram o Atlântico, possuindo assim características sedimentares únicas, dadas as influências entre diferentes massas de água (boreal e tetisiana).

A BL possui um alongamento de aproximadamente de 200 km segundo uma direção aproximada N-S e cerca de 100 Km na direção perpendicular, perfazendo uma área de aproximadamente 20 mil km² (Kullberg *et al.*, 2013). O bordo Este encontra-se delimitado pelo Maciço Hespérico, com o qual contacta parcialmente pela falha Porto-Tomar. O limite Ocidental da bacia é resultado de falhamento normal, e é materializado pelo *horst* aflorante das Berlengas. Cerca de 2/3 da bacia encontra-se *onshore*, tornando-a muito interessante do ponto de vista da investigação científica pois o estudo das séries sedimentares permite uma observação direta de afloramentos, não ficando limitado a métodos sísmicos e a furos, como são os casos das bacias da margem atlântica da América do Norte (ver, por exemplo, Hiscott *et al.*, 1990).

O preenchimento da BL, que pode atingir cerca de 5Km (Ribeiro *et al.*, 1979) ocorreu durante aproximadamente 120 Ma. Este valor é aproximado uma vez que encontra-se por determinar a idade exata dos primeiros depósitos da bacia, que pertencerão algures entre o Triásico Médio e o Triásico Superior (ver, por exemplo, Rocha *et al.*, 1989 e Soares *et al.*, 2012). Já os últimos sedimentos da BL são considerados pertencerem ao Aptiano superior, a que se segue uma descontinuidade

de rutura que marca o fim do preenchimento da bacia (Rasmussen *et al.*, 1998; Kullberg *et al.* 2013).

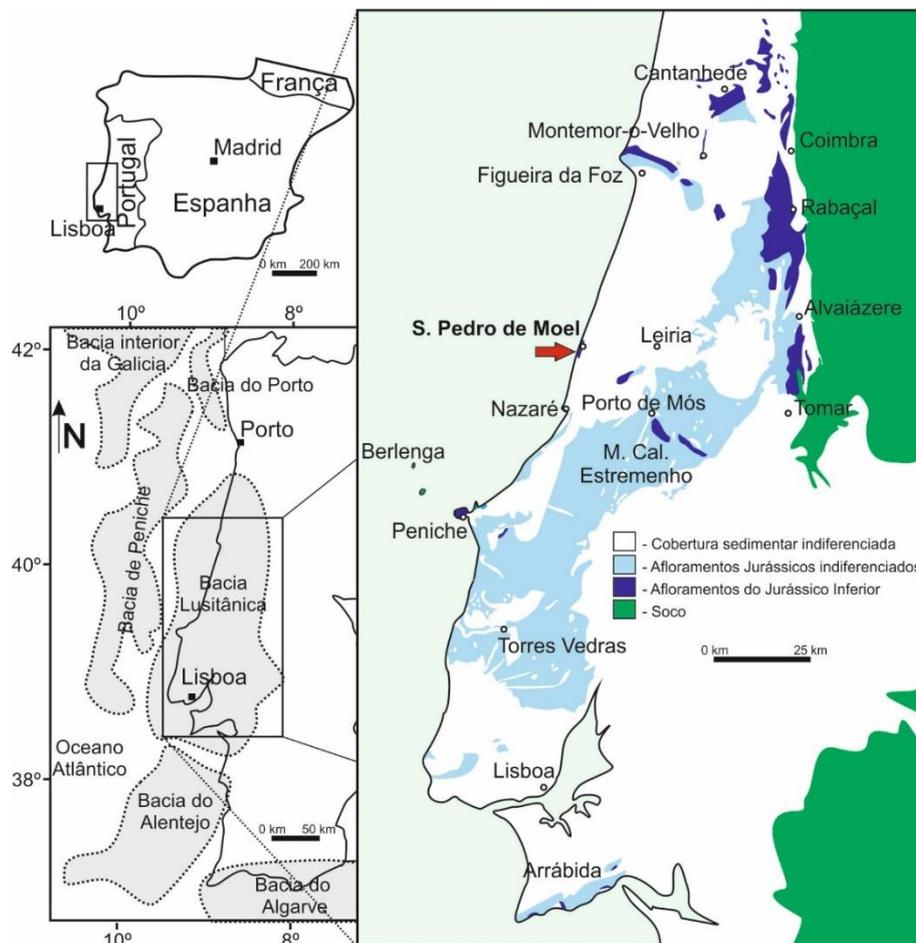


Figura I.1 - Localização da Bacia Lusitânica no contexto das bacias sedimentares da margem ocidental e sul de Portugal, bem como a localização do sector em estudo (adaptado de Duarte *et al.*, 2012).

3.2. Enquadramento Estrutural

Como já foi anteriormente referido a BL desenvolve-se num regime distensivo, resultante de um processo de *rifting* que acabou por ser abortado (Soares *et al.*, 1993; Azerêdo *et al.*, 2003). Apesar de não ter originado crosta oceânica, este *rifting* terá dado origem a uma topografia irregular, constituída por blocos limitados por falhas normais (fig. I.2). A evolução da BL foi assim condicionada pela reativação de acidentes de soco, com orientação predominante NNE-SSW e orientações secundárias NE-SW e E-W (Wilson, 1988; Kullberg *et al.*, 2013). Estas falhas/orientações NE-SW e E-W herdadas potenciaram, segundo vários autores (Rocha & Soares, 1984; Wilson, 1988; Kullberg *et al.*, 2013, entre outros), uma compartimentação da BL em essencialmente 3 setores: Setentrional, Central e Meridional. Estes três setores são separados por importantes alinhamentos estruturais como são os casos do alinhamento Lousã-Pombal-Nazaré

(Rocha & Soares, 1984; Rey *et al.*, 2006), que separa o sector Setentrional do sector Central; e o alinhamento Torres Vedras-Montejuento-Arrife (Rocha & Soares, 1984; Kullberg *et al.*, 2013), que separa os sectores Central e Meridional (Fig. I.2).

A ocorrência duma unidade salífera da base do Jurássico (fm. de Dagorda) teve também um papel importante na moldagem da bacia em termos estruturais. Destaca-se portanto a fm. de Dagorda (ver, por exemplo, Zbyszewski, 1959; Azerêdo *et al.*, 2003) que teve um papel importante na formação de falhas lístricas (ver Wilson, 1988; Kullberg *et al.*, 2013), na formação de diapiros (Wilson, 1988; Rasmussen *et al.*, 1998, Alves *et al.*, 2002) e na ocorrência de cavalgamentos já durante as fases compressivas (Rasmussen *et al.*, 1998). Assim, apesar da bacia encontrar-se fraturada e fragmentada por acidentes estruturais de natureza distensiva existe também uma série de estruturas compressivas sobrepostas, resultantes essencialmente da fase de compressão Pirenaica e Bética (Wilson, 1988), resultado, respetivamente, da rotação da Península Ibérica em resultado da abertura de Sul para Norte do Atlântico durante o Cretácico (Rey *et al.*, 2006) e da convergência das placas Africana e Eurásia iniciada no Miocénico (Kullberg *et al.*, 2013). Estas permitiram por sua vez a elevação e exposição da série mesozoica aflorante que é hoje em dia observável no *onshore* da BL.

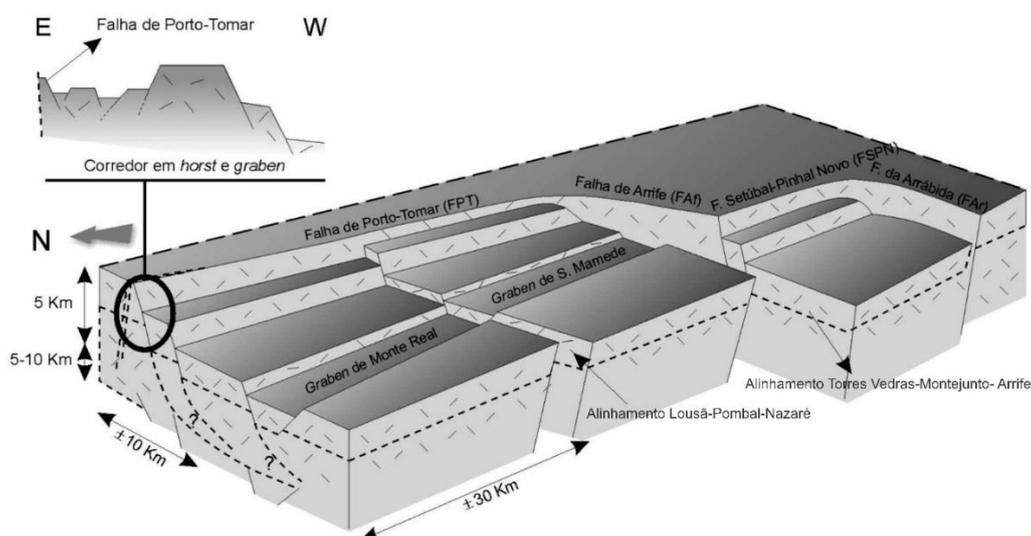


Figura I.2 - Modelo tridimensional do soco da com os principais acidentes estruturais que originaram a compartimentação da BL. Adaptado de Ribeiro *et al.* (1996) e Kullberg *et al.* (2013).

3.3. Enquadramento Estratigráfico

Os depósitos do intervalo estudado (Sinemuriano superior – base Pliensbaquiano) estão associados ao primeiro ciclo de enchimento da bacia, desencadeado pela primeira fase de *rifting* (Wilson, 1988; Soares *et al.*, 1993; Soares & Duarte, 1997; Rasmussen *et al.*, 1998; Azerêdo *et al.*, 2014). Este ciclo ocorreu ente o Triásico Superior-Caloviano e o seu enchimento, através de algumas unidades litostratigráficas, está representado na figura I.3.

Os primeiros depósitos da BL devem-se ao contexto distensivo que se instalou, em consequência da fase da 1ª fase de *rifting*. Esta proporcionou o desenvolvimento de *grabens* e *semi-grabens* e consequente erosão de relevos e preenchimentos de depressões. Estas irregularidades originaram uma deposição aluvio-fluvial constituída por conglomerados, arenitos e pelitos e com variações significativas de espessura. Estes depósitos, mais espessos no sector proximal constituem o chamado Grupo de Silves (= Grés de Silves in Palain, 1976; Choffat, 1887), que se divide segundo Soares *et al.*, (2012) nas formações de Conraria, Penela, Castelo Viegas e Pereiros. A fm. de Dagorda (= margas Dagorda em Choffat, 1880) sobrepõe-se parcialmente ao Grupo de Silves lateralmente e superiormente. É constituída por sedimentos pelítico-evaporíticos e tem uma expressão mais relevante em sectores mais distais da bacia.

Tanto o Grupo de Silves como a fm. de Dagorda estendem-se até ao Jurássico inferior (Hetangiano - base do Sinemuriano) onde começam a surgir as primeiras evidências marinhas, materializadas por sedimentos de ambiente de transição da Fm. de Pereiros e fm. de Dagorda.

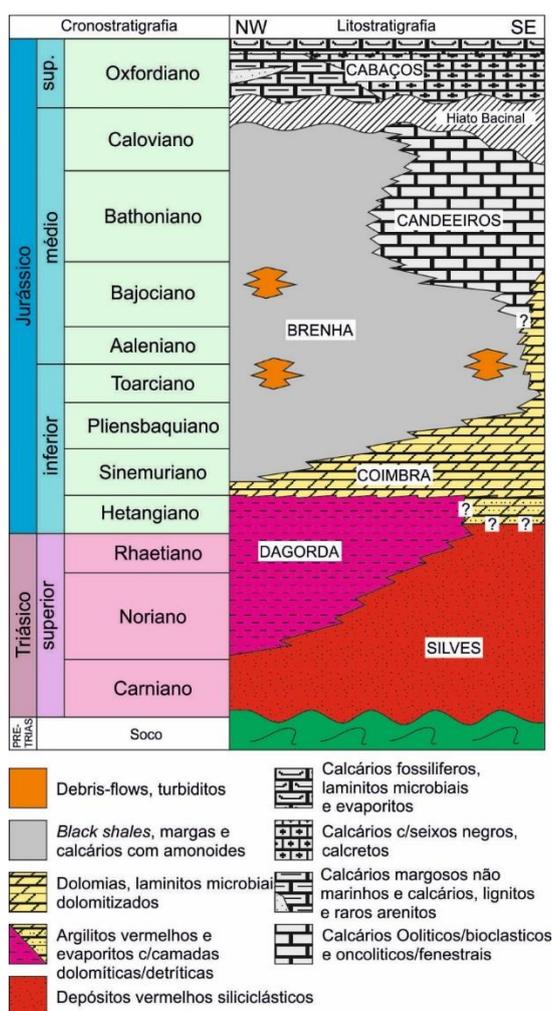


Figura I.3 - Quadro estratigráfico sintético do intervalo Triásico - Caloviano correspondente à primeira fase de *rifting*. Adaptado de Watkinson (1989) e Azerêdo *et al.* (2002) em Silva *et al.* (2013).

No Sinemuriano passa a ocorrer a deposição generalizada de carbonatos, indicando a instalação de um ambiente marinho materializado pela fm. de Coimbra (Fig. I.3). Esta formação subdivide-se em membro dolomítico e membro calcário (Azerêdo *et al.*, 2003) e possui forte variação lateral, com o membro dolomítico mais espesso em sectores proximais e o membro calcário com características bastante distintas para ocidente (ver, também, Azerêdo *et al.*, 2010; Duarte *et al.*, 2014b). Assim, relativo ao sector Ocidental foi definida a Fm. de Água de Madeiros (Fig. I.4) que representa a primeira grande abertura da bacia ao meio marinho (Azerêdo *et al.*, 2003). A estas duas formações sucede um espesso pacote margo-calcário de tendência transgressiva (Duarte & Soares, 2002; Azerêdo *et al.*, 2003), constituído pelas formações de Vale das Fontes, Lemede, S. Gião, Cabo Carvoeiro e Prado (Duarte & Soares, 2002; Fig. I.4), que refletem um aprofundamento da Bacia a partir do Sinemuriano superior até ao Toarciano (Duarte *et al.*, 2010). Estas formações são também conhecidas informalmente como o grupo Brenha (Fig. I.3), grupo que estende aos depósitos do Jurássico Médio e que em conjunto com o grupo Candeeiros constituem o enchimento da Bacia nesse período. No Jurássico Médio surge e acentua-se uma tendência regressiva na bacia, com ocorrência mais significativa de fácies menos profunda a E/SE e fácies mais externas e circunscrita à zona mais W-NW da bacia (Azerêdo *et al.*, 2003; 2014). O primeiro ciclo de deposição fecha-se na descontinuidade Caloviano-Oxfordiano, bem representado em toda a BL. Esta descontinuidade representa uma regressão forçada (Azerêdo *et al.*, 2002, 2003) e exposição da bacia que precede a segunda fase de *rifting*.

Cronostratigrafia		Litostratigrafia					
		Sector Ocidental	Sector Oriental				
Jurássico Inferior	Toarciano	inf.	Polymorphum	Fm. de S. Gião e Fm. Cabo Carvoeiro	Fm. de S. Gião e Fm. do Prado		
		superior	Spinatum	Fm. Lemede			
	Pliensbaquiano	superior	Margaritatus	Mb. Margo-calcário com níveis betuminosos		Fm. Vale das Fontes	
		inferior	Davoei				
		inferior	Ibex				Mb. Margas e calcários grumosos.
		inferior	Jamesoni	Mb. Margas e calcários com <i>Uptonia</i> e <i>Pentacrinus</i> .			
	Sinemuriano	superior	Raricostatum	Praia da Pedra Lisa Mb.	Fm. Coimbra	Fm. Coimbra	
			Oxynotum	Polvoeira Mb.			
		inferior	Obtusum	Fm. Coimbra			
		inferior		Fm. Coimbra			

Figura I.4 - Quadro litostratigráfico para o Sinemuriano - base Toarciano da Bacia Lusitânica (Duarte & Soares, 2002), onde se enquadra a Fm. de Água de Madeiros em estudo assinalada a cinzento. Retirado de Duarte *et al.* (2010).

3.4. O Intervalo Estratigráfico Estudado

As áreas onde se inserem os afloramentos em estudo localizam-se em S. Pedro de Moel, região de Leiria (Fig. I.1). Os afloramentos são limitados à linha de costa, onde estão expostos depósitos que vão do Sinemuriano inferior ao Toarciano médio (Duarte *et al.*, 2008, 2012; Fig. I.5) e evidenciam falhas e dobramentos, que deverão estar associados a tectónica diapirica, relatada na BL, entre outros, por Wilson (1988), Rasmussen *et al.* (1998) e Alves *et al.* (2002, 2003).

Como foi referido no enquadramento estratigráfico, é no Jurássico Inferior que se dá o início do enchimento carbonatado na BL. Dentro dessa espessa série de sedimentos destacam-se dois intervalos importantes na deposição de matéria orgânica: A Fm. de Água de Madeiros e a Fm. de Vale das Fontes. O presente trabalho foca-se na Fm. de Água de Madeiros, definida por Duarte & Soares (2002) e insere-se segundo o trabalho recente de Duarte *et al.* (2014a) nas biozonas de amonites *Oxynotum*, *Rariscostatum* e *Jamesoni* (Sinemuriano superior a Pliensbaquiano inferior).

A Fm. de Água de Madeiros possui uma grande variabilidade em termos de litótipos tais como margas calcárias, margas negras laminadas ("*black shales*"), calcários margosos, micríticos e bioclásticos. A passagem entre a fm. de Coimbra e Água de Madeiros é gradual e é definida, segundo Duarte *et al.* (2014a), como o primeiro nível rico em matéria orgânica. Esta formação é observável apenas nos sectores mais ocidentais da Bacia, principalmente em Peniche e S. Pedro de Moel, onde tem a sua maior expressão e é definida a sua localidade-tipo (ver Duarte & Soares, 2002; Duarte *et al.* 2010, 2014a). A Fm. de Água de Madeiros é dividida em dois membros: 1) Membro de Polvoeira (Fig. I.6A, B e C), composto em S. Pedro de Moel por uma alternância com cerca de 50m (Duarte & Soares, 2002) de margas e calcários de tons cinzentos e com níveis ricos em matéria orgânica. Em Peniche este Membro é menos espesso, possuindo cerca de 10m (Duarte & Soares, 2002); 2) Membro da Praia da Pedra Lisa (Fig. I.6C), essencialmente calcário e intervalado por pequenos leitos margosos de escala milimétrica a centimétrica. Em Peniche possui cerca de 40m e é constituído por calcários micríticos e bioclásticos (Duarte & Soares, 2002). Já em Água de Madeiros a sua espessura ronda os 16 m e diferencia-se num primeiro conjunto de 8m de calcários microsparíticos com superfícies irregulares e bancos delgados (5-10cm) e um segundo conjunto também de aproximadamente 8m constituído por calcários decimétricos, possuindo níveis margosos mais espessos neste último conjunto.

O perfil-tipo, definido por Duarte *et al.* (2012) e Duarte *et al.* (2014a) (Fig. I.6) localiza-se em S. Pedro de Moel e abrange dois afloramentos: um em Polvoeira, onde é possível identificar aproximadamente os primeiros 30m da formação; outro em Água de Madeiros, onde se pode observar a restante sucessão.

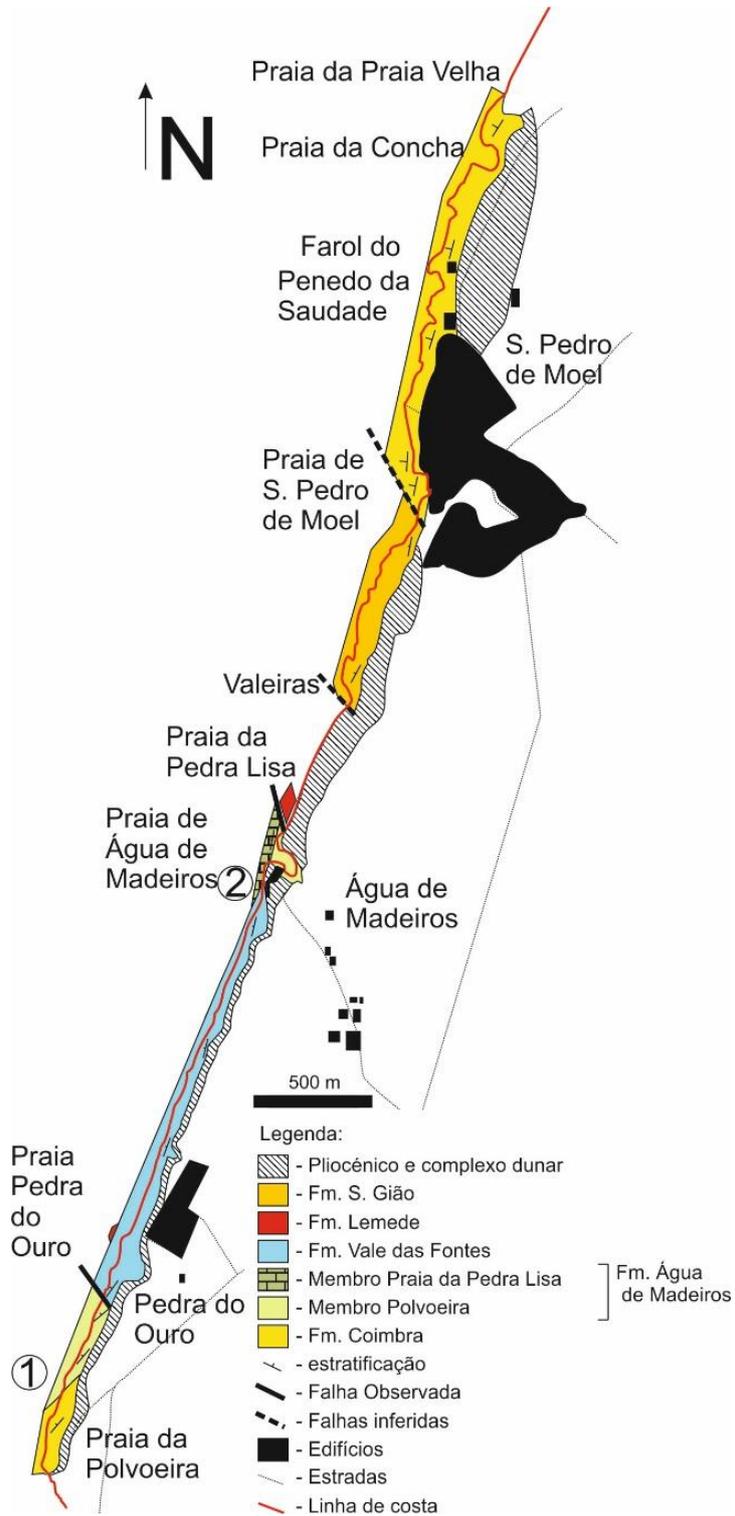


Figura I.5 - Representação cartográfica do Jurássico Inferior aflorante na região de S. Pedro de Moel.
 Retirado de Duarte *et al.* (2008).

II. Metodologias e Técnicas Utilizadas

A presente dissertação alicerçou-se essencialmente em trabalho de laboratório e de gabinete (análise dos dados), tendo sido antecédidos por estudos de campo. São aqui apresentados os métodos e as técnicas seguidas. A componente laboratorial é reforçada neste capítulo através de alguns complementos de conceptualização teórica das técnicas utilizadas.

1. No Campo

O trabalho de campo consistiu no reconhecimento sedimentológico e estratigráfico da Fm. de Água de Madeiros, aflorante na zona costeira de S. Pedro de Moel (ver, por exemplo, Duarte & Soares, 2002; Duarte *et al.*, 2010, 2012, 2014a, 2014b; Comas-Rengifo *et al.*, 2013; Poças Ribeiro *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013; Boussaha *et al.*, 2014). Para tal, foram realizadas observações nos perfis de Polvoeira e de Água de Madeiros (ver Fig. I.6), tendo por base os perfis estratigráficos de alta resolução e a informação de geoquímica orgânica apresentados em Duarte *et al.* (2010, 2012, 2014a). Segundo o perfil apresentado na figura II.1 foram selecionadas para o presente estudo 54 amostras, correspondentes a 49 níveis diferentes. Esta diferença entre amostras e níveis analisados deve-se a amostragem dupla de um mesmo nível, quando diferenças macroscópicas o justificaram. As amostras selecionadas pertencem preferencialmente a níveis margosos ricos em matéria orgânica.

2. No Laboratório

As amostras recolhidas para estudos de geoquímica orgânica previamente publicados, foram selecionadas com base no seu posicionamento estratigráfico, nas suas características macroscópicas (cor, laminação etc...) e na sua variabilidade geoquímica (COT, pirólise Rock-Eval, palinofácies, etc.) (ver Duarte *et al.*, 2010, 2012, Poças Ribeiro *et al.*, 2013). Esta abordagem permite um maior controlo em relação aos dados geoquímicos existentes (COT, enxofre, resíduo insolúvel), minimizando possíveis defasamentos numa nova amostragem (a recolha de uma amostra 1 ou 2 centímetros acima ou abaixo do nível amostrado poderia resultar em diferenças substanciais nos resultados). As amostras foram descritas tendo em conta diversos atributos macroscópicos, aos quais se associaram os dados de geoquímica orgânica previamente publicados. Tendo em conta a natureza dos sedimentos, ricos em matéria orgânica, foi seguido o processo de Classificação de cor com base no “*Geological Rock-Color Chart*”, baseado no sistema de cores de Munsell.

Em termos de metodologias analíticas, e de acordo com os principais objetivos do trabalho, foram utilizadas as seguintes técnicas: Fluorescência de raios-X (FRX), onde se determinaram os teores dos elementos maiores e diversos menores em 54 amostras; e microsonda de elétrons, que permitiu um estudo detalhado da variação no tamanho de pirites framboidais em 21 amostras. Ambas as técnicas foram desenvolvidas no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Dalhousie, em Halifax, Canadá.

2.1. Determinação Elementos Maiores e Traço - FRX

2.1.1. Princípios de Funcionamento

A FRX é um método que utiliza raios X para a determinação e quantificação de elementos numa amostra. Os raios X são ondas eletromagnéticas ou fótons de elevada energia. Este tipo de radiação é altamente penetrante, tornando-a útil para fins científicos, sem nunca esquecer no entanto os perigos que a mesma envolve.

Neste caso, e de relevância para a técnica utilizada, os raios X são gerados em tubos de raios X, constituídos por uma câmara de vácuo, incluindo um ânodo e um cátodo. Quando uma elevada voltagem é aplicada a este dispositivo, o cátodo emite elétrons e estes são acelerados para baterem num alvo localizado no ânodo. Estes elétrons transferem a maioria da sua energia em forma de calor, mas uma parte resulta na emissão de um espectro contínuo de radiação raios X – *Bremsstrahlung*. No entanto, além desta radiação, encontra-se também sobreposta à mesma um outro tipo de raios X, provenientes das transferências de elétrons entre orbitais - Raios X característicos. Os elétrons provenientes do tubo de raios X, bem como a radiação de *Bremsstrahlung*, têm a capacidade de ejetar elétrons das orbitais interiores dos átomos (orbitais K e L). Estas vagas são imediatamente preenchidas por elétrons provenientes de orbitais mais exteriores desse átomo (orbitais L, M ou N) (Fig. II.2). Este processo liberta raios X característicos, que se caracterizam como picos de energia únicos resultantes da transição de elétrons para outra orbital.

A emissão de raios X característicos é a base da técnica de FRX. A diferença de energia entre orbitais de elétrons é diferente de elemento para elemento e, como tal, os raios X característicos libertados possuem valores de energia específicos para cada elemento.

A técnica de FRX é uma técnica muito utilizada para a análise de rocha. As suas grandes vantagens residem essencialmente na rapidez das análises, na portabilidade do equipamento e no carácter não destrutivo da análise.

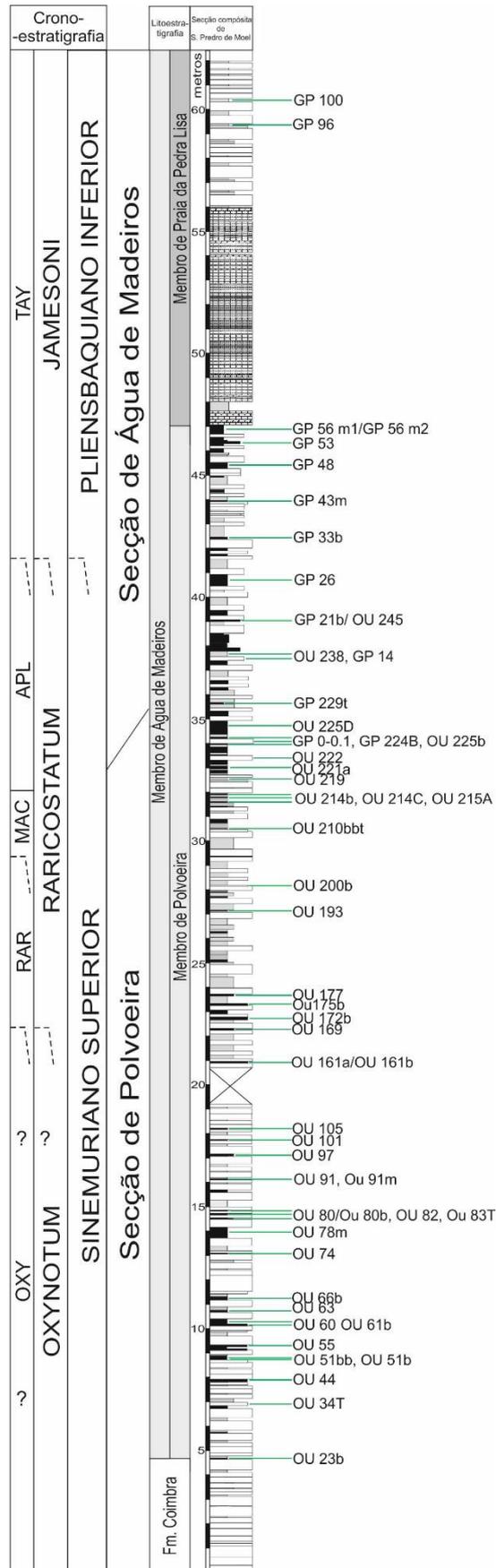
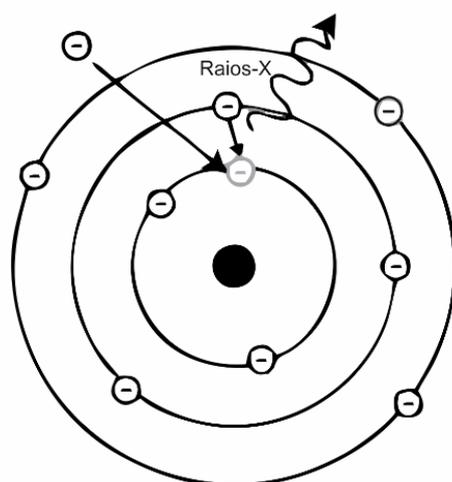


Figura II.1 - Posicionamento estratigráfico da amostragem realizada no presente trabalho assinalada a verde (perfil adaptado de Duarte *et al.*, 2014a).

Um analisador de FRX é composto essencialmente por um tubo de raios X, um detector de raios X, o analisador multicanal e o computador. Na figura II.3 encontra-se representado um esquema de um analisador portátil de FRX.

Os raios X gerados no tubo de raios X interagem com a amostra, originando raios X característicos que são detetados pelo detector, que gera um impulso elétrico. Por sua vez, o analisador multicanal converte os impulsos em valores digitais e contabiliza as repetições desses valores, fornecendo como *output* os dados em espectro de energia (contagens por segundo versus energia dos fótons em KeV). Por fim, o computador usa os dados do analisador multicanal e fornece a composição química da amostra, ajustada a partir do espectro de energia obtido. Os dados são armazenados na memória de armazenamento e/ou exportados para o computador via USB.



Fluorescência raios X

Figura II.2 - Princípio da fluorescência de raios-X. O elétron proveniente do tubo de raios x remove do átomo um elétron de uma orbital interior, de menor energia (orbital K), criando uma instabilidade que é imediatamente corrigida por um elétron de uma orbital exterior, de maior energia (orbital L). Devido à mudança de uma orbital de maior para menor energia, origina-se uma liberação de energia em forma de raios X característico. Adaptado de: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>.

2.1.2. Preparação das Amostras e Procedimento Laboratorial

Foram preparadas, a partir de rocha fresca e não alterada, 54 amostras moídas em moinho de ágata até ao tamanho de 200mesh. Este processo foi realizado no Laboratório de preparação de amostras e no laboratório de sedimentologia da Universidade de Coimbra. As amostras, após moídas, identificadas e embaladas foram enviadas para o *Basin & Reservoir Lab*, Universidade de Dalhousie.

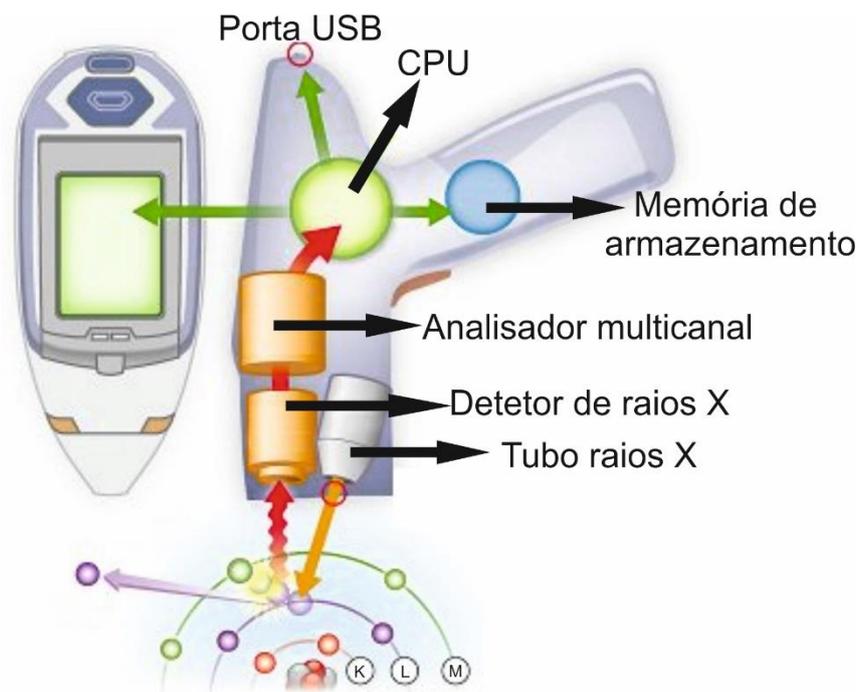


Figura II.3 - Principais componentes de um analisador de FRX. Adaptado de: <http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works>.

Para se efetuar a análise das amostras no equipamento de FRX, cada amostra foi colocada num porta amostra tubular, onde é colocado na sua base filme plástico para raios-X (TF-240-255) que fica preso recorrendo a um anel de plástico que se fixa ao recipiente tubular que contém a amostra.

Para a determinação dos elementos maiores e traço foi utilizado o equipamento Thermo Fisher Scientific Niton XL3t Analyzer (fig. II.4). Trata-se de um equipamento de aquisição portátil, acoplado a uma bancada de análise portátil, que permite a realização das análises de pequenas amostras com segurança para o utilizador.

Para a análise das amostras procedeu-se ao seguinte procedimento: 1) Montagem do equipamento de fluorescência na bancada de análise portátil e ligação de todos os cabos que forneciam a alimentação e a ligação ao computador; 2) Após ligar o equipamento de fluorescência procede-se ao *login* através de um código de segurança; 3) Realização do *system check* para verificar se o aparelho está a funcionar corretamente; 4) Análise dos *standards* (Till 4P e 2709c); 5) *Export* dos resultados dos *standards* para um ficheiro Excel, onde os resultados eram comparados com todas as medições dos *standards*, verificando alguma possível anomalia; 6) Colocação das amostras em estudo e análise das mesmas. Cada análise teve a duração de 360 segundos.

Foi analisado um conjunto de 14 elementos, tendo sido os maiores convertidos para óxidos através de fatores de conversão, calculados a partir do peso atómico desse

elemento e do peso molecular do óxido em questão. Por fim, os óxidos foram convertidos de $\mu\text{g/g}$ para valores percentuais.

Os dados resultantes das análises de FRX foram exportados para Microsoft Excel, onde foram, organizados interpretados e trabalhados. Foi também usado o programa Minitab 17 para tratamento estatístico e o CorelDraw X7 para representação gráfica dos dados.



Figura II.4 - Equipamento de FRX Thermo Fisher Scientific Niton XL3t acoplado à bancada de análise portátil.

2.2. Medição de Pirites Framboidais – Microsonda Eletrônica

2.2.1. Princípios de Funcionamento

A microsonda eletrônica (*Electron Microprobe Analysis*) é um equipamento para análise química não destrutiva de pequenas áreas selecionadas de amostras sólidas, na qual um feixe de elétrons bombardeia a amostra, fazendo a mesma libertar raios X característicos que permitem identificar os elementos presentes.

Uma microsonda eletrônica consiste basicamente num microscópio eletrônico de varredura com espectrômetros acoplados a este. A microsonda possui uma coluna de elétrons na qual é produzida um feixe de elétrons que é focado para a superfície da amostra. Estes vão embater na amostra e causar a emissão de raios X característicos que podem ser usados para identificar os elementos presentes na amostra e quantificar a sua abundância. Estes raios X são captados por um detetor EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*), que permite a análise composicional de pontos individualmente, captado os raios X característicos provenientes dos átomos excitados pelo feixe de elétrons e

convertendo-os em impulsos elétricos proporcionais à energia dos raios X. Apesar das capacidades de análise química das amostras anteriormente referida, a microsonda teve como principal propósito a medição dos tamanhos das pirites framboidais. Assim, para este tipo de trabalho, o EDS foi apenas utilizado para fazer a descrição geral das amostras e identificação de partículas a partir da sua composição química.

Para observação das amostras, foram utilizados essencialmente dois modos de visualização: *secondary electron image* (SEI) e composicional. O SEI baseia-se como o nome indica na obtenção de imagem a partir de elétrons secundários (Fig. II.5), que possuem baixa energia (< 50eV) e são emitidos da amostra como interação entre os elétrons do feixe e os elétrons das orbitais dos elementos existentes na amostra. O detetor do SEI possui carga positiva, permitindo a captura dos elétrons ejetados. Devido à baixa energia dos elétrons emitidos, este método apenas capta os elétrons secundários provenientes da superfície da amostra.

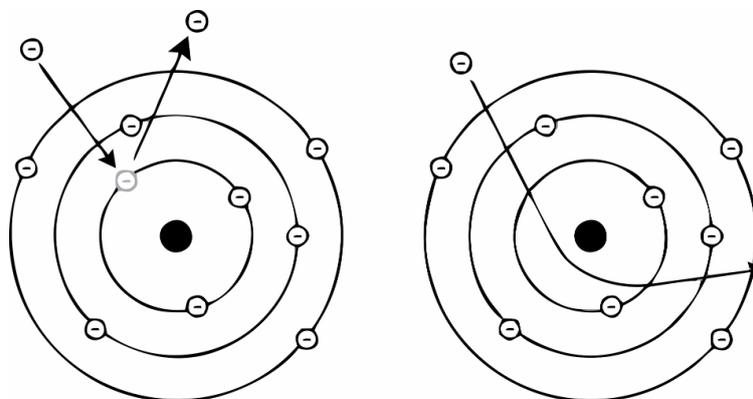
O modo de visualização composicional têm por base os elétrons *backscattered*. Estes formam-se através da interação do feixe de elétrons com o campo de forças do átomo. Provém da interação elástica dos elétrons primários com o núcleo dos átomos da amostra (Fig. II.5). Devido à pequena massa do elétron em relação ao núcleo, o primeiro vai ser deflectido sem perda significativa de energia. Estes elétrons podem ser deflectidos através de um ângulo maior que 90° ou através de uma série de múltiplas deflexões de menor ângulo, o que permite que estes elétrons sejam reemitidos através da superfície da amostra e captados pelo detetor de elétrons *backscattered*. Quanto maior o número atômico dos elementos, maior a probabilidade de deflexões de maior ângulo. Estes elétrons que saem da amostra com aproximadamente a mesma energia com a qual entraram são chamados de elétrons *backscattered*. A energia dos elétrons *backscattered* varia entre os 50eV e o valor de energia dos elétrons primários emitidos pelo feixe.

Os elétrons *backscattered* possuem portanto elevada energia e a sua abundância é determinada pelo número atômico dos elementos onde o feixe de elétrons está a incidir. Assim, quanto maior o número atômico, maior será o sinal captado. Este tipo de elétrons são a base para o funcionamento do modo.

2.2.2. Preparação de Amostras e Procedimento Laboratorial

A preparação das lâminas delgadas para a microsonda foi realizada no Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Dalhousie. As amostras, devidamente limpas e secas, foram impregnadas com uma resina. Esta vai permitir que as amostras de natureza físsil adquiram as características necessárias para resistir aos processos mecânicos que envolvem a elaboração de lâminas delgadas.

Depois da secagem da resina segue-se o corte da amostra para montagem da lâmina e por fim o polimento, de modo a evitar efeitos topográficos que são prejudiciais para as observações realizadas em modo composicional e para os resultados provenientes uso do detetor EDS.



Electrões secundários Electrões “backscattered”

Figura II.5 - Princípios da formação de elétrons secundários (à esquerda) e de elétrons *backscattered* (à direita). Os primeiros provêm dos elétrons removidos das orbitais, os segundos do desvio dos elétrons primários pelo campo de forças do átomo. Adaptado de: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>.

As amostras foram também sujeitas a um processo de revestimento (“*coating*”), que consistiu na aplicação de uma película superficial de carbono. Visto as amostras de rocha serem pouco condutoras de eletricidade, é necessário um revestimento, uma superfície que evite o *charging* enquanto incide o feixe de elétrons da coluna sobre a amostra. O fenómeno de *charging* resulta do acumular de energia sem a sua libertação, o que prejudica a observação. O revestimento em carbono é assim uma mais-valia para a utilização em microsonda, devido a evitar fenómenos de *charging* e a ter pouca influência no espectro de raios X obtido pelo EDS. Algumas das amostras foram sujeitas a um revestimento duplo, isto é, à aplicação de uma camada dupla de carbono, devido aos fenómenos de *charging* muito intensos causados pela presença de fluidos nas amostras – provavelmente hidrocarbonetos líquidos. Este fenómeno (*oil seeping*) deveu-se ao elevado conteúdo de matéria orgânica das amostras, que foi “expulso” devido ao vácuo a que as amostras estão sujeitas dentro da microsonda.

Depois do revestimento em carbono, as lâminas delgadas foram colocadas no porta-amostras do microscópio com capacidade para 6 lâminas (Fig. II.6). Foi necessário por fim, antes de colocar as lâminas delgadas na microsonda, adicionar fita-cola de cobre nos cantos das amostras para permitir uma boa condutividade das mesmas e foram sopradas com um spray de ar comprimido para remover qualquer poeira e evitar fenómenos de *charging*.

Na medição das pirites framboidais foi utilizada uma microsonda, modelo JEOL JXA-8200 (Fig. II.7). A microsonda usou um potencial de aceleração para o feixe de elétrons de 15KV. Para a obtenção de uma população de pirites framboidais representativa, foram medidos os diâmetros de aproximadamente 100 framboides em cada uma das 21 amostras. Para reduzir o erro aleatório durante as medições, foi utilizada sempre a mesma ampliação na microsonda (800x). Os resultados foram tratados através dos programas Minitab 17, onde se elaborou a representação da distribuição dos tamanhos da pirite framboidal e o CorelDraw X7 para representação dos dados na sucessão em estudo.

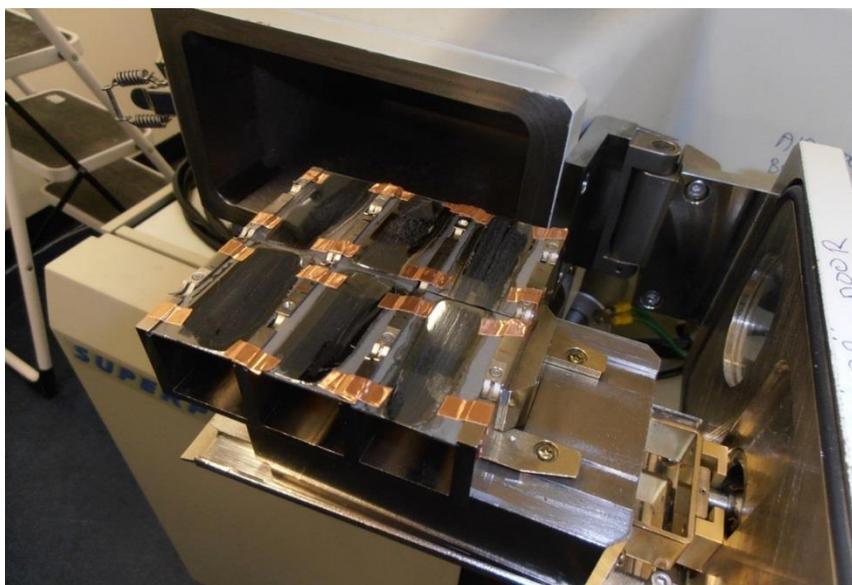


Figura II.6 - Lâminas no porta-amostras da microsonda. Visível ainda a fita-cola de cobre e o revestimento das lâminas em carbono para permitir uma boa condutividade de modo a evitar fenômenos de charging.



Figura II.7 - Microsonda JEOL JXA-8200 do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Dalhousie.

III.Resultados

Neste capítulo procede-se à apresentação dos resultados obtidos, de acordo com a análise faciológica dos níveis ricos em matéria orgânica, geoquímica de elementos (maiores e traço) e a análise da pirite framboidal desses mesmos níveis.

1. Análise Faciológica dos Níveis Ricos em Matéria Orgânica

De acordo com a metodologia descrita anteriormente, a análise macroscópica do universo das 54 amostras estudadas, pertencentes a 49 níveis estratigráficos identificados em Duarte *et al.* (2012, 2014a), consistiu na definição da sua litologia, na descrição da cor das amostras com base no sistema de Munsell, no tipo de laminação e num conjunto de outros aspetos como seja a ocorrência de fósseis (bentónicos, como braquiópodes, bivalves e nectónicos, como amonoides e belemnites). Os resultados dessa análise, apresentados na Tabela III.1, mostram uma dispersão de litologias, entre calcário (fig. III.1D) e margas (ex. figs. III.1B e III.1C), com diferentes características.

Segundo o sistema de Munsell, a maioria das amostras estudadas exhibe tons cinzentos, mais ou menos escuros e com variações para tons acastanhados ou “azeitona”. As amostras calcárias analisadas, em menor número devido à sua aparente baixa expressão em matéria orgânica, evidenciaram tendencialmente cores mais claras, chegando por vezes a tons de branco.

Em termos de laminação, observa-se que existe alguma variedade entre as amostras, desde margas levemente laminadas (Fig. III.1A) a margas finamente laminadas (Figs. III.1B e 1C), apresentando laminação muito intensa e pouco espaçada entre si, originando um aspeto “folheado” nas amostras. Observou-se também bioturbação (Fig. III.1D), a presença de alguns fósseis como amonites (Fig. III.1A) e escamas de peixes (Fig. III.1E) e pequenas esferas brancas (“grumos calcíticos”; (Fig. III.1F). Por fim, algumas das margas finamente laminadas apresentaram também fissilidade, ou seja, são facilmente partidas e dividem-se segundo os planos de laminação, originando superfícies planas e paralelas entre si (Fig. III.1C).

2. Geoquímica de Elementos

Recorrendo à técnica de fluorescência de raios-x foram obtidos os teores dos seguintes 14 elementos: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Si, Ti, U, V, e Zn. São apresentados de seguida os aspetos mais relevantes da variabilidade geoquímica de acordo com os elementos maiores (Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, MnO, P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2) e elementos traço. Os resultados de todas as análises podem ser consultados através das tabelas 1 e 2 apresentadas nos Anexos.

Tabela III.1 - Descrição sumária das amostras em estudo e definição da cor com base no "Geological Rock-Color Chart" baseado no sistema de Munsell.

Amostras	Sistema de cores de Munsell		Descrição sumária da amostra
	Código da Cor	Cor	
OU 23b	N3	Cinzeno escuro	Marga laminada, físsil
OU 34t	N5	Cinzeno médio	Calcário margoso laminado
OU 44	N7 a N6	Cinzeno claro a cinzeno médio claro	Calcário margoso laminado
OU 51bb	N5	Cinzeno médio	Marga laminada
OU 51b	N4	Cinzeno médio escuro	Marga finamente laminado, físsil
OU 55	N5	Cinzeno médio	Calcário laminado e c/ bioclastos
OU 60	N6	Cinzeno médio claro	Calcário muito laminado
OU 61b	N4	Cinzeno médio escuro	Marga muito laminada. físsil
OU 63	N5	Cinzeno médio	Marga muito laminada
OU 66b	N5	Cinzeno médio	Marga laminada
OU 74	N3	Cinzeno escuro	Marga laminada, físsil
OU 78m	N2	Preto acinzentado	Marga laminada, físsil
OU 80 / OU 80b	N4	Cinzeno médio escuro	Marga muito laminada
OU 82	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Marga muito laminada, físsil e c/ "grumos" calcíticos
OU 83t	5Y 4/1	Cinzeno azeitona	Marga muito laminada, físsil e c/ "grumos" calcíticos
OU 91 / OU 91m	N4	Cinzeno médio escuro	Marga finamente laminada, físsil e c/ moldes de conchas
OU 97	N5 a N4	Cinzeno médio a cinzeno médio escuro	Marga calcária c/ alguma laminação
OU 101	N1	Preto	Marga muito laminada, físsil
OU 105	N2	Preto acinzentado	Marga calcário laminada
OU 161a / OU 161b	N4 a N3	Cinzeno médio escuro a cinzeno escuro	Calcário margoso finamente laminado
OU 169	N6	Cinzeno médio claro	Calcário margoso laminado
OU 172b	N5 a N4	Cinzeno médio a cinzeno médio escuro	Calcário muito laminado com bioclastos e material carbonoso
OU 175b	N6 a N5	Cinzeno médio claro a cinzeno médio	Calcário margoso com material carbonoso disseminado
OU 177	N5	Cinzeno médio	Marga laminada
OU 193	N4	Cinzeno médio escuro	Marga laminada
OU 200b	N7 a N6	Cinzeno claro a cinzeno médio claro	Calcário margoso c/ bioturbação
OU 210bbt	N4	Cinzeno médio escuro	Marga muito laminada e bioturbado
OU 214b	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Marga laminada
OU 214C	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Marga laminada, físsil
OU 215A	N4	Cinzeno médio escuro	Marga laminada, físsil
OU 219	N6	Cinzeno médio claro	Marga muito calcária c/ alguma laminação
OU 221a	N4	Cinzeno médio escuro	Marga ligeiramente laminada c/ bivalves
OU 222	N8 a N7	Cinzeno muito claro a cinzeno claro	Calcário margoso laminado
GP 0-0,1	N6 a N5	Cinzeno médio claro a cinzeno médio	Marga laminada
Ou 224B	5Y 4/1	Cinzeno azeitona	Calcário laminado c/ grumos calcíticos e material carbonoso disseminado
Ou 225b	5Y 4/1	Cinzeno azeitona	Marga laminada com material carbonoso
Ou 225D	5Y 4/1	Cinzeno azeitona	Marga laminada, físsil
Ou 229t	N5	Cinzeno médio	Marga laminada, físsil e com óxidos de ferro, amonite e braquiópodes (rinconelídeos)
Ou 238	N5 a N4	Cinzeno médio a cinzeno médio escuro	Calcário margoso muito bioturbado e c/ laminação
GP 14	N9, N6 e N4	Branco, cinzeno médio claro e cinzeno médio escuro	Calcário micrítico com laminação muito irregular
Ou 245b / GP 21b	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Calcário laminado c/ óxidos de ferro
GP 26	N3 a N2	Cinzeno escuro a preto acinzentado	Marga finamente laminada, físsil e com "grumos" calcíticos
GP 33b	5Y 4/1 a 5YR 4/1	Cinzeno azeitona a cinzeno acastanhado	Marga finamente laminada c/ grumos
GP 43m	N4	Cinzeno médio escuro	Marga laminada
GP 48	N5	Cinzeno médio	Marga muito laminada
GP 53	De N5 a N9	Branco a cinzeno médio	Calcário finamente laminado
GP 56 (m1 e m2)	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Marga laminada, físsil e bioturbado (c/ perfurações oxidadas)
GP 96	5YR 4/1	Cinzeno acastanhado	Marga laminada c/ bioclastos
GP 100	N7 a N6	Cinzeno claro a cinzeno médio claro	Marga muito pouco laminada c/material carbonoso disseminado

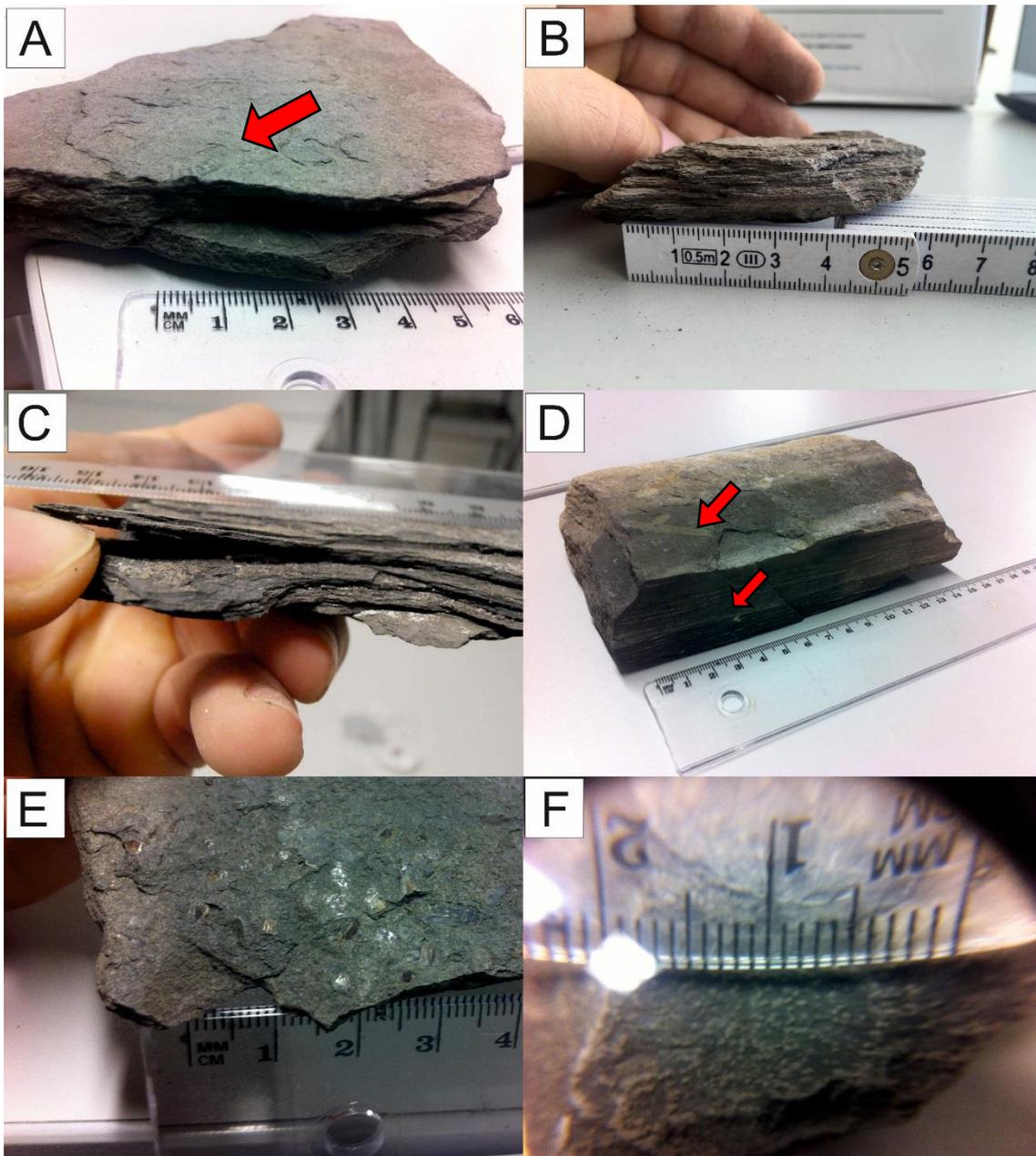


Figura III.1 - Alguns aspetos faciológicos das amostras analisadas: **A**- Marga pouco laminada com amonoide (seta vermelha); **B**- Marga laminada; **C**- Marga laminada físsil; **D**- Calcário laminado e bioturbado (setas vermelhas); **E**- Marga com escamas de peixe; **F**-“Grumos” calcícticos identificados em algumas das margas analisadas.

2.1. Elementos Maiores

Tal como o estabelecido no capítulo II, os elementos maiores são representados em forma de óxidos. As concentrações das 54 amostras moídas e das 10 amostras de rocha encontram-se apresentadas na tabela III.2. De acordo com os dados desta tabela pode concluir-se que os elementos maiores mais abundantes são o CaO (8-61,2%), o

Tabela III.2 - Tabela de elementos maiores representados em forma de óxido com valores em %. As análises realizadas em amostra de rocha encontram-se identificadas na tabela com o termo "rocha".

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
OU 23 b	21,25	4,88	2,96	-	1,07	24,47	2,53	0,39	-
OU 23 b	21,60	4,80	2,98	-	-	24,70	2,52	0,40	-
OU 34 T	10,66	2,73	1,38	0,02	-	46,35	1,39	0,20	-
OU 44	5,16	1,45	0,69	0,01	-	57,31	0,68	0,14	-
OU 51bb	28,67	6,97	5,62	-	-	13,25	3,22	0,56	-
OU 51 b	23,19	5,84	4,76	-	0,84	20,51	2,77	0,46	-
OU 55	11,31	3,30	1,64	0,02	-	46,89	1,34	0,24	-
OU 60	2,93	0,86	0,56	0,02	-	61,25	0,30	0,14	-
OU 61b (rocha)	23,01	4,96	3,33	0,03	1,24	19,22	2,53	0,41	-
OU 61 b	20,97	4,86	4,14	0,01	-	22,17	2,33	0,40	-
OU 63	21,24	5,11	3,66	0,04	1,06	27,20	2,25	0,42	-
OU 66 b	8,93	2,20	2,12	0,01	-	37,26	1,16	0,20	-
OU 74	12,66	2,77	3,71	-	-	28,22	1,53	0,25	-
OU 78m (rocha)	12,67	2,42	3,35	0,02	-	21,65	1,42	0,24	-
OU 78m	15,65	3,69	3,86	-	-	21,90	1,86	0,28	-
OU 80 (rocha)	17,27	4,45	2,67	0,03	-	29,00	1,93	0,33	-
OU 80	13,97	3,57	3,05	0,02	1,35	33,87	1,72	0,28	-
OU 80	14,24	3,75	3,06	0,02	1,21	33,99	1,73	0,27	-
OU 80 b	13,77	3,44	2,74	0,03	-	38,08	1,57	0,27	-
OU 82	24,08	5,81	4,63	-	1,18	16,21	2,86	0,43	-
OU 83 t	19,35	4,79	3,72	0,03	1,94	20,37	2,52	0,31	-
OU 91	23,98	5,99	4,98	0,02	1,25	16,62	2,95	0,39	-
OU 91 meio	21,29	5,44	4,44	0,02	1,11	23,56	2,54	0,34	-
OU 97	17,43	4,26	3,66	0,02	-	29,70	2,13	0,29	-
OU 101 (rocha)	9,46	1,77	3,52	-	-	22,06	1,27	0,20	0,11
OU 101	13,63	3,09	3,80	-	0,94	24,35	1,60	0,26	0,21
OU 105 (rocha)	12,41	3,07	2,10	0,02	-	29,83	1,62	0,23	-
OU 105	14,24	3,52	2,83	0,01	-	33,94	1,81	0,25	-
OU 161 (rocha)	6,86	1,42	2,36	0,02	-	38,38	0,80	0,17	-
OU 161a	5,78	1,35	2,15	-	-	40,92	0,67	0,13	0,19
OU 161b	3,58	0,90	0,91	0,02	-	55,71	0,40	0,11	-
OU 169	12,54	3,59	1,82	0,02	-	45,63	1,47	0,22	-
OU 169	12,61	3,65	1,83	0,02	1,47	45,69	1,45	0,22	-
OU 172 b	4,48	1,20	1,69	-	-	51,47	0,48	0,13	-
OU 175 b	2,76	0,83	1,73	0,01	-	54,67	0,31	0,10	-
OU 177	13,85	3,67	1,79	0,02	-	43,11	1,62	0,23	-
OU 193	22,67	6,11	3,81	-	0,82	24,86	2,67	0,34	-
OU 200 b	9,84	2,81	1,69	0,02	1,54	48,17	1,18	0,19	-
OU 210 bbt	10,17	4,50	2,03	0,02	-	33,03	1,03	0,17	-
OU 214 b	14,22	3,79	1,95	-	-	42,54	1,54	0,26	-
OU 214 C	14,66	3,58	2,38	-	-	40,54	1,57	0,26	-
OU 215 A	22,00	4,93	4,29	-	0,76	23,85	2,61	0,40	-
OU 219	6,05	1,97	1,22	0,02	-	54,05	0,79	0,15	-
OU 219	6,10	1,76	1,21	0,02	-	54,19	0,78	0,14	-
OU 221a (rocha)	13,46	3,27	2,47	0,02	-	39,24	1,62	0,24	-
OU 221 a	15,85	4,38	2,48	0,01	-	37,68	1,81	0,27	-
OU 222	8,74	2,34	1,68	0,02	-	49,62	1,03	0,19	-
GP0-0.1	22,70	5,59	3,54	-	-	25,06	2,59	0,36	-
OU 224 B (rocha)	24,24	6,51	4,19	0,03	-	21,61	2,76	0,40	-
OU 224 B	17,95	5,32	3,56	0,01	-	32,50	2,09	0,30	-
OU 225b	16,29	4,40	2,76	-	0,98	33,80	1,87	0,28	-
OU 225D	18,78	4,74	4,22	-	0,85	26,32	2,06	0,35	-
OU 229t	11,13	3,29	1,81	-	1,62	46,63	1,26	0,24	-
OU 238	7,72	2,02	2,61	0,02	-	45,85	0,84	0,18	-
GP 14	10,73	2,39	2,88	-	-	39,74	1,21	0,18	-
GP 21b	6,33	1,76	2,11	-	-	43,67	0,71	0,10	-
OU 245 b	6,85	1,60	2,13	-	-	45,12	0,78	0,17	-
GP 26 (rocha)	17,13	4,24	2,69	0,02	-	30,93	1,76	0,28	-
GP 26	18,76	5,00	2,31	-	1,02	33,12	2,01	0,29	-
GP 33b (rocha)	23,68	5,76	4,52	-	-	18,79	2,40	0,42	-
GP 33b	26,32	6,64	4,21	-	-	23,76	2,91	0,51	-
GP 43m	10,52	2,88	1,49	-	-	48,31	1,23	0,17	-
GP 48	17,38	4,16	2,41	-	-	31,04	1,95	0,31	-
GP 53	8,63	2,04	1,43	-	-	45,94	0,93	0,16	-
GP 53	8,61	2,07	1,44	-	-	46,16	0,94	0,17	-
GP 56 m1	25,24	7,36	7,71	-	1,19	22,19	2,80	0,42	-
GP 56 m2	22,67	6,25	5,23	-	-	25,73	2,47	0,39	-
GP 96	37,63	9,51	5,19	-	1,24	8,03	3,67	0,75	-
GP 100	27,12	7,03	3,29	-	1,07	25,22	2,82	0,46	-

SiO₂ (2,8-37,6%) e o Al₂O₃ (0,8-9,5%), seguidos pelo Fe₂O₃ (0,6-7,7%), o K₂O (0,3-3,7%) e o MgO (0-1,9%). Com concentrações máximas inferiores a 1% encontramos o MnO, o P₂O₅ e o TiO₂. Em relação aos dados da referida tabela verificam-se ainda algumas diferenças nos resultados entre as amostras moídas e as amostras analisadas de rocha, com diferenças médias de 2,7%, com máximos de 6,3%. Comparando estes valores com os de análises repetidas em amostra moída (ex. ou23b, Ou53), o valor de diferença máximo registado foi de 2,6%, estando a média da variação em cerca de 0,3%.

A variabilidade dos elementos maiores ao longo da sucessão estudada é apresentada na figura III.2, onde estes se encontram projetados lado a lado com o perfil estratigráfico. Por ter sido possível obter o seu valor em apenas duas das amostras, o P₂O₅ não foi projetado por não mostrar uma variação representativa na sucessão. A evolução vertical dos teores dos elementos maiores possui um comportamento aparentemente irregular e similar entre todos os elementos projetados, com exceção do MnO e MgO. Não são identificáveis quaisquer tipos de tendências dos elementos ao longo da sucessão.

Através do tratamento estatístico são evidentes relações entre alguns elementos maiores. Através do coeficiente de determinação verifica-se uma forte correlação positiva entre os óxidos K₂O-SiO₂ ($r^2=0,97$), Al₂O₃-SiO₂ ($r^2=0,95$), TiO₂-SiO₂ ($r^2=0,94$), K₂O-Al₂O₃ ($r^2=0,91$), TiO₂-K₂O ($r^2=0,9$) e TiO₂-Al₂O₃ ($r^2=0,87$). Verifica-se também uma boa correlação negativa entre os óxidos K₂O-CaO ($r^2=-0,78$), CaO-Fe₂O₃ ($r^2=-0,76$), CaO-SiO₂ ($r^2=-0,75$) e TiO₂-CaO ($r^2=-0,7$).

2.2. Elementos Traço

Definiram-se para análise por FRX 5 elementos (Zn, V, Cr, Cu e U), onde foram determinadas as suas concentrações em 54 amostras moídas e das 10 amostras de rocha, que podem ser consultadas na tabela 2 dos Anexos. De acordo com os dados apresentados nessa tabela em µg/g os teores médios são de 186,7 µg/g para o Zn, 155,8 µg/g para o V, 117,7 µg/g para o Cr, 50,8 µg/g para o Cu e 1,2 µg/g para o U.

Na figura III.3 pode ser observada a variação de alguns elementos traço (U, Cr, Zn e V) ao longo da sucessão. Não são observáveis tendências de variação dos elementos em estudo, excetuando o Zn, que parece ter um crescimento ao longo do Membro de Polvoeira, voltando a valores mais baixos nas amostras do Membro Praia da Pedra Lisa.

Os elementos traço não mostraram correlações entre si, verificando-se apenas fortes correlações entre o Cr e alguns elementos maiores: Al₂O₃-Cr ($r^2=0,810$), K₂O-Cr ($r^2=0,733$) e Fe₂O₃-Cr ($r^2=0,724$).

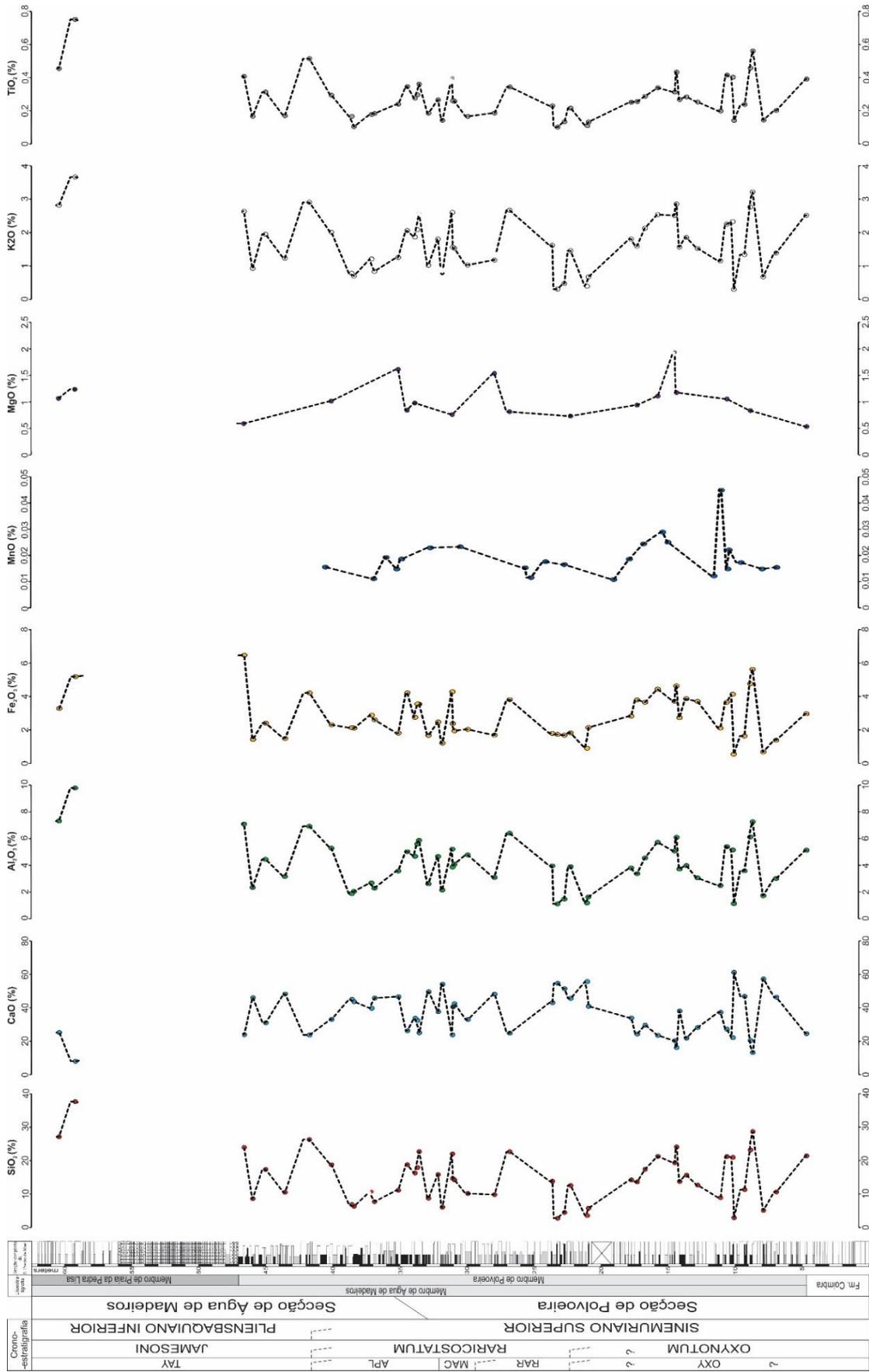


Figura III.2 - Curvas de distribuição dos elementos maiores SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O e TiO_2 . Perfil estratigráfico adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

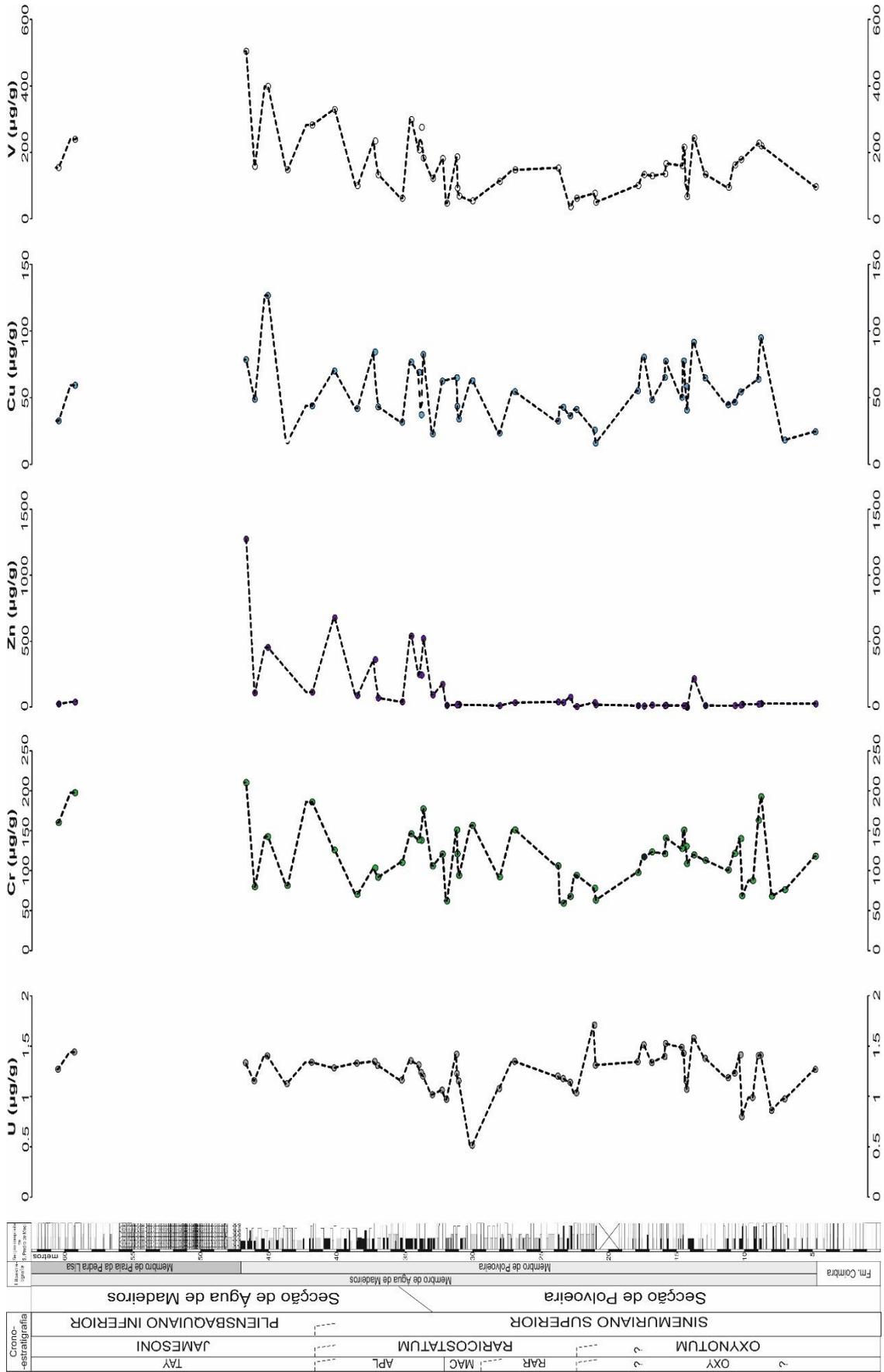


Figura III.3 - Variação dos elementos traço U, Cr, Ba, Zn, Cu, V e S ao longo do perfil estratigráfico. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte et al. (2014a).

3. Pirite Framboidal

Os 21 níveis ricos em matéria orgânica estudados da Formação de Água de Madeiros possuem uma quantidade variada de pirite com diferentes morfologias, que incluem as formas framboidal, euédrica e anédrica. A pirite framboidal é o tipo de pirite mais abundante, presente em todas as amostras e consiste numa estrutura esférica a sub-esférica, constituída por inúmeros microcristais que são aproximadamente equidimensionais (Fig. III.4). A pirite euédrica (Fig. III.5) é caracterizada por cristais bem definidos e cristalizados segundo o sistema cubico, não possuindo ao contrário da pirite framboidal uma estrutura interna. Este tipo de pirite é raro nos níveis em estudo. Por fim identificou-se ainda a pirite anédrica (Fig. III.6), caracterizada pela ausência de uma forma definida e pela sua dimensão muito pequena nas amostras em estudo.

Existem depois algumas variações da pirite framboidal, como é o caso de framboides compactos (Fig. III.4) e os framboides com crescimentos secundários (Fig. III.5). Os primeiros não possuem os espaços entre os microcristais que o constituem. Tal pode dever-se a uma maior proximidade entre os microcristais ou a um preenchimento destes espaços por pirite. Os segundos caracterizam-se por crescimentos secundários de microcristais nos seus limites exteriores.

Nas pirites framboidais é constatável também a presença de deformação em alguns framboides (Fig. III.4), bem como a ausência de alguns dos seus microcristais (Fig. III.6), provavelmente devido a dissolução ou relacionado simplesmente com a secção de lâmina delgada obtida. Por fim identificaram-se ainda agregados de framboides (Fig. III.6), que são caracterizados pela presença de múltiplos framboides de diferentes dimensões.

A tabela III.3 mostra a sua abundância relativa em cada uma das amostras, bem como o número de exemplares medidos (n), o desvio padrão, a média e o diâmetro máximo dos framboides (DMF). Verifica-se que a abundância relativa é bastante variável, e evidencia uma tendência da sucessão para uma maior presença de pirite na primeira metade do Membro de Polvoeira (tabela III.3). Verifica-se também uma grande variabilidade nos diâmetros máximos dos framboides de pirite, com valores entre os 5,71 μm e os 19,41 μm .

O resultado das medições das pirites framboidais está representado na figura III.7, onde se encontram sumariados os dados obtidos em forma de diagramas de caixa. A distribuição dos tamanhos das pirites mostra alguma variação de amostra para amostra. No entanto, é possível observar em relação ao Membro Praia da Pedra Lisa

uma tendência clara para maiores tamanhos das pirites framboidais, apesar de ter sido analisado apenas um único horizonte.

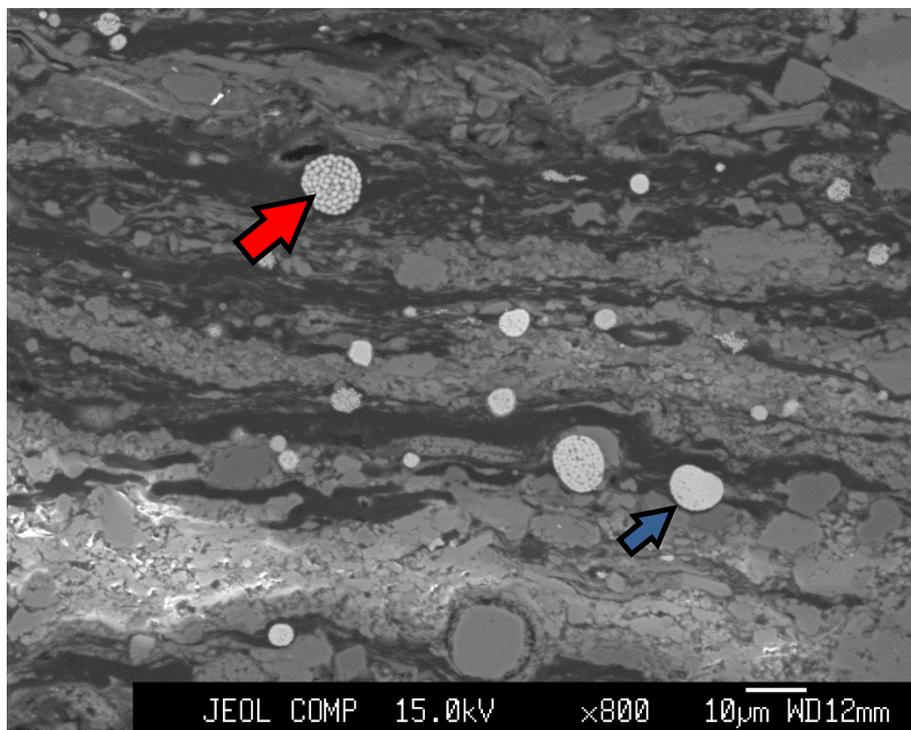


Figura III.4 - Amostra OU 105 com exemplo típico de pirite framboidal assinalado com a seta vermelha e exemplo de framboides compacto assinalados com a seta azul. A seta azul assinala também um exemplo de um framboide com deformação.

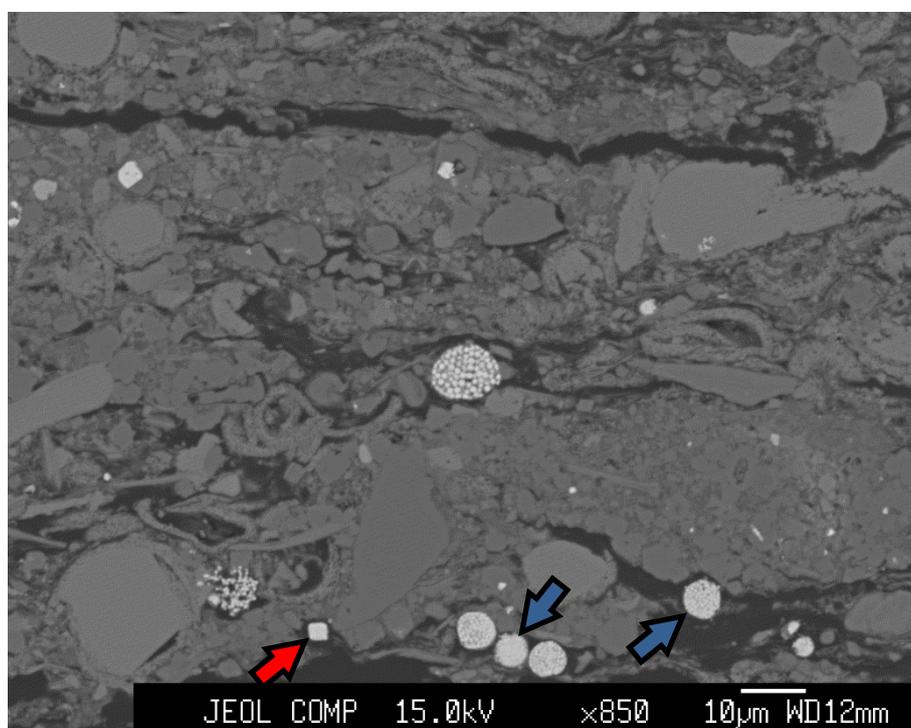


Figura III.5 - Pirite euédrica (seta vermelha) e framboides com crescimentos secundários (setas a azul) na amostra OU 80.

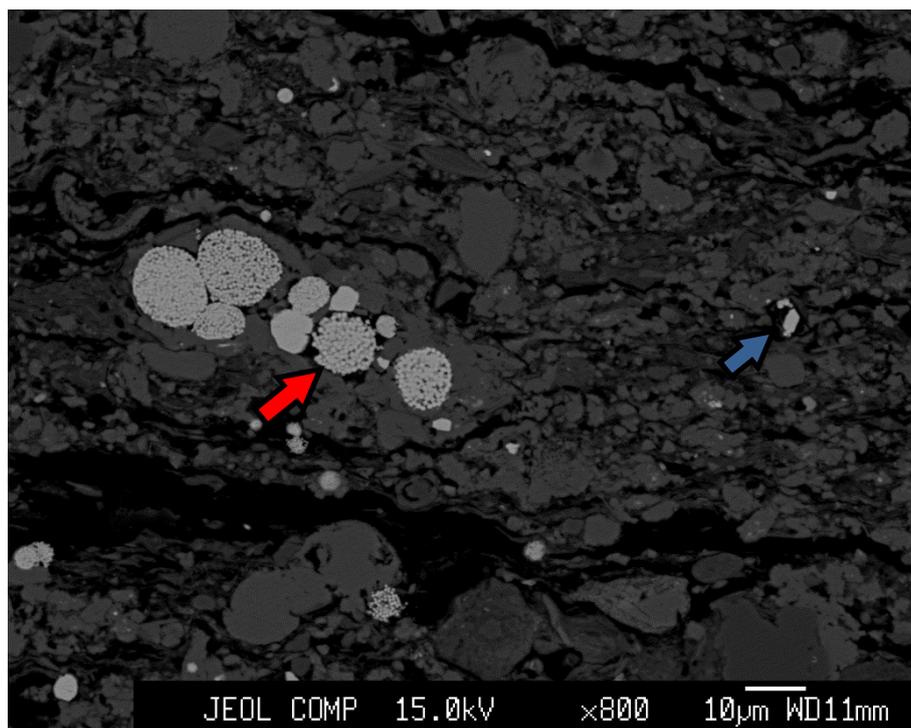


Figura III.6 - Agregado de framboides na amostra OU 221a. A seta a vermelho indica um exemplo de um framboides com falta de microcristais. Observa-se ainda um exemplo de pirite anédrica (assinalado com a seta azul).

Tabela III.3 - Resultados das análises da pirite framboidal na microsonda. É apresentado para cada um dos 21 horizontes estudados a abundância relativa, o número de framboides medidos (n), o diâmetro médio, o desvio padrão e o diâmetro máximo de framboides medido (DMF).

Amostras	Abundância Relativa	n	Média (µm)	Desvio padrão	DMF (µm)
OU 51 b	Comuns	102	3,68	1,41	11,12
OU 61 b	Comuns	102	3,36	1,17	7,29
OU 78 m	Abundantes	103	3,11	1,18	7,59
OU 80	Comuns	104	4,58	2,27	15,53
OU 82	Abundantes	101	3,37	1,45	12,00
OU 83 t	Comuns	100	2,81	1,13	6,29
OU 91	Muito comuns	104	3,37	1,60	10,82
OU 101	Comuns	100	3,59	1,44	7,88
OU 105	Abundantes	102	3,70	1,49	10,06
OU 161a	Muito comuns	102	3,14	1,01	5,71
OU 177	Raros	102	3,76	1,65	10,18
OU 221 a	Raros	101	5,35	2,69	17,35
GP0-0.1	Raros	103	3,92	1,28	7,59
OU 224B	Comuns	101	3,96	1,90	13,24
OU 225D	Raros	102	3,98	1,63	10,53
GP21b	Comuns	100	5,43	2,74	19,41
GP26	Raros	112	5,19	1,89	13,29
GP33b	Comuns	102	3,41	1,10	7,77
GP 43m	Comuns	101	3,89	1,32	8,18
GP56 m2	Abundantes	102	4,87	1,89	10,29
GP96	Comuns	101	5,44	2,60	13,76

Durante as medições verificou-se que os framboides de pirite estão associados a zonas onde a concentração de matéria orgânica é maior, como pode ser observado

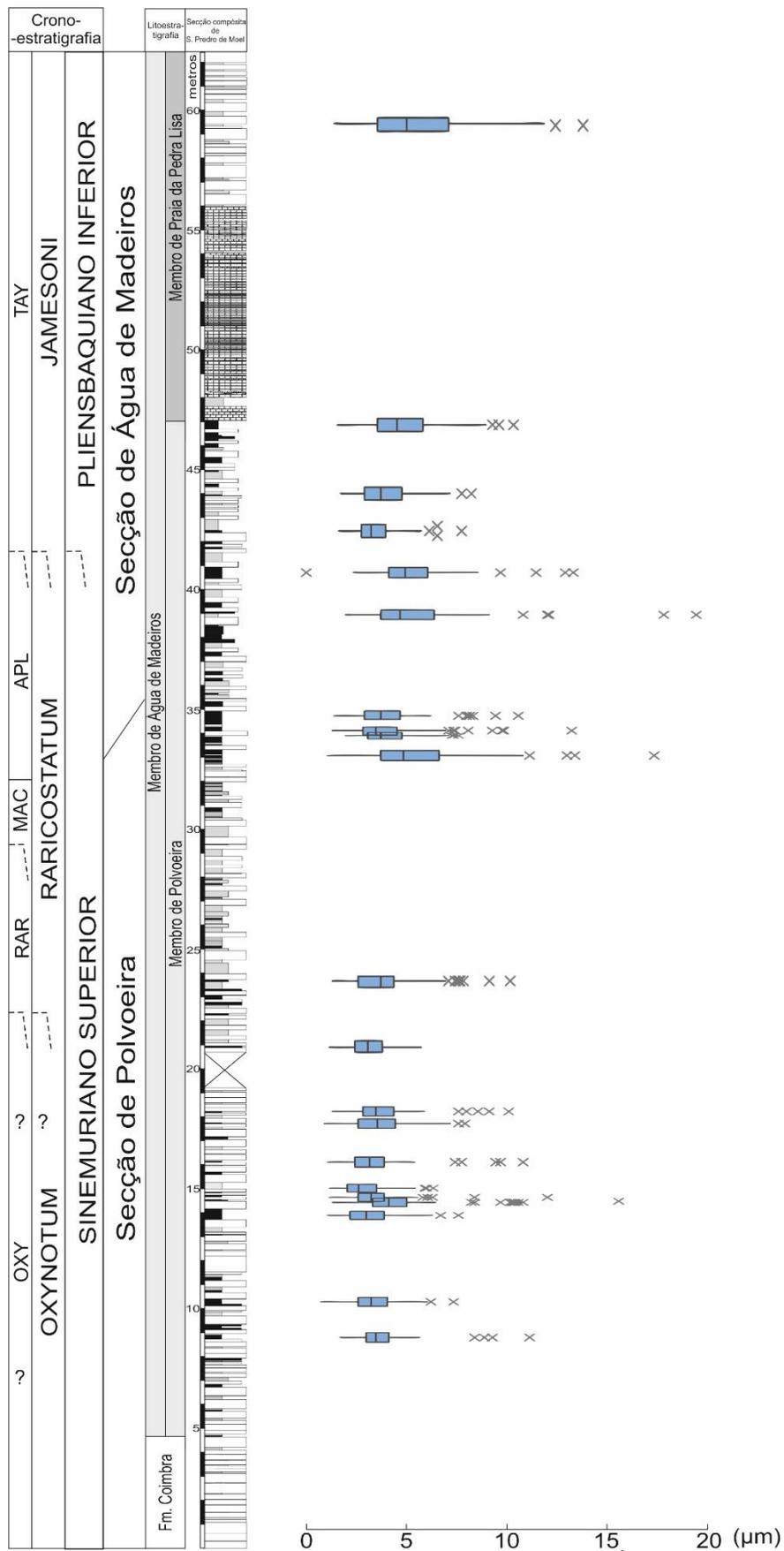


Figura III.7 - Distribuição dos diâmetros das pirites framboidais na Formação de Água de Madeiros. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

na figura III.8. Assim, apesar das amostras serem classificadas em termos de abundância relativa como comuns ou abundantes em framboides de pirite, as mesmas possuem no entanto zonas/laminas pobres em matéria orgânica onde os framboides são raros ou ausentes.

A observação de framboides de pirite foi dificultada pelo efeito de “*charging*” causado pelo óleo que saia das amostras. Este efeito de *charging* é observável na parte inferior da figura III.8 e na figura III.9, onde se pode observar uma área branca, resultante do acumular de energia pelo óleo (*charging*) que está sai das amostras devido ao vácuo na câmara da microsonda, onde se encontram as amostras. Este fenómeno ocorreu nas amostras Ou 51, Ou 61b (pouco intenso), Ou 80 (pouco intenso), OU 82, OU 83t, OU 91, OU 101, OU 105, OU 161, OU 177, OU 221a, GP0-0,1, OU 224B, OU 225D, GP 21b (raros) e GP 26, GP 43m e GP 96.

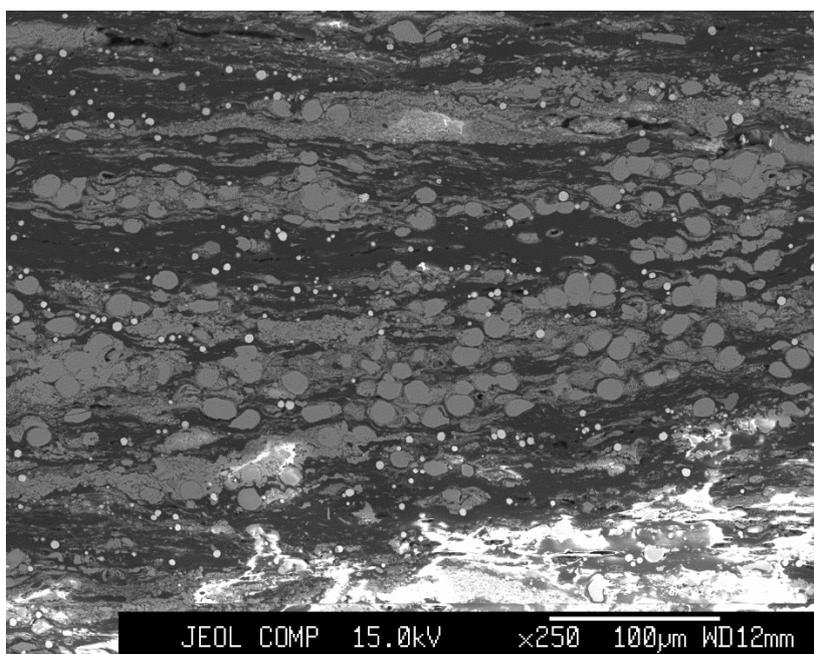


Figura III.8 - Framboides associados à matéria orgânica e ocorrência de oil seeping (em baixo) na amostra OU 161.

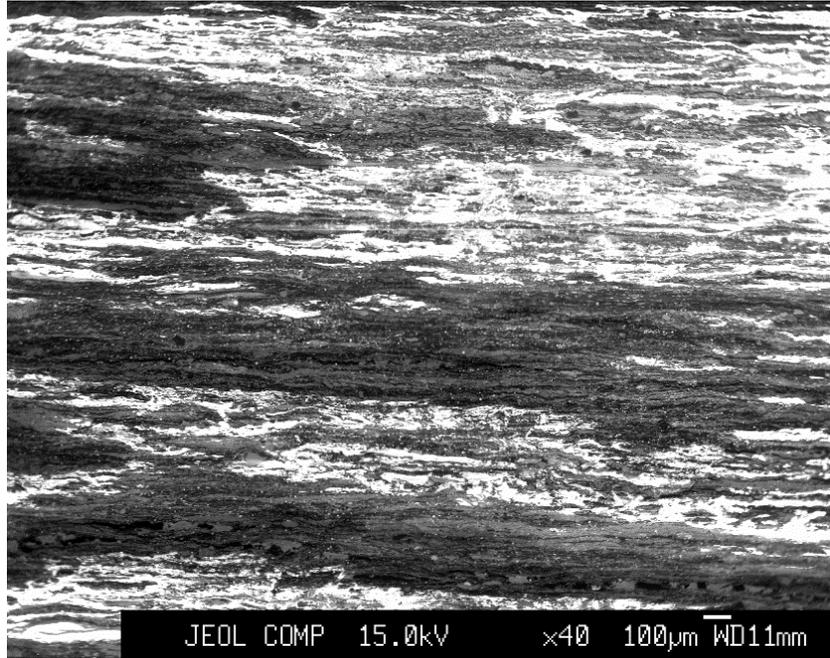


Figura III.5 - Oil seeping muito intenso na amostra OU 101, identificado pelo branco intenso resultado do efeito de charging.

IV. Discussão

Neste capítulo faz-se uma discussão de todos os resultados obtidos, apresentados no capítulo anterior, envolvendo ainda diversa informação estratigráfica, sedimentológica, geoquímica (essencialmente, COT, pirólise Rock-Eval e isótopos estáveis de carbono) e de petrografia orgânica previamente publicada sobre a sucessão estratigráfica em estudo (ver, por exemplo, Duarte *et al.*, 2010, 2012, 2013, 2014a, 2014b; Correia, 2011; Correia *et al.*, 2012; Comas-Rengifo *et al.*, 2013; Paredes *et al.*, 2013a, 2013b; Poças Ribeiro *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013; Boussaha *et al.*, 2014). São aqui apresentados quatro principais pontos de discussão em relação aos níveis ricos em matéria orgânica: 1) interpretação faciológica; 2) classificação composicional; 3) interpretação paleoambiental; e 4) condições redox.

1. Interpretação Faciológica e Correlação com a Geoquímica Orgânica dos Níveis Ricos em Matéria Orgânica

Embora em Duarte *et al.* (2012) tenha sido efetuada uma primeira sistematização das diversas fácies ricas em matéria orgânica da Fm. de Água de Madeiros, apresenta-se aqui, pela primeira vez, um ensaio mais aprofundado sobre os tipos de fácies presentes nesta unidade.

Tendo em conta a identificação das características texturais de cada amostra descritas na tabela III.1, é possível distinguir para toda a Fm. de Água de Madeiros, quatro fácies principais:

- a) **Margas pouco laminadas** - caracterizadas por tons cinzentos claros a escuros e por vezes acastanhados, com pouca ou rara laminação (ver Fig. III.1A);
- b) **Margas laminadas** – caracterizadas por tons cinzentos a preto-acinzentados, por vezes também de cor cinzenta-acastanhada ou azeitona e com laminação bem marcada, fina e paralela entre si (ver Fig. III.1B);
- c) **Margas finamente laminadas (tipo “cartão”)** - caracterizadas por tons de cinzento a preto, com algumas amostras a variar para cinzento acastanhado e azeitona. Possuem uma laminação bem marcada, fina e paralela entre si, à semelhança das margas laminadas. A característica essencial que as distingue das demais fácies é a fissilidade, característica que se exhibe ao partir este tipo de margas, dividindo-se estas segundo planos paralelos à laminação, originando finas folhas, fazendo lembrar folhas de papel/cartão

(conhecidos por *papery shales* e *Schistes Carton*; e.g. Louis, 1966; Katz, 1995; Boggs, 2009) (ver Fig. III.1C).

- d) **Calcários laminados** - Amostras de natureza calcária, que possuem laminação e cor escura, tornando-as também relevantes enquanto fácies ricas em matéria orgânica (ver Fig. III.1D).

A partir da classificação macroscópica das amostras, e integrando os dados de COT (Fig. IV.1) observa-se uma associação entre as amostras mais ricas em matéria orgânica (valores de COT >10%) e a fácies **marga finamente laminada**. Constata-se ainda as fácies **marga laminada**, **marga pouco laminada** e **calcário laminado** com teores de COT na sua grande maioria inferiores a 10%, em que os últimos tipos faciológicos diferem da fácies **marga laminada** pela grande representatividade (>50%) dos valores de COT abaixo dos 5%.

Por fim, os teores de S mostram também alguma diferenciação entre as diversas fácies (Fig. IV.2), com valores tendencialmente mais elevados na fácies **marga finamente laminada** (1,17 a 2,55%) e **marga laminada** (0,83 a 1,08%). As fácies **marga pouco laminada** e **calcário laminado** apresentam valores de S mais baixos, variando entre os 0,56 e os 1,1% para a primeira e 0,3 a 1,88% para a segunda. Tal como esperado, observa-se ainda uma boa correlação positiva entre os valores de COT e os valores de S ($r^2=0,74$; Fig. IV.3).

Apesar de por vezes ser difícil fazer uma clara diferenciação macroscópica entre as fácies **marga laminada** e **marga finamente laminada**, a sua distinção é facilitada pelo conteúdo mais elevado em fração siliciclástica fina (minerais de argila) desta última fácies, o que lhe confere uma maior fissilidade. As fácies **marga laminada** e **marga finamente laminada**, pelas suas características muito semelhantes, podem na verdade ser consideradas como uma subdivisão de uma terminologia muito utilizada na nomenclatura inglesa, a de "**black shale**" (Tourtelot, 1979; Tyson, 1987; Arthur & Sageman, 1994; Wignall, 1994; Trabucho-Alexandre *et al.*, 2012a, 2012b; entre outros). Esta fácies abarca, de acordo com os dados apresentados, todos os níveis ricos em matéria orgânica laminados com COT geralmente superior a 5% e S acima de 1,17%.

Tabela IV.1 - Dados de COT e enxofre (S) (Duarte *et al.*, 2010,2012) e fácies macroscópicas das amostras em estudo.

	Fácies Macroscópica	COT (%)	S
Ou 23b	Marga finamente laminada	9,4	1,17
Ou 34t	Calcário laminado	2,2	0,30
Ou 44	Calcário laminado	3,5	0,38
Ou 51bb	Marga laminada		
Ou 51b	Marga finamente laminada	9,7	1,51
Ou 55	Calcário laminado	4,4	0,65
Ou 60	Calcário laminado	5,4	0,59
Ou 61b	Marga finamente laminada	10,6	1,40
Ou 63	Marga laminada	8,9	1,08
Ou 66b	Marga laminada	15,1	1,54
Ou 74	Marga finamente laminada	22,1	2,01
Ou 78m	Marga finamente laminada	18,2	2,55
Ou 80 / Ou 80b	Marga laminada	9,7	
Ou 82	Marga finamente laminada	12,6	
Ou 83t	Marga finamente laminada	13,6	1,80
Ou 91 / Ou 91meio	Marga finamente laminada	12,3	
Ou 97	Marga pouco laminada	8,8	
Ou 101	Marga finamente laminada	20,8	2,27
Ou 105	Marga laminada	8,3	0,83
Ou 161a / Ou 161b	Calcário laminado	8,3	0,77
Ou 169	Calcário laminado	3,2	0,58
Ou 172b	Calcário laminado	15,4	1,33
Ou 175b	Calcário laminado	10,7	0,93
Ou 177	Marga pouco laminada	4,8	0,56
Ou 193	Marga laminada	7,3	0,85
Ou 200b	Calcário laminado	2,5	
Ou 210bbt	Marga laminada		
Ou 214b	Marga laminada	5,5	
Ou 214C	Marga laminada	1,0	
Ou 215A	Marga finamente laminada	11,9	
Ou 219	Marga pouco laminada	2,7	1,10
Ou 221a	Marga laminada	5,5	
Ou 222	Calcário laminado	2,6	0,48
GP 0-0,1	Marga laminada	6,9	1,07
Ou 224B	Marga laminada	3,8	
Ou 225b	Marga laminada	9,1	
Ou 225D	Marga finamente laminada	15,2	
Ou 229t	Marga laminada	11,4	
Ou 238	Calcário laminado		
GP 14	Calcário laminado	2,01	
Ou 245b / GP 21b	Calcário laminado	12,8	1,88
GP 26	Marga finamente laminada	10,0	1,36
GP 33b	Marga laminada	5,6	1,00
GP 43m	Marga laminada	1	
GP 48	Marga laminada	7,62	0,40
GP 53	Calcário laminado	6,5	
GP 56 (m1 e m2)	Marga finamente laminada	6,4	1,50
GP 96	Marga pouco laminada	2,4	
GP 100	Marga pouco laminada	1,9	

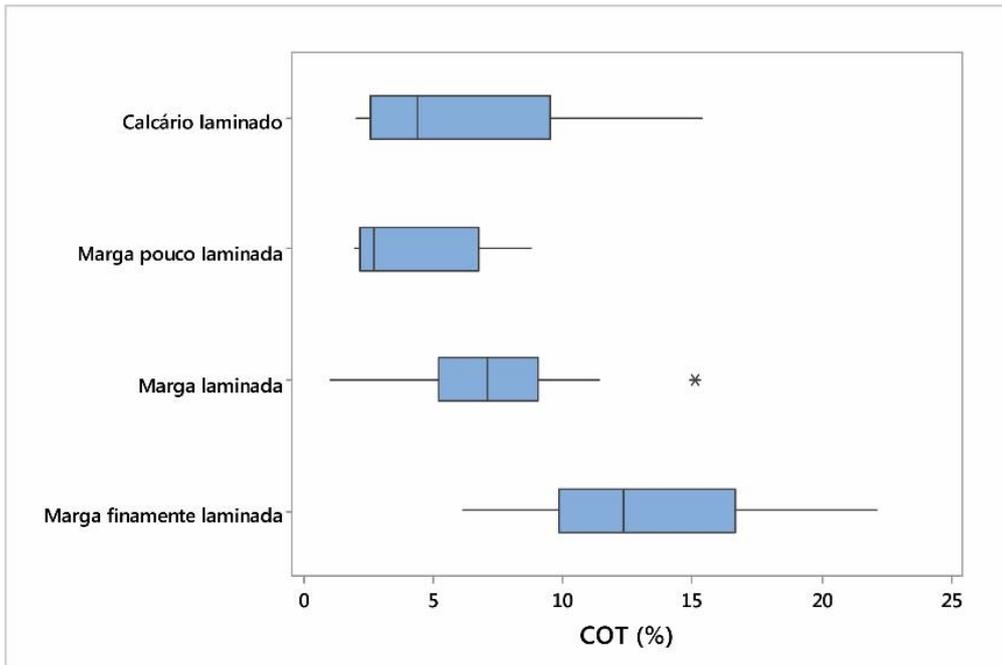


Figura IV.1 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de COT. As amostras com menor valor de COT estão associadas às margas pouco laminadas e aos calcários laminados.

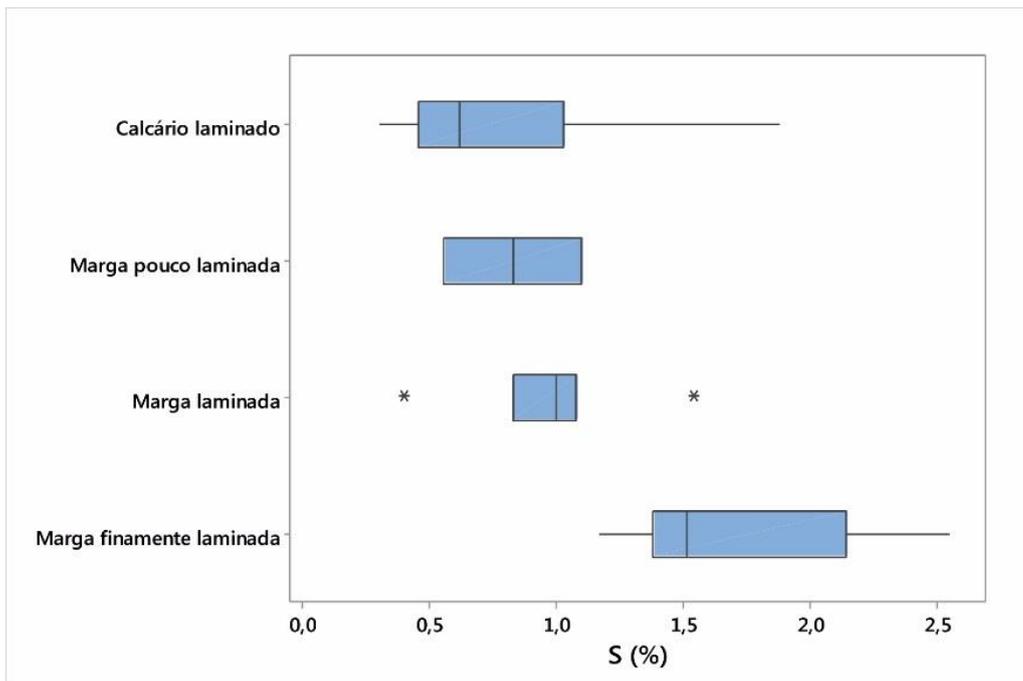


Figura IV.2 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de Enxofre (S).

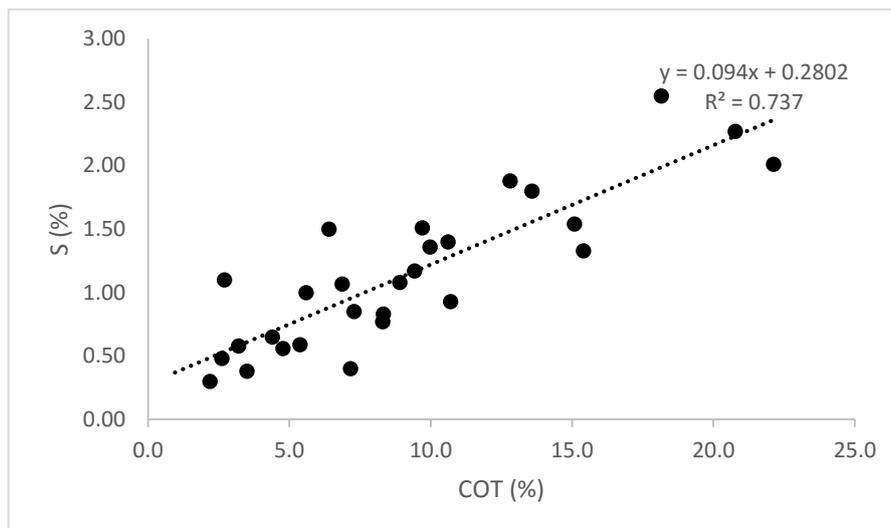


Figura IV.3 - Diagrama bivariado entre COT e S, mostrando boa correlação entre estes dois parâmetros geoquímicos.

2. Classificação Composicional

Neste subcapítulo pretende-se realizar uma tentativa de classificação composicional com base em geoquímica de elementos maiores. Para a classificação das rochas com menos de 50% de CaCO_3 , recorreu-se ao esquema de classificação SandClass de Herron (1988). Este utiliza dois rácios na sua projeção: o rácio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que permite segundo o autor a distinção entre rochas mais ricas em argilas e rochas ricas em quartzo; e o rácio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$, que faz uma distinção entre os fragmentos líticos e feldspatos e é um indicador de estabilidade mineralógica (Herron, 1988). Para a classificação de rochas com teor superior a 50% de CaCO_3 utilizou-se uma classificação baseada em Petijohn (1949) e Leighton & Pendexter (1962), que têm por base a percentagem de CaCO_3 presente na rocha.

2.1. Classificação das Rochas Terrígenas

Na figura IV.4 encontram-se projetadas todas as amostras em estudo. Os resultados das projeções no diagrama de Herron (1988) mostram que as amostras encontram-se maioritariamente no campo do **argilito** e **vaque**. É também observável que grande parte das amostras encontram-se numa zona limite entre o **vaque** e o argilito, à semelhança do que acontece com a projeção do “*average shale*” de Wedepohl (1971).

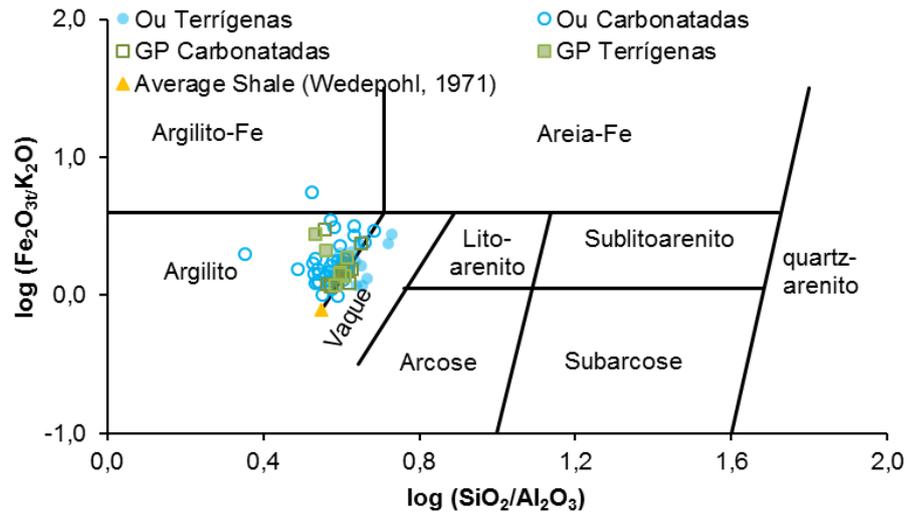


Figura IV.4 - Amostras em estudo projetadas no diagrama de classificação SanClass de Herron (1988).

O diagrama da figura IV.5 expõe as amostras que foram analisadas tanto em amostra moída, como em amostra de mão. Comparando as análises realizadas entre os dois tipos anteriormente referidos, verifica-se que as amostras projetadas no campo **vaque** (ex. OU 101 e OU78m) são amostras de rocha e a mesma amostra moída é projetada no campo **argilito**. Consta-se assim algum problema no uso deste tipo de método em amostras de mão, que se poderá dever, fundamentalmente à não homogeneização do grão da amostra, possível apenas em amostras moídas. Também poderá ser invocado o facto da análise ter sido realizada em amostras impregnadas com resina, resultado da preparação de lâmina delgada.

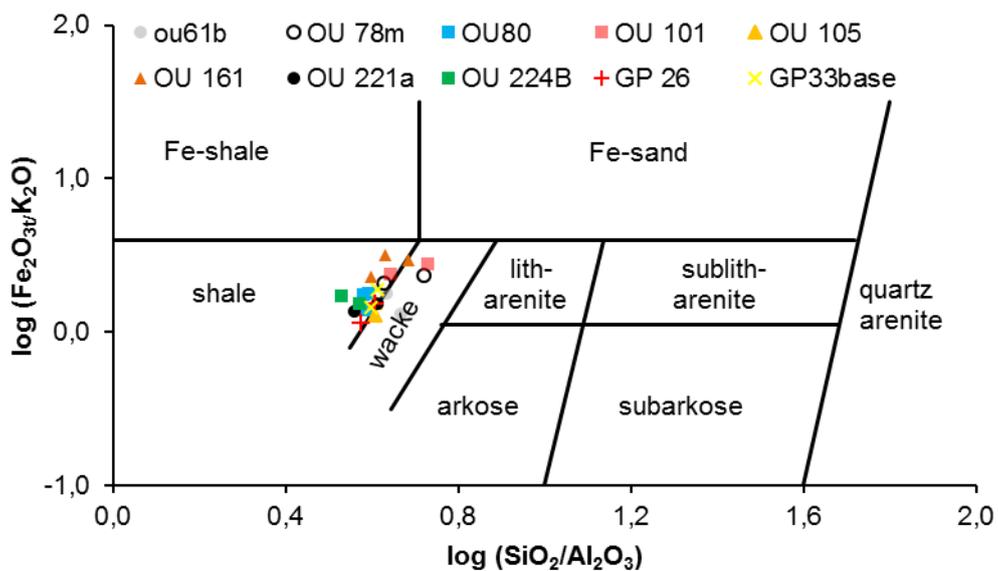


Figura IV.5 - Projeção de amostras analisadas através de rocha moída e de rocha não moída no diagrama de classificação SandClass de Herron (1988). Observam-se amostras que se projetam em dois campos de classificação diferentes.

Tendo então em conta que os resultados das amostras de rocha não moída nem sempre coincidem com os resultados das amostras moídas e de modo a não obter como resultado duas classificações distintas para uma mesma amostra, as amostras de rocha não moída não foram consideradas para o esquema de classificação das rochas terrígenas de Herron (1988) na figura IV.6. Assim, em relação apenas às amostras terrígenas, 76% projetam-se no campo argilito e 24% no campo vaque.

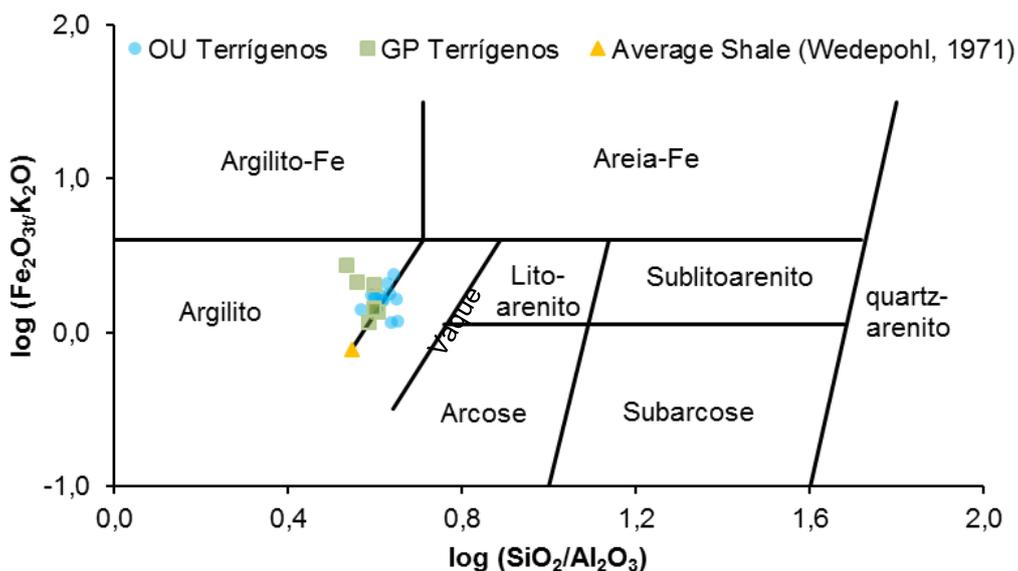


Figura IV.6 - Projeção das amostras com menos de 50% de CaCO_3 no diagrama de classificação SandClass de Herron (1988).

2.2. Classificação das Rochas Carbonatadas

A classificação das rochas carbonatadas é baseada nos modelos de Petijohn (1949) e Leighton & Pendexter (1962), que têm por base a percentagem de CaCO_3 e encontra-se representada na tabela IV.2. A percentagem deste foi obtida para uma base livre de CaO , assumindo que todo este se encontraria sob a forma de CaCO_3 . Esta assunção parece ser aceitável pois apesar de o cálcio poder estar presente também por exemplo na plagioclase cálcica ou na esmectite, a boa correlação negativa entre o CaO e a SiO_2 ($r^2=0,7519$; ver Fig. IV.7) sugere que o carbonato está maioritariamente sob a forma de carbonato de cálcio. Esta constatação é confirmada em Caniço *et al.* (2015) que demonstram para a série estudada ausência ou baixa expressão dos referidos minerais. Naturalmente, por ter sido assumido que todo o CaO da amostra estava sob a forma de CaCO_3 a correlação não é perfeita e algum cálcio poderá estar também presente na fração terrígena.

Tabela IV.2 - Classificação das rochas carbonatadas (teor de $\text{CaCO}_3 > 50\%$), baseada em Petijohn (1949) e em Leighton & Pendexter (1962).

$\% \text{CaCO}_3$	Litologia
50-65	Marga calcária
65-90	Calcário margoso
90-100	Calcário

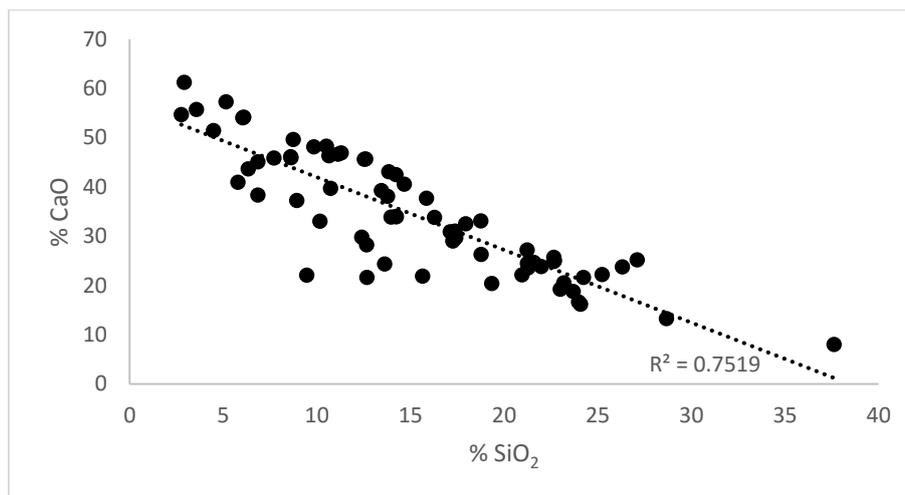


Figura IV.7- Diagrama bivariado entre o SiO_2 e o CaO evidenciando uma boa correlação negativa.

Fez-se também a comparação da percentagem de CaCO_3 com o resíduo insolúvel (dados de Duarte *et al.*, 2010, 2012) como método de controlo, visto este permitir o cálculo do carbonato de cálcio ($\% \text{CaCO}_3 = 100 - \text{RI}$). Identificaram-se duas amostras em que os valores da % de CaCO_3 e do RI são discrepantes, provavelmente devido a alguma variação na amostra recolhida. Estas foram consideradas “outliers” e removidos da projeção da figura IV.8, na qual se pode observar uma boa correlação entre estes dois parâmetros geoquímicos ($R^2 = 0,86$), o que indica uma congruência entre as análises efetuadas pelo FRX e as análises anteriormente realizadas noutros trabalhos, assegurando uma boa similaridade entre a amostragem e os dados apresentados nesta tese e os dados geoquímicos de trabalhos precedentes.

2.3. Classificação Composicional da Série em Estudo e Comparação com a Interpretação Faciológica

A partir da junção das classificações para rochas carbonatadas e para rochas terrígenas anteriormente descritas obtiveram-se os seguintes resultados: 11,8% de calcários, 35,3% de calcários margosos, 17,6% margas calcárias, 27,5% margas/argilitos e 7,8% de vaques. A distribuição estratigráfica das amostras em estudo encontra-se na figura IV.9. Segundo as projeções desta figura, pode-se verificar uma

boa relação entre as fácies definidas macroscopicamente e os resultados da classificação composicional com base na geoquímica. Todas as amostras definidas macroscopicamente como **calcários laminados** correspondem na classificação composicional a calcários margosos e calcários. Em relação às **margas finamente laminadas**, estas estão sempre associados a vaques, margas/argilitos e margas calcárias, não tendo nenhuma amostra sido projetada no campo calcário e calcário margoso. Algumas amostras definidas macroscopicamente como margas (**pouco laminadas** e **laminadas**) são projetadas segundo a classificação composicional no campo calcário. Esta diferença é devida à limitação das observações macroscópicas na avaliação da % de CaCO₃, fazendo dos resultados da geoquímica, essenciais para uma correta classificação.

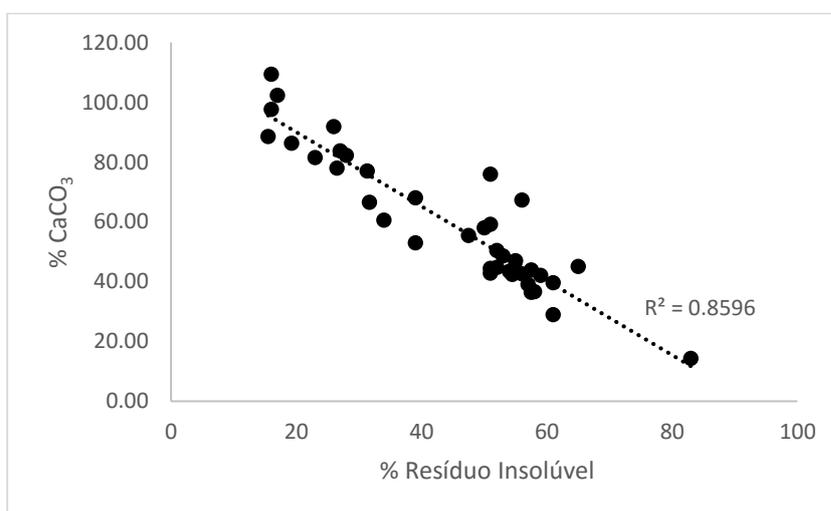


Figura IV.8 - Diagrama bivariado mostrando a boa correlação entre os dados de resíduo insolúvel e as percentagens de CaCO₃ obtidas neste trabalho.

A classificação composicional e a análise macroscópica são portanto ambas essenciais e complementam-se uma à outra. A classificação composicional permite a obtenção de resultados precisos que possibilitam a classificação da rocha em estudo enquanto que a análise macroscópica permite catalogar características igualmente essenciais para a sua classificação e interpretação como cor, laminação, e presença de fósseis/bioturbação.

Com o objetivo de compreender a variação da geoquímica tendo em conta a divisão faciológica, os resultados dos elementos maiores dos horizontes em estudo foram divididos nas respectivas fácies e apresentados sucintamente na tabela IV.3. Nesta tabela é mostrada a variação dos elementos maiores em forma de máximo, mínimo e média e observando-se nas fácies **marga laminada** e **marga finamente laminada**

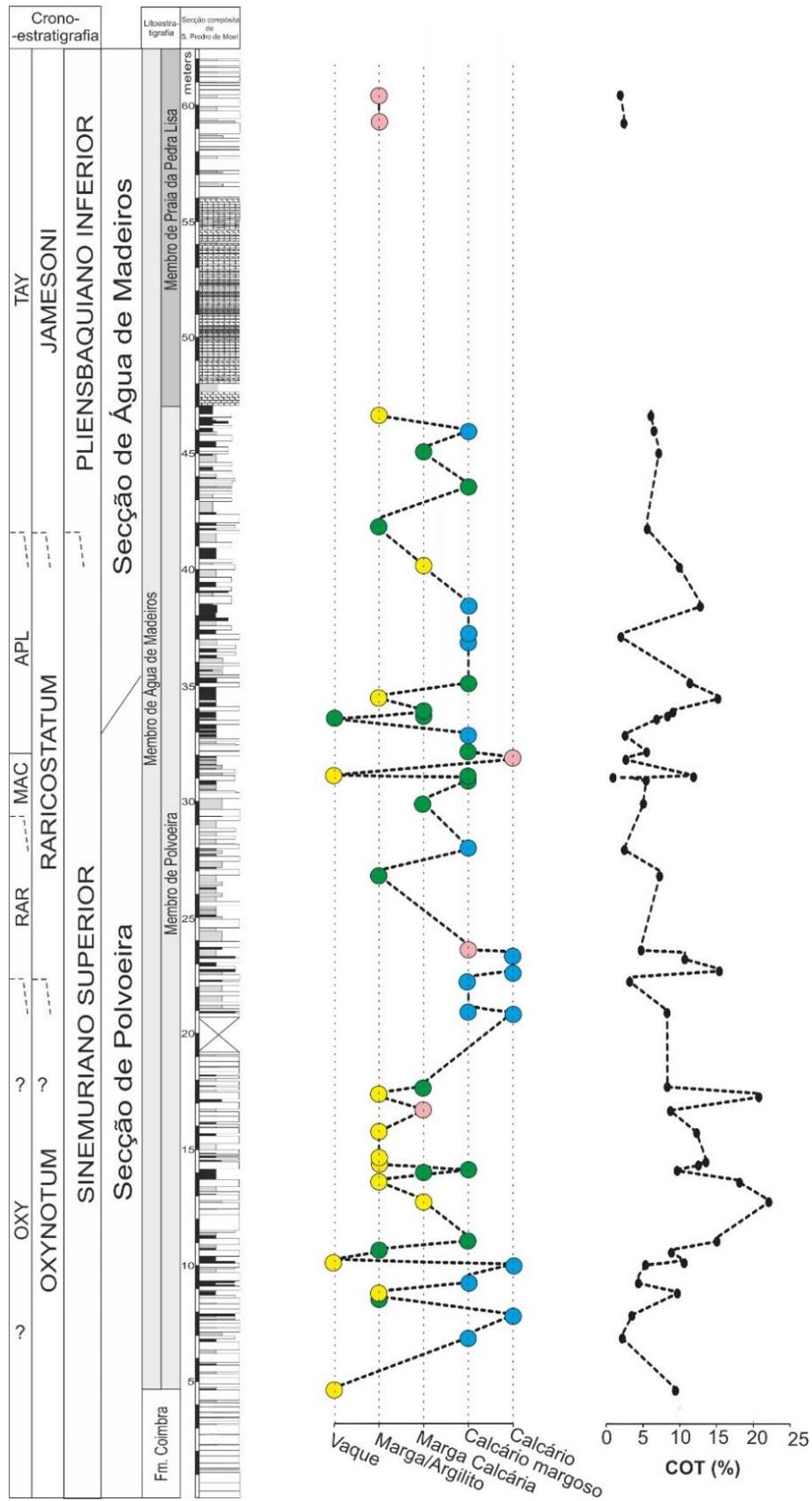


Figura IV. 9 - Distribuição estratigráfica das amostras analisadas e sua classificação com base em Herron (1988), Petijohn (1949) e Leighton & Pendexter (1962). A classificação geoquímica sobrepõe-se através de círculos coloridas as fácies definidas macroscopicamente (**Calcário laminado** a azul, **marga pouco laminada** a rosa, **marga laminada** a verde e **marga finamente laminada** a amarelo). Os dados de COT provêm de Duarte *et al.* (2010;2012) enquanto a coluna estratigráfica é adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

valores mínimos de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e TiO₂ mais altos em relação às fácies marga pouco laminada e calcário laminado. Em relação à fácies **marga pouco laminada**, os dados são menos representativos devido ao baixo número de exemplares (n=5), não podendo ser retiradas conclusões inequívocas em relação à geoquímica deste tipo de fácies. Destacam-se também as baixas concentrações de MgO em todas as fácies, refletindo uma baixa expressividade da dolomite comprovada por Caniço *et al.* (2015).

Tabela IV.3 - Variação dos teores (mínimos, máximos e média) dos elementos maiores (em %) nos quatro tipos de fácies ricas em matéria orgânica identificados na Fm. de Água de Madeiros.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Calcário laminado	Min.-Máx.	2,76 - 12,61	0,83 - 3,65	0,56 - 2,88	0 - 0,02	0 - 1,54	39,74 - 61,25	0,30 - 1,47	0,10 - 0,24	0 - 0,19
	Méd.	7,74	2,05	1,69	0,01	0,17	48,34	0,90	0,17	0,01
Marga pouco laminada	Min.-Máx.	6,05 - 37,63	1,97 - 9,51	1,22 - 5,19	0 - 0,02	0 - 1,24	8,03 - 54,05	0,79 - 3,67	0,15 - 0,75	0 - 0
	Méd.	20,41	5,29	3,03	0,01	0,46	32,02	2,21	0,37	0
Marga laminada	Min.-Máx.	8,93 - 26,32	2,20 - 6,64	1,49 - 4,21	0 - 0,04	0 - 1,62	23,76 - 48,31	1,03 - 2,91	0,17 - 0,51	0 - 0
	Méd.	15,90	4,24	2,77	0,01	0,39	34,67	1,82	0,29	0
Marga finamente laminada	Min.-Máx.	12,66 - 25,24	2,77 - 7,36	2,31 - 7,71	0 - 0,03	0 - 1,94	16,21 - 33,12	1,53 - 2,95	0,25 - 0,46	0 - 0,21
	Méd.	20,25	4,99	4,22	0,00	0,74	23,38	2,36	0,36	0,01

Recorrendo aos dados de CaCO₃, calculados a partir do CaO como já foi anteriormente referido, verifica-se segundo os diagramas de caixa da figura IV.10, uma diferenciação dos valores de carbonato para as diferentes fácies. Destaca-se o menor conteúdo em carbonato das fácies **marga finamente laminada** (CaCO₃ entre 29 e 59%) e **marga laminada** (CaCO₃ entre 23 e 86%), em contraposto à fácies **calcário laminado**, que mostra os valores de CaCO₃ mais elevados (70 a 88%). Em relação à fácies **marga pouco laminada**, nenhuma conclusão inequívoca pode ser retirada em termos do intervalo preferencial de concentração de carbonato. Para além da sua baixa representatividade já mencionada, a pouca laminação pode ser devida tanto a uma elevada quantidade de CaCO₃ como a um elevado conteúdo em argila e/ou baixos teores em matéria orgânica, levando assim a uma grande variabilidade dos conteúdos de CaCO₃ que se pode ver no diagrama de caixa da figura IV.10. Na fácies **marga laminada** e **marga pouco laminada** ainda possível observar alguma projeção no campo calcário, isto é, projetadas acima dos 65%. Tal é devido novamente às limitações das observações macroscópicas na avaliação dos teores de carbonato. Como tal, estas fácies, definidas como margas, não poderão ultrapassar os 65% de CaCO₃. Conclui-se assim que o grupo dos *black shales* (fácies **marga laminada** e **marga finamente laminada**) possui um intervalo de CaCO₃ bastante largo, entre os 23% e os 65%.

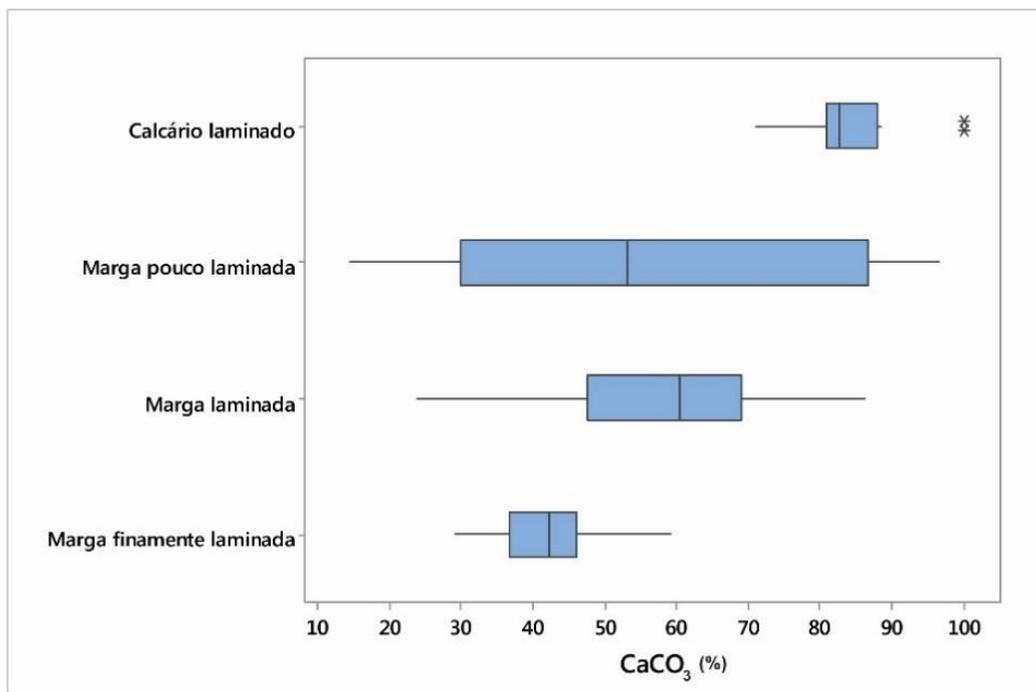


Figura IV.10 - Distribuição em diagramas de caixa das amostras com base nas quatro fácies definidas e nos dados de CaCO_3 .

3. Interpretação Paleoambiental

É importante tentar compreender o ambiente de deposição e os processos que originaram os níveis ricos em matéria orgânica da sucessão em estudo. Pretende-se pois, recorrendo aos dados geoquímicos e conjugando também com algumas observações de campo e petrográficas, compreender quais os fatores que controlam a deposição e preservação destes níveis ricos em matéria orgânica.

Para uma caracterização dos três elementos mais abundantes projetou-se na figura IV.11 o diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO}$ de Brumsack (1989) que considera, respetivamente, os conteúdos de sílica biogénica ou quartzo, os minerais de argila e o carbonato de cálcio contidos em cada amostra. É representado, para comparação, a projeção do “average shale” (Wedepohl, 1971).

É possível observar no diagrama ternário da figura IV.11 uma tendência linear para o “average shale”, o que reflete uma relação entre a SiO_2 e o Al_2O_3 constante e semelhante à do “average shale”. O CaO é a fase mineral mais variável, que resulta de uma componente carbonatada mais ou menos intensa. As amostras possuem portanto uma componente terrígena estável e uma componente carbonatada variável.

À semelhança do observado na figura IV.11, os coeficientes de determinação (r^2) mencionados no Capítulo III demonstram uma clara correlação positiva entre o SiO_2 e o Al_2O_3 ($r^2=0.95$), que sugere que a Sílica presente na amostra se deve principalmente aos argilo-minerais e não à presença de uma componente quartzosa. A SiO_2 e o Al_2O_3

possuem uma clara correlação com o TiO_2 ($r^2=0,94$ e $r^2=0,87$, respetivamente) e o K_2O ($r^2=0,97$ e $r^2=0,91$, respetivamente), o que leva a interpretar todos estes minerais associados à fase alumino-silicatada.

A SiO_2 e o Al_2O_3 possuem também uma correlação razoável com o Fe ($r^2=0,66$ e $0,62$, respetivamente), o que sugere que a maior parte do Fe está também associada à fase alumino-silicatada, podendo ter no entanto uma origem secundária como uma outra fase mineral ou a presença de pirite na amostra.

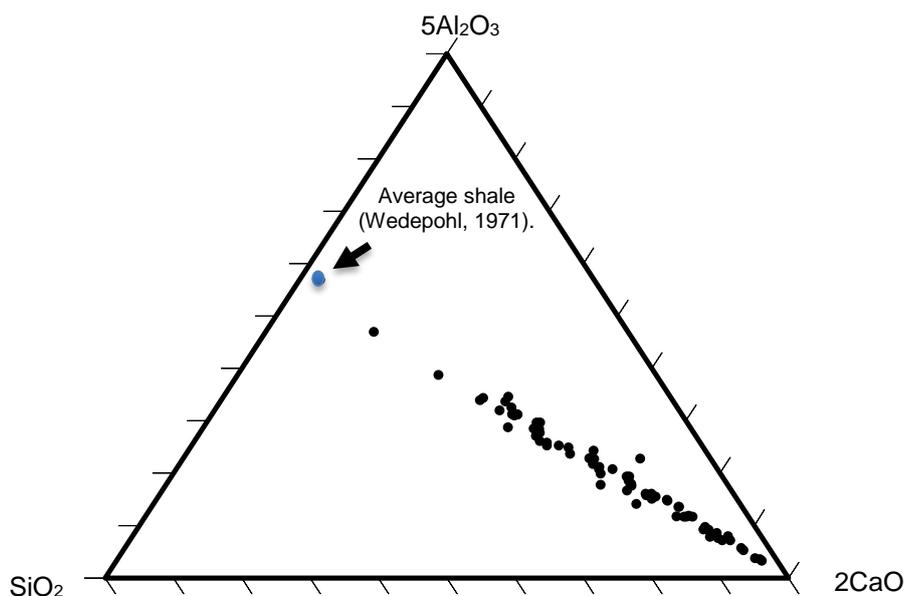


Figura IV.11 - Diagrama ternário SiO_2 - $5\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2CaO (Brunnsack, 1989) com projeção do "Average shale" de Wedepohl (1971).

Para perceber a estabilidade do aporte terrígeno ao longo da sucessão, projetou-se uma série de proxies que utilizam elementos de fases minerais terrígenas e que ajudam a compreender mudanças na sua natureza. Foram projetados os rácios K/Al , Si/Al , Ti/Al e o K/Ti (Fig. IV.12). Segundo Calvert & Pederson, (2007) e Kemp & Izumi, (2014) estes proxies permitem avaliar a estabilidade da fase terrígena e a tendência granulométrica das amostras. O Si presente nas amostras pode ser proveniente do quartzo ou dos alumino-silicatos. Quando normalizada ao Al (Si/Al) os rácios obtidos podem ser interpretados do ponto de vista da estabilidade do aporte sedimentar, caso se verifique que a maior parte do quartzo está associado às argilas, ou como um indicador granulométrico, caso esta sílica provenha do quartzo. A Si pode ainda ser de origem biogénica e originar alguns problemas na interpretação de dados. O rácio Si/Al apresenta estabilidade ao longo da sucessão (exceção Ou 210bbt), não mostrando nenhuma tendência ao longo da mesma nem a influência (pelo menos acentuada) de quartzo ou sílica biogénica.

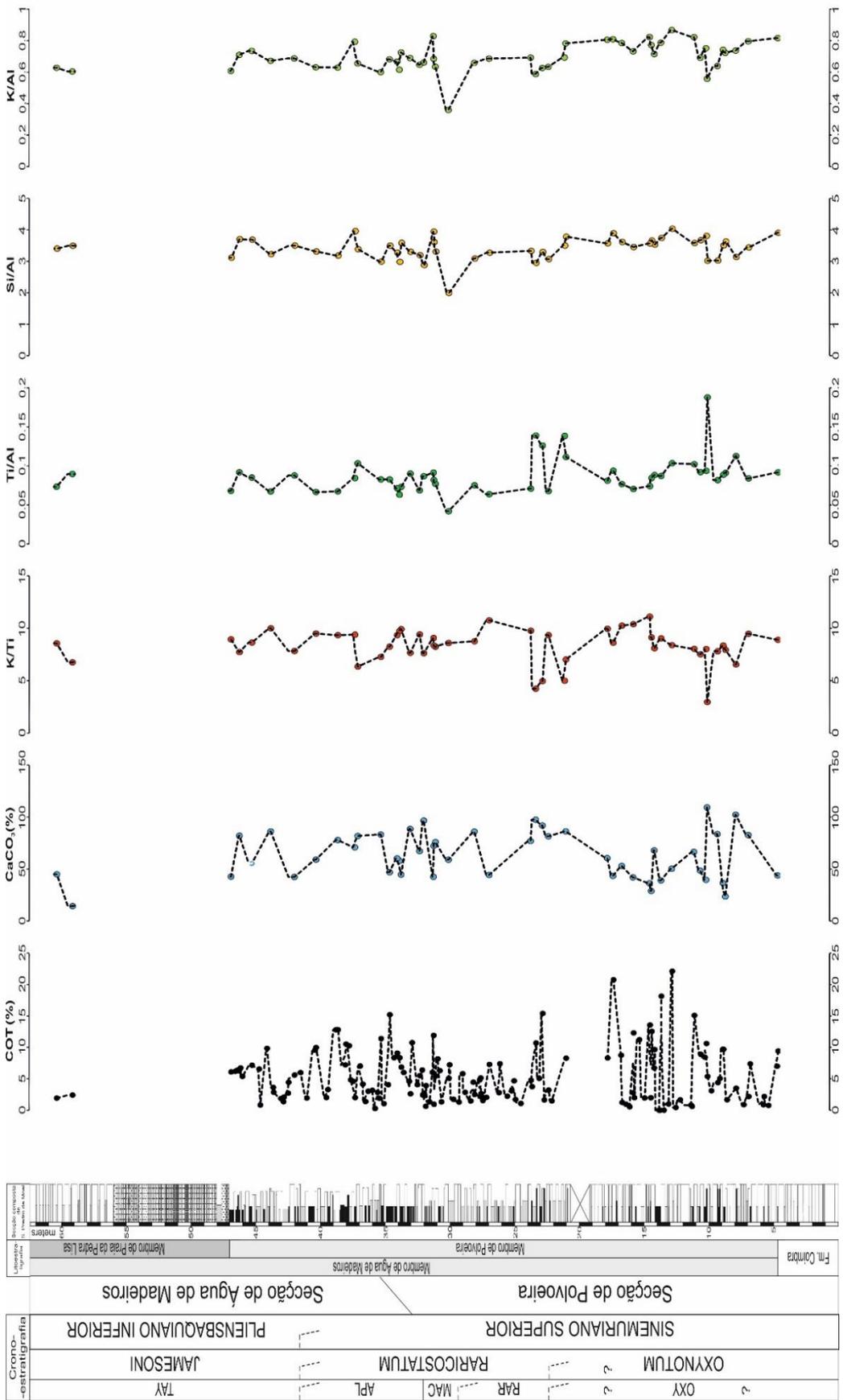


Figura IV.12 - Distribuição estratigráfica dos proxies de elementos maiores + COT + % de CaCO₃ na Fm. de Água de Maderos, secção de S. Pedro de Moel. Dados de COT e perfil estratigráfico adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

A normalização do K ao Al vai permitir também obter ilações sobre a estabilidade do aporte terrígeno, nomeadamente da fase alumino-silicatada visto tanto o K como o Al pertencerem a essa fase. Novamente verifica-se uma relativa estabilidade nos valores deste rácio ao longo da sucessão, não evidenciando mudanças significativas (exceção Ou 210bbt).

O Ti presente nas amostras pode, segundo Calvert & Pedersen (2007), estar associado ao rutilo (TiO_2), esfena (CaTiSiO_5) e ilmenite (FeTiO_3), que são minerais de elevada densidade. Assim estes tendem a estar presentes nas frações siltosas e arenosas, o que permite aos proxies que utilizam o Ti serem indicadores granulométricos. No entanto, o Ti pode residir também quer nos alumino-silicatos, como substituto de elementos maiores como o Al, o Fe, o Mn e talvez o Si, quer em óxidos de Ti discretos e fases minerais silicatadas (Calvert & Pedersen, 2007). Como anteriormente observado através dos coeficientes de determinação, a elevada correlação do TiO_2 com os restantes elementos associados à fase alumino-silicatada (Al, Si, K) remete a sua presença como devida aos argilo-minerais e não à presença de minerais como o rutilo. Sendo assim, as variações das relações K/Ti, Si/Al, e Ti/Al utilizadas como proxies granulométricos em Calvert & Pedersen (2007) e Kemp & Izumi (2014), não podem ser interpretadas como uma influência da granulometria na geoquímica das amostras em estudo.

Os picos negativos na razão K/Ti e os picos positivos na razão Ti/Al em algumas das amostras da Fm. de Água de Madeiros podem ter outra interpretação além dos aspetos granulométricos anteriormente descartados. É possível constatar que estes picos estão associados a um aumento da percentagem de CaCO_3 e a uma diminuição dos componentes terrígenos. Poderá então o enriquecimento relativo de Ti em relação aos restantes elementos de origem terrígena associado às amostras de polo carbonatado? Poderá o Ti refletir um sinal primário que originou a diferenciação entre os calcários e as margas? Os dados não são inequívocos para afirmar que se trata de um sinal primário. Nem todas as amostras classificadas como calcários margosos e calcárias evidenciaram anomalias nos rácios K/Ti e Ti/Al. Para além disso apenas foram analisadas neste trabalho as fácies ricas em matéria orgânica, não possuindo amostragem em calcários “típicos”, que poderiam ou não evidenciar um sinal primário distinto.

As razões projetadas na figura IV.12, apresentam portanto uma relativa estabilidade ao longo da sucessão, apenas perturbada em alguns níveis que poderão eventualmente refletir ligeiras diferenças no aporte sedimentar em relação às demais. No entanto, estas ligeiras diferenças poderão ser devidas a outros fatores, tal como um enriquecimento passivo durante a diagénese (Böhm *et al.*, 2003)..

Os proxies da figura IV.12 não parecem mostrar um controlo sedimentar primário inequívoco por parte da fase terrígena que permita a compreensão dos processos que levam à deposição ora de margas, ora de calcários. O que pode então explicar esta diferenciação de fácies presentes em afloramento? Que fator(es) potenciam a formação de níveis margosos ricos em matéria orgânica? No campo, a distinção entre uma margas e um calcário é relativamente fácil. O carbonato de cálcio mais abundante nos níveis calcários confere-lhes uma maior resistência à meteorização, criando em afloramento uma clara distinção entre as margas, reentrantes e os calcários, salientes. Esta diferença do teor de CaCO_3 é também observável na geoquímica como já foi visto anteriormente. Outra característica que distingue os calcários em relação às margas é a ausência de sinais de compactação. Segundo Munnecke *et al.* (1997), a falta de compactação nos calcários implica que a cimentação ocorre antes da pressão dos sedimentos subjacentes ser suficiente para causar uma redução do volume dos sedimentos que constituem esse calcário. Para esta litificação ocorrer é necessário, segundo os autores, a existência de uma fonte externa de carbonatos, que estes consideram provir dos sedimentos que deram origem às margas adjacentes aos níveis calcários. Munnecke *et al.* (2001) afirmam que os sedimentos precursores possuem conteúdos semelhantes em carbonato e um mesmo precursor pode originar tanto uma margas como um calcário (Fig. IV.13). Sendo assim, o conjunto margas-calcário resulta de uma diagénese diferencial, isto é, apesar da sua origem comum de deposição, estes sofreram diferentes alterações diagenéticas.

Segundo Munnecke *et al.* (1997, 2001), e Munnecke & Westphal (2005), a fonte do cimento carbonatado deriva da dissolução de aragonite presente no sedimento precursor. Como tal, a quantidade de aragonite presente no precursor limita a quantidade de carbonato disponível para remobilização e deposição. Segundo Munnecke & Samtleben (1996) quanto maior a presença de aragonite, maior a quantidade de calcários em relação às margas.

Com base neste modelo pode-se afirmar, portanto, que o sedimento precursor que cede o carbonato de cálcio, origina uma margas, ao passo que o enriquecimento/concentração desse carbonato e conseqüente cimentação origina um calcário. Litologias como margas calcária ou calcário margoso deverão ter uma origem dita “intermédia”, onde a concentração/depleção de carbonato foi parcial.

Munnecke & Westphal (2004) afirmam que a aragonite é metastável na maioria dos ambientes diagenéticos. Refere também que a calcite das rochas maduras é uma combinação de calcite sedimentar e diagenética, sendo estas difíceis ou até mesmo impossíveis de distinguir. Apesar disso, a presença de moldes de fósseis aragoníticos demonstra que a aragonite estaria presente nos sedimentos precursores da Fm. de

Água de Madeiros. Pode-se ainda inferir, através do claro domínio dos níveis margosos do Membro de Polvoeira da Fm. de Água de Madeiros, que a quantidade relativa de aragonite disponível deverá ter sido ser mais baixa quando comparada com o Membro da Praia da Pedra Lisa, que é predominantemente calcário. O enriquecimento ou depleção na quantidade de carbonato de cálcio durante a diagênese diferencial poderá assim explicar a origem da variação da % de CaCO_3 da sucessão e dos níveis em estudo. Por consequência, a uma maior ou menor percentagem de CaCO_3 estará também associada, respetivamente, a um menor ou maior teor/influência da componente terrígena.

Outro aspeto importante a considerar é a diferença no conteúdo fóssil entre margas e calcários na Fm. de Água de Madeiros e que poderia ser interpretada como uma diferença no sinal primário. Segundo Böhm *et al.* (2003) a diagênese diferencial pode mascarar a composição primária do sedimento, como por exemplo o conteúdo fóssil, através da dissolução seletiva dos componentes fósseis aragoníticos. Tal poderia explicar, por exemplo, uma maior frequência de fósseis de moluscos nos calcários e a sua escassez/ausência em níveis margosos. Poderia ainda questionar a teoria da deposição das margas da sucessão em maior profundidade, suportadas pela ausência de associações faunísticas bentónicas. O estudo do sinal primário através do conteúdo fóssil poderá assim levar a conclusões erróneas, por ser afetado pela diagênese diferencial. Por fim, a matéria orgânica presente nos sedimentos precursores pode ser determinante na atuação da diagênese diferencial, atuando como despoletador na gênese de calcários e margas. Segundo Munnecke & Westphal (2005), grande parte dos processos biogeoquímicos que ocorrem na parte superior da coluna de sedimentos está diretamente ou indiretamente relacionada com a degradação da matéria orgânica. Estes autores consideram que a dissolução da aragonite ocorre pela oxidação da matéria orgânica por bactérias, que alteram a química da água intersticial dos sedimentos e criando gradientes que potenciam a diagênese. A matéria orgânica poderá pois ter um papel fulcral na formação e características geoquímicas das fácies ricas em matéria orgânica, especialmente dos “*black shales*”.

A influência da matéria orgânica na sucessão pode ser evidenciada no registo isotópico do $\delta^{13}\text{C}$ da sucessão de Água de Madeiros, através dos dados de alta resolução de Duarte *et al.* (2014a) (Fig. IV.14). No Membro de Polvoeira, o mais rico em matéria orgânica, o $\delta^{13}\text{C}$ mostra uma tendência de decréscimo, com valores que mostram uma grande variação (entre os -6.7‰ e os +2.85‰). Os níveis com valores mais baixos (<-2‰) são exclusivamente calcários e, segundo Silva *et al.* (2011) e Duarte *et al.* (2014a), são devidos à cimentação precoce associada a processos microbiais no decaimento da matéria orgânica e/ou cimentação marinha. Estes valores anormalmente

baixos mostram a complexidade dos processos geoquímicos associados à matéria orgânica e à deposição de carbonato (Duarte *et al.*, 2014a). É possível ainda através da figura IV.14 identificar uma associação entre a curva isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ e a curva de variação do COT. Verifica-se que, especialmente em valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais baixos correspondem a maior presença de matéria orgânica.

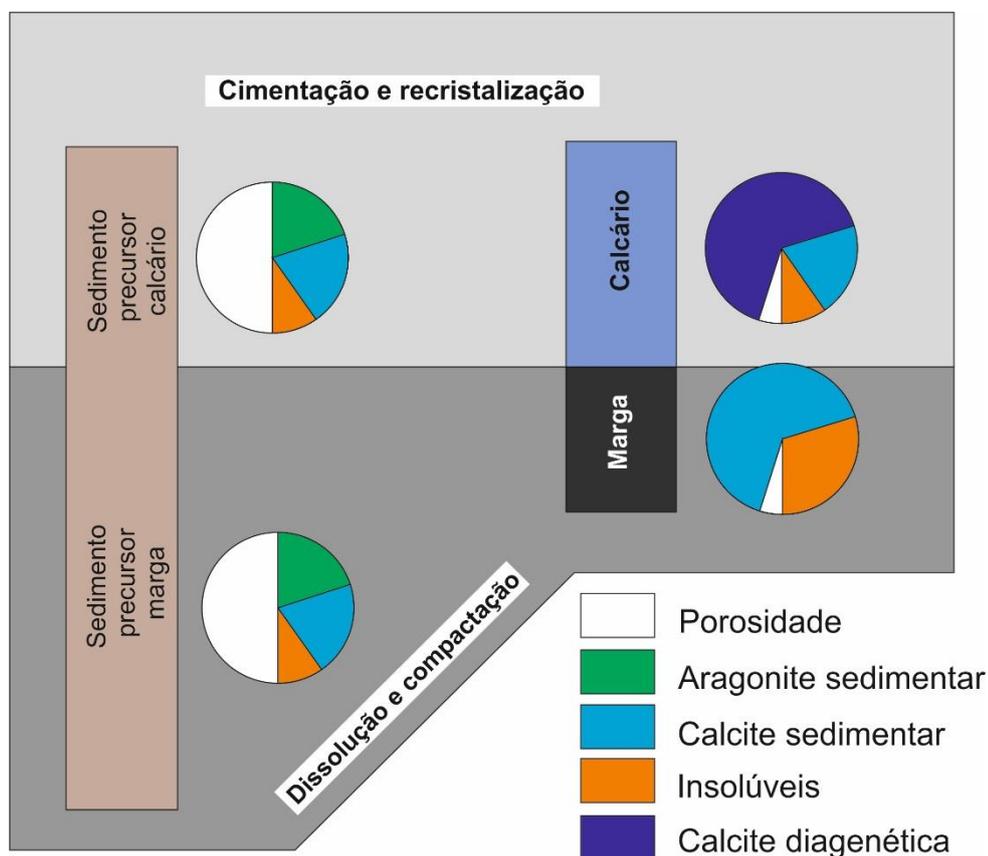


Figura IV.13 - Princípio da diagênese diferencial, onde um sedimento precursor pode dar tanto origem a uma marga como a um calcário. Adaptado de Munnecke *et al.* (2001).

A análise das palinofácies (ver Duarte *et al.*, 2012; Poças Ribeiro *et al.*, 2013) fornece também importantes informações paleoambientais. A matéria orgânica no Membro de Polvoeira é majoritariamente constituída por partículas de matéria orgânica amorfa (MOA), com contribuição marginal de fitoclastos e palinomorforms continentais (Duarte *et al.*, 2012). A MOA corresponde majoritariamente a produtos amorfos resultantes da produção microbiológica e sugere, segundo Poças Ribeiro *et al.* (2013), a deposição num ambiente de baixa energia e sob condições anóxicas. A MOA reflete também, segundo Duarte *et al.* (2012), uma elevada produtividade primária, que é confirmada pelos elevados valores do índice de Hidrogénio. A presença de esporomorfs, nomeadamente de aglomerados de grãos de *Classopollis* é indicativo de flora adaptada a climas quentes e secos (Poças Ribeiro *et al.*, 2013).

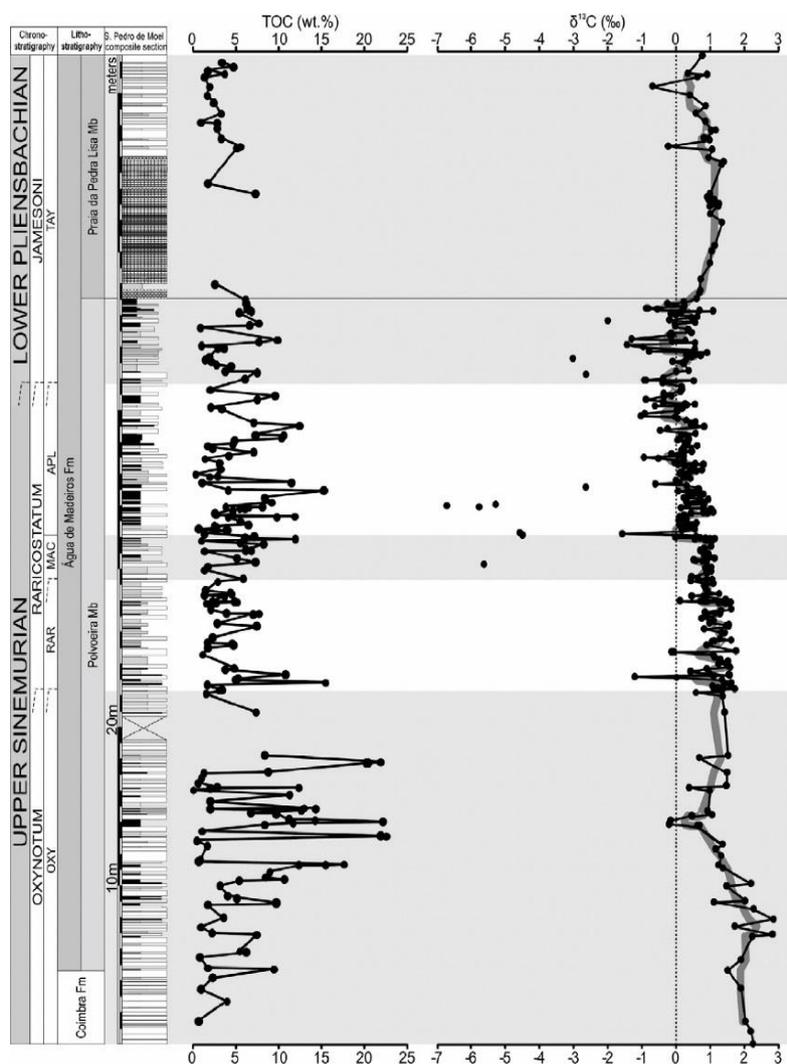


Figura IV.14 - Evolução do $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da Fm. de Água de Madeiros. Imagem adaptada de Duarte *et al.*, (2014a).

No Membro da Praia da Pedra Lisa, segundo Duarte *et al.* (2012) e Poças Ribeiro *et al.* (2013), a MOA continua a ser o tipo de partículas de matéria orgânica mais abundantes, no entanto esta encontra-se associada a uma maior percentagem de fitoclastos e menor de palinórfos, evidenciando uma regressão marinha e deposição em condições oxidadas e refletindo-se assim num ambiente de deposição mais proximal mas não deixando de ser, todavia, totalmente marinho.

Por fim, a MOA mostra também, segundo Duarte *et al.* (2012), diferentes características morfológicas): nas fácies margosas, a matéria orgânica amorfa tem um aspeto folheado; já nas fácies ricas em carbonato a MOA aparenta ser mais compacta e tabular, encontrando-se ainda estratificada ou laminada. Segundo Mendonça Filho *et al.* (2010) in Duarte *et al.* (2012) esta morfologia diferenciada pode estar ligada à produtividade bacteriana e à taxa de sedimentação, com taxas menores a favorecer o desenvolvimento de partículas de MOA com aspeto compacto e tabular. Tal poderia ser interpretado como uma variação do sinal primário, no entanto, no seguimento dos

artigos anteriormente mencionados (Munnecke & Samtleben, 1996; Munnecke *et al.*, 1997,2001; Böhm *et al.*, 2003; Munnecke & Westphal, 2004,2005) estes dois aspetos distintos da MOA podem provavelmente ser resultado da compactação verificada em níveis margosos, originando uma MOA folheada, e à cimentação dos níveis calcários durante a diagénese diferencial, que permitiu conservar o seu aspeto tabular.

4. Condições Redox.

No estudo dos sedimentos ricos em matéria orgânica, a avaliação do estado redox do meio é essencial para a compreensão dos processos que originaram este tipo de níveis com características tão distintas dos demais (elevado conteúdo orgânico, empobrecimento de fauna). Neste tipo de sedimentos ocorrem enriquecimentos em determinados elementos traços e a existência de pirite de várias morfologias e tamanhos, que permitem a interpretação das condições redox do meio. É apresentada neste subcapítulo a análise dos resultados obtidos no estudo dos elementos traço e das pirites framboidais.

4.1. Análise das Pirites Framboidais

Vários estudos (e.g. Wilkin *et al.*, 1996,1997; Wignall & Newton, 1998) demonstraram que a distribuição de tamanhos da pirite framboidal (framboides) em sedimentos modernos reflete as condições redox das águas do fundo marinho e que este princípio poderia ser aplicado na avaliação das condições paleoredox.

Segundo Wilkin *et al.* (1996) os framboides presentes em sedimentos marinhos sob coluna de água sulfídica são em média mais pequenos e menos variáveis em termos de tamanho em relação aos framboides depositados sob coluna de água óxica-disóxica. O tamanho médio dos framboides de pirite formados em ambientes euxínicos modernos é, em média, $5,0 \pm 1,7 \mu\text{m}$ e em coluna de água disóxica é cerca de $7,7 \pm 4,1 \mu\text{m}$ (Wilkin *et al.*, 1996). Em ambientes euxínicos, onde há presença H_2S na coluna de água, são produzidas populações de pequenos framboides com uma estreita variação de tamanho. Tal deve-se aos framboides precipitarem na coluna de água depois de terem atingido um determinado tamanho. Já em ambientes disóxicos, o tamanho das pirites framboidais é regulada pela disponibilidade de elementos constituintes no fundo marinho onde se formam e pelo tempo de crescimento, originando uma maior variabilidade no tamanho da pirite framboidal.

Bond & Wignall (2010) definem também as características para definir os estados redox, recorrendo aos framboides (Tab. IV.4). A vantagem em relação a Wilkin *et al.* (1996) é que os autores distinguem, recorrendo aos framboides, os ambientes euxínico de anóxico.

Tabela IV.4 - Características dos framboides nos diferentes estados redox segundo Bond & Wignall (2010).

Condições	Parâmetros Framboides
Euxínico	Pequenos (média 3-5 μm), abundantes, com baixa variação de tamanhos. Framboides são a forma dominante de pirite.
Anóxico	Pequenos (média 4-6 μm), abundantes, comum alguns framboides mais largos. Framboides são a forma dominante de pirite.
Disóxico inferior	Média 6-10 μm , moderadamente comuns com alguns framboides de maior dimensão e alguma pirite cristalina.
Disóxico superior	Moderadamente comuns a raros, com elevada variação de tamanho e apenas uma pequena porção com tamanho <5 μm . Maior parte da pirite em forma de cristais.
Óxico	Sem framboides, raros cristais de pirite.

No que diz respeito às pirites framboidais da Fm. de Água de Madeiros, observou-se no capítulo III (Tab. III.3) uma predominância de populações com médias inferiores a 5 μm nos níveis estudados. No entanto, a medição dos framboides a partir das lâminas delgadas provoca uma distorção dos verdadeiros valores dos tamanhos dos mesmos, uma vez que dificilmente se consegue obter a secção basal dos framboides. Geralmente, obtém-se uma secção transversal do mesmo, originando uma distorção dos tamanhos para valores mais baixos dos que realmente são. No caso da Fm. de Água de Madeiros, o método de medição dos framboides a partir de uma secção de lâmina delgada origina valores médios da distribuição de framboides nos níveis ricos em matéria orgânica para o campo euxínico (<5 μm), o que é claramente resultado do problema anteriormente referido. De modo a uma interpretação mais correta, considera-se que a “verdadeira” média estará dentro do “bigode superior”, ou seja, entre o 3º quartil e o valor máximo (*outliners* não considerados), sendo este intervalo provavelmente o mais representativo da média do tamanho dos framboides medidos em secção basal.

A partir da figura IV.15 observa-se um grupo de amostras (Ou 51, Ou 61, OU 78m, OU 82, OU 83T, OU 91, OU 101, OU 161 e GP 33b) com uma distribuição do “bigode superior” essencialmente localizada entre os 4 e os 6 μm , correspondendo, de acordo com Bond & Wignall (2010) a um meio anóxico durante a deposição. Observa-se um segundo grupo, constituído pelas amostras OU 221a e GP 21b, 26, 56 e 96, com os valores dos “bigodes superiores” maiores em relação aos restantes, sendo geralmente maiores que 6 μm correspondendo segundo Bond & Wignall (2010) um

ambiente disóxico. Estas amostras evidenciam percentagens muito significativas (>25%) de framboides com tamanhos superiores a 5 μm , indicando a presença inequívoca de águas de fundo disóxicas, refletindo portanto, e de acordo com Wilkin *et al.* (1996), uma origem claramente diagenética. Entre estes dois grupos encontra-se ainda um conjunto de horizontes (Ou 80, Ou 101, Ou 200b, GP 0-0,1, GP 224B, OU 225D e GP 43), cujos seus “bigodes superiores” possuem valores intermédios aos dois grupos anteriormente identificados, evidenciando um estado redox variável entre o anóxico e o disóxico. Os níveis em estudo terão sido depositados sobre meio anóxico a disóxico, com possivelmente algumas pontuações euxínicas, pontuações estas evidenciadas por níveis com baixa variabilidade de tamanhos (diagramas de caixa pequenos) e pela projeção dos “bigodes superiores” abaixo dos 5 μm .

Em relação às morfologias observadas, a presença de framboides de grandes dimensões (>13 μm), agregados de framboides, framboides com crescimentos secundários e pirite euédrica e anédrica são indicadores de ocorrência de processos diagenéticos nos níveis em estudo. Em relação à presença de framboides compactos, estes indicam também a ocorrência de diagénese nos sedimentos. No entanto, a diagénese terá influenciado apenas no preenchimento dos espaços entre os microcristais dos framboides depositados a partir da coluna de água por pirite após precipitação destes no sedimento. A mesma origem deverão ter os framboides com crescimentos secundários, em que microcristais se formaram nos limites exteriores de framboides “normais”. Os framboides com crescimentos secundários e compactos foram considerados nas medições por não afetarem as distribuições normais de tamanhos (Wilkin *et al.*, 1996).

Boussaha *et al.* (2014) realizaram pela primeira vez um estudo das pirites framboidais da Fm. de Água de Madeiros em S. Pedro de Moel. Na distribuição dos framboides ao longo da sucessão estudada é possível observar que no referido trabalho os valores são tendencialmente mais elevadas que os observados no presente trabalho. Estas diferenças entre resultados demonstram a importância da metodologia seguida. Ao passo que no presente trabalho os framboides foram medidos a partir de uma secção de lâmina delgada, em Boussaha *et al.* (2014) a medição foi realizada a partir de lâminas de esfegaço, o que permite a obtenção dos tamanhos sem distorção dos valores obtidos por ser medido sempre a secção basal dos framboides, o que não acontece com a medição em lâminas delgadas como já foi anteriormente explicado. O número de exemplares de framboides medidos por amostra também pode ter sido um fator relevante na obtenção de resultados ligeiramente diferentes. No presente trabalho foram medidos cerca de 100 exemplares por amostra, ao passo que em Boussaha *et al.* (2014)

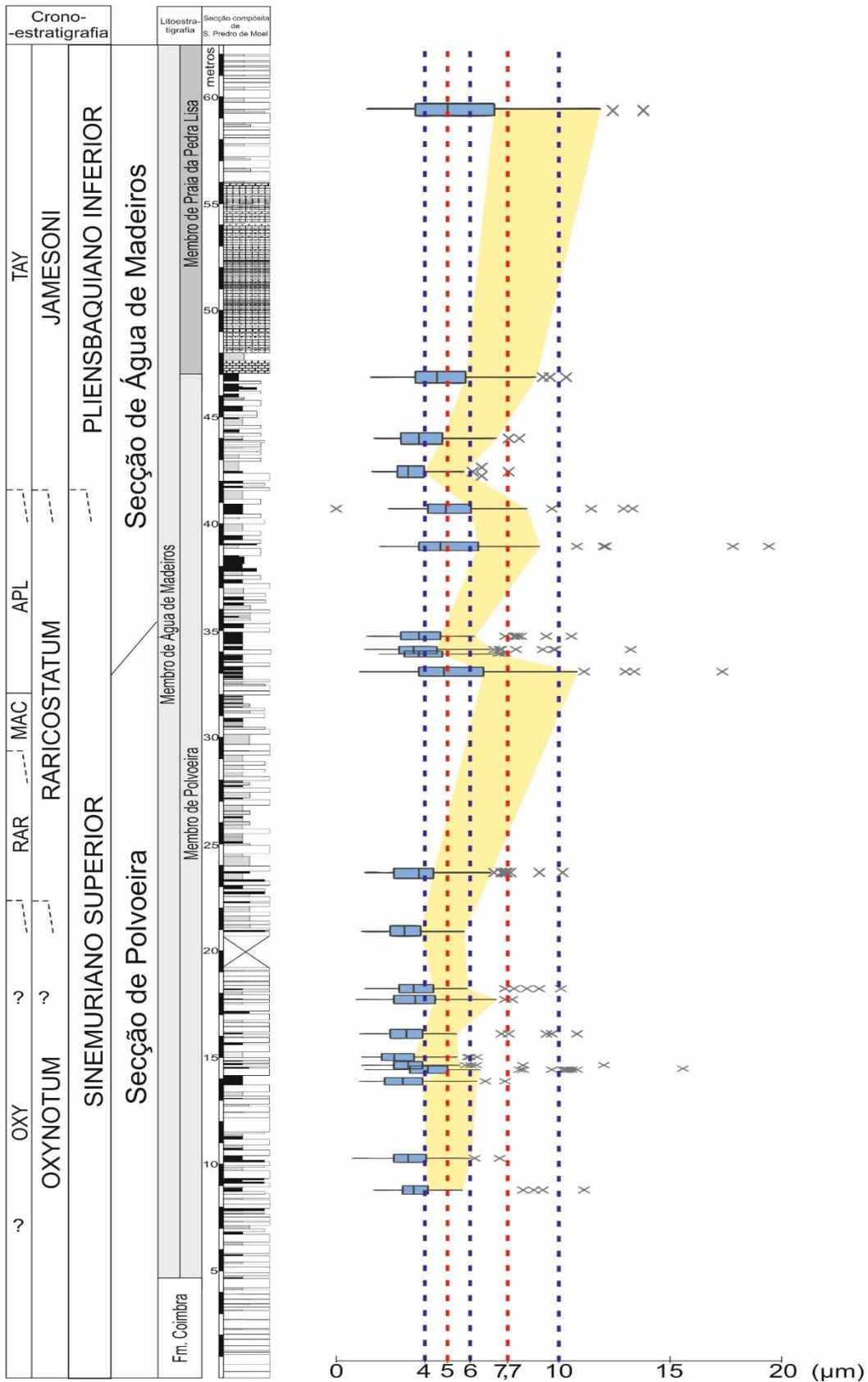


Figura IV.15 - Distribuição dos tamanhos de pirites (em μm) representados em diagramas de caixa. Linhas tracejadas vermelhas indicam a média de tamanhos de framboides para ambiente euxínico (5 μm) e disóxico (7,7 μm) definidos por Wilkin *et al.* (1996) e linhas tracejadas azuis definem os valores estabelecidos por Bond & Wignall (2010) na definição de ambientes anóxicos (4 a 6 μm) e disóxicos (6 a 10 μm). Cruzes representam "outliers" nas medições. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

o número médio de exemplares foi cerca de 17, sendo claramente neste último uma população insuficiente para uma boa representatividade.

Comparando no entanto as médias de Boussaha *et al.* (2014) e os resultados do presente trabalho, verificamos que os dados estão em concordância. À semelhança dos “bigodes superiores”, definidos como a localização mais provável da verdadeira média e que indicavam um meio essencialmente anóxico a disóxico, as médias de Boussaha *et al.* (2014) localizam-se maioritariamente entre os 4 e os 6 μm , e uma variação de tamanhos significativa, indicando um meio anóxico a disóxico. A distribuição de framboides indica ainda em Boussaha *et al.* (2014) μm episódio claramente disóxico no intervalo 22,5-27m, com médias próximas dos 7,7 μm referidos por Wilkin *et al.* (1996) e superiores aos 6 μm de Bond & Wignall (2010), episódio este não identificado nas amostras do mesmo intervalo (Ou 101 e Ou 105) no presente estudo.

4.2. Elementos Traço

Alguns elementos traço tais como o Cr, Cu, U, V e Zn têm sido utilizados para interpretação de condições redox dos níveis ricos em matéria orgânica (Calvert & Pedersen, 1993; Arthur & Saegman, 1994; Wilgnall, 1994; Algeo & Maynard, 2004; Calvert & Pedersen, 2007, entre outros). Estes elementos estão presentes na água do mar, solubilizados ou adsorvidos em partículas (Tribovillard *et al.*, 2006). A remoção destes elementos da água para o sedimento é controlada por reações redox, em resposta à decomposição oxidativa de matéria orgânica (Froelich *et al.*, 1979 em Calvert & Pedersen, 2007). Estas reações redox ocorrem numa sequência bem definida (1-respiração aeróbia; 2-Denitrificação; 3-redução por Mn; 4-redução por Fe; 5-redução por S; em Tribovillard *et al.*, 2006; Calvert & Pedersen, 2007; Scott & Lyons, 2012), nos quais os oxidantes são consumidos e as espécies reduzidas depositam-se, originando enriquecimentos que espelham as reações envolvidas e, como tal, as condições de deposição.

Os elementos traço representados na figura III.3 foram normalizados ao alumínio e novamente projetados na figura IV.16. Em relação aos elementos projetados em questão, verificam-se tendências de aumento de concentração nos elementos Cu (ligeira), V e Zn que se encontram representadas na figura IV.16 por zonas sombreadas. Nestas zonas, onde se dá um aumento da concentração dos elementos anteriormente referidos, corresponde a zonas da secção onde se regista uma tendência mais alta dos valores de COT. Verificam-se também picos elevados “anómalos” em todos os elementos (assinalados com traços azuis na figura IV.16), que estão associados a horizontes com elevada % de CaCO_3 . Estes picos resultam da menor % em alumínio das rochas com maior teor de carbonato, pelo que estes valores anómalos são uma

consequência e inconveniente da normalização dos dados ao alumínio. O aumento dos teores do Zn, V e Cu transmitem pois um possível aumento das condições redutoras no meio durante os períodos onde se verificam maiores % de COT.

Vários rácios têm sido muito utilizados na literatura para avaliar as condições redox, sendo os mais utilizados o V/Cr e Ni/Co (Jones & Manning, 1994) e V/(V+Ni) (Arthur & Sageman, 1994; Wignall, 1994). Pelos resultados não possuem dados de Co e pela falta de representatividade dos dados de Ni (obtidos apenas em 7 horizontes) o único rácio em análise será o V/Cr. Segundo Jones & Manning (1994), valores de V/Cr inferiores a 2 indicam condições óxicas, entre 2 e 4,25 condições disóxicas e superior a 4,25 condições anóxicas. Este rácio foi projetado na figura IV.17, e mostra uma sucessão depositada em ambiente geralmente óxico, com o desenvolvimento de uma tendência disóxica para o topo do Membro de Polvoeira. Este rácio à semelhança da interpretação aos elementos normalizados ao alumínio, demonstra um aumento das condições redutoras no topo do Membro Polvoeira, não mostrando, no entanto o mesmo para a parte inicial da sucessão.

O U e Mo são dois elementos sensíveis às condições redox que mais tem despertado interesse (Lyons *et al.*, 2003; Algeo & Maynard, 2004; Algeo & Lyons, 2006; Algeo & Tribovillard, 2009; Scott & Lyons, 2012; Tribovillard *et al.*, 2012, entre outros). Segundo Tribovillard *et al.* (2012), o aumento de U autigénico (U_{auti}) surge a partir de condições subóxicas, onde aumenta a sua concentração em relação ao Mo autigénico (Mo_{auti}), ao passo que o enriquecimento de Mo sobre o U ocorre quando as condições redox são frequentemente/fortemente sulfídicas (presença de H_2S). A presença de um ambiente sulfídico é portanto essencial pois a incorporação de Mo dos sedimentos requer a formação de Tio-molibdatos. Segundo Tribovillard *et al.* (2012), em relação ao U_{aut} , este passa de U^{6+} , solúvel, para U^{4+} , insolúvel, a partir da zona de redução do Fe, que corresponde a condições subóxicas. A componente autigénica de um elemento é avaliada através dos FE e é avaliada da seguinte forma:

$$FE-X = [(X/AI)_{amostra}/(X/AI)_{PAAS*}] \text{ (Tribovillard et al., 2006)}$$

**Post Archean average shale* (Taylor & McLennan, 1985).

Os fatores de enriquecimento (FE) permitem interpretar de uma maneira mais fácil a ocorrência ou não de enriquecimento num determinado elemento. Para um FE menor que 3 considera-se que não é detetável nenhum enriquecimento, se o FE estiver entre 3 e 10 então o enriquecimento é detetável e se for maior que 10 há um enriquecimento moderado a elevado desse elemento.

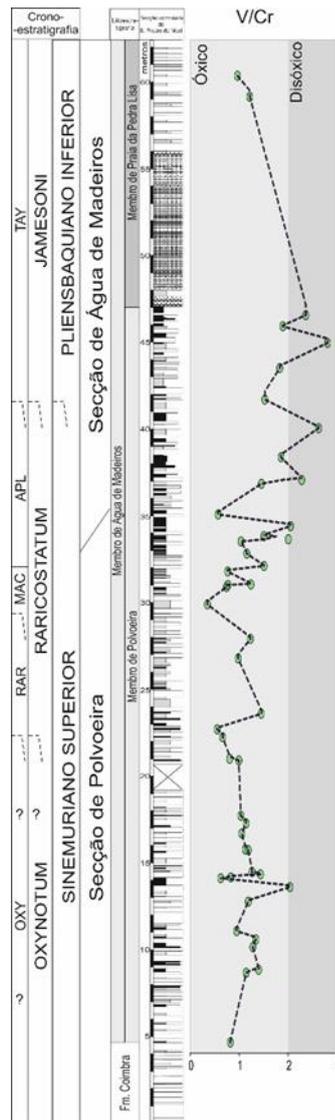


Figura IV.17 - Distribuição estratigráfica do rácio V/Cr. Perfil estratigráfico adaptado de Duarte *et al.* (2014a).

De modo a avaliar as condições redox a partir do U_{auti} e Mo_{auti} , alguns autores projetaram os FE-U e FE-Mo em diagramas bivariados (Algeo & Tribovillard, 2009; Tribovillard *et al.*, 2012), onde estão definidos dois campos:

- Marinho não restrito - característico do Pacífico Este tropical Moderno, onde as amostras variam de subóxicas (baixos valores de FE) a anóxicas e euxínicas (aumento dos FE).
- Transporte particulado - característico da Bacia de Cariaco (Venezuela), exibe um forte enriquecimento de Mo_{auti} (elevado FE-MO) em relação ao enriquecimento de U_{auti} (baixo FE-U).

Estes dois campos são resultado da diferença de comportamento entre o U e o Mo (Tribovillard *et al.*, 2006, 2012; Algeo & Tribovillard, 2009), que evidenciam por sua vez tendências específicas nos diagramas bivariados FE-U vs. FE-Mo, que refletem condições redox e processos de deposição marinha (Tribovillard *et al.*, 2012). Apesar de o presente trabalho não ter sido analisado o Mo, os FE-U foi projetado num diagrama FE-U vs. FE-Mo (Fig. IV.18) e as amostras inferidas como disóxicas, anóxicas ou euxínicas segundo o diagrama.

Para além da projeção do FE-U calculado a partir dos teores obtidos pelo equipamento de fluorescência, projetou-se também o FE-U a partir dos teores obtidos em espectrometria de laboratório por Correia (2011) e Correia *et al.* (2012), onde foi possível utilizar 14 horizontes comuns.

Em relação ao FE-U obtidos por fluorescência, constata-se 15 amostras com enriquecimento detetável (FE entre 3 e 10), apresentando as restantes enriquecimentos não detetáveis (FE<3). Já em relação ao FE-U, calculado a partir dos dados de U dos mesmos horizontes de Correia (2011), verifica-se uma diferença significativa, onde 9 amostras encontram-se com um enriquecimento detetável e 5 amostras com enriquecimento moderado a forte (FE>10).

Analisando a projeção das amostras nos campos do diagrama da figura IV.18, verifica-se que os FE-U resultantes da FRX caem num campo maioritariamente óxico, com algumas amostras no campo disóxico. Já os FE-U calculados a partir dos dados obtidos por Correia (2011) estão a ser projetados essencialmente no campo anóxico, com uma amostra a ser projetada no campo euxínico (OU 101). Calcularam-se ainda os fatores de enriquecimento dos restantes elementos redox, de modo a poder ser feita uma comparação com o FE-U. Observa-se segundo os FE médios calculados (Fig. IV.19) a partir dos teores obtidos no equipamento de FRX (Fig. IV.19) que os elementos traço Cu, Zn, V e Cr possuem, em média, um enriquecimento detetável. Os FE-U obtidos por FRX apresentam por sua vez um comportamento diferente dos restantes elementos, não exibindo como já foi anteriormente referido um enriquecimento detetável. Os FE-U obtidos por FRX apresentam por sua vez um comportamento diferente dos restantes elementos, não exibindo como já foi anteriormente referido um enriquecimento detetável. Isto leva a colocar algumas questões em relação à obtenção deste elemento por FRX, porque nunca foi observado na literatura anteriormente mencionada (Calvert & Pedersen, 1993, 2007; Algeo & Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006; entre outros) um enriquecimento de Cu, Zn V e Cr não acompanhado por um enriquecimento de U. A não existência de um enriquecimento detetável no U poderia ser interpretado como deposição acima da zona de redução do Fe e, como tal, condições óxicas, que não são compatíveis com a deposição de *black shales*. Deste modo, os FE-U a partir dos dados

de Correia (2011) parecem ser mais adequados tendo em conta que o enriquecimento de U acompanha as condições anóxicas a disóxicas que se têm vindo a interpretar. As diferenças entre os dois FE-U são bem evidentes, no entanto a diferença em $\mu\text{g/g}$ obtidos nos dois trabalhos ronda os $6 \mu\text{g/g}$, sendo, em termos unitários, uma diferença bastante pequena mas que por ser normalizada ao PAAS, acaba por ser enaltecida.

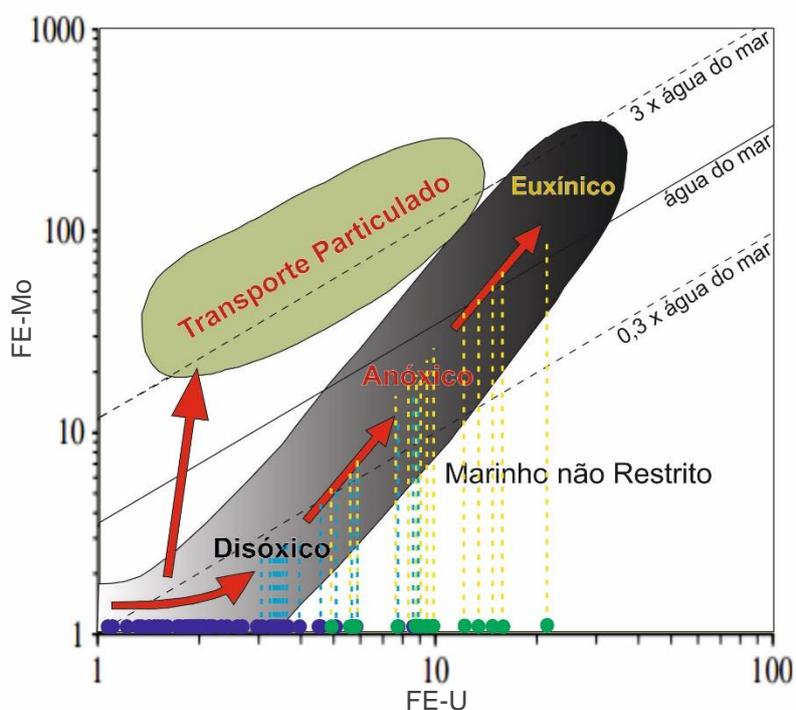


Figura IV.18 - projecção da amostras no diagrama FE-U vs. FE-Mo. Pontos azuis correspondentes ao FE-U calculado a partir da FRX e a verde a partir dos dados de Correia (2011). Linhas verticais a tracejado projectando as amostras no campo Marinho não restrito (campo a cinzento). Linhas diagonais (0,3x 1x e 3x água do mar) representam segundo o autor as concentrações do rácio Mo/U nos oceanos actualmente. Adaptado de Tribouillard *et al.* (2012).

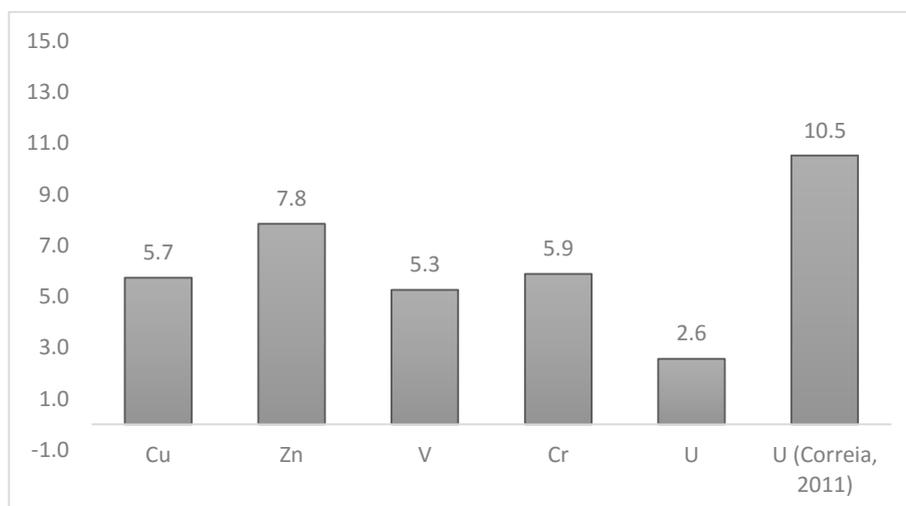


Figura IV.19 - Fatores de enriquecimento médios (FE's) do Cu, Zn, V, Cr e U registados na sucessão. Mostra-se ainda o FE-U médio calculado a partir dos teores de 14 horizontes comuns de Correia (2011).

A sucessão mostra portanto um enriquecimento moderado de Zn, Cu, V, Cr e U (teores de Correia, 2011). Isto indica uma diminuição da solubilidade destes elementos na coluna de água, em resultado da sua redução e consequente precipitação, favorecida por períodos anóxicos. A ausência de dados de Mo não permite a distinção entre disóxico e anóxico/euxínico através da análise conjunta do U, V e Mo (Tribovillard *et al.*, 2006, 2012; Calvert & Pedersen, 2007). Não permite também uma projeção adequada nos diagramas FE-Mo vs FE-U, de modo a compreender o meio e as condições de deposição. No entanto, o enriquecimento moderado de todos os elementos redox, bem como a análise das pirites framboidais não mostra clara evidência de um ambiente euxínico.

Importa também referir que as interpretações a partir do rácio V/Cr não coincidem com as demais. Este rácio indica um meio de deposição maioritariamente óxico, passando apenas a disóxico na parte final do Membro de Polvoeira ao passo que a análise das pirites framboidais e a análise dos FE dos elementos sugere um meio anóxico com variações para o campo disóxico. Isto pode indicar alguma problemática na utilização deste rácio, que se deve à elevada correlação entre o Cr e o Al_2O_3 e o K_2O ($r^2=0,810$ e $r^2=0,733$, respetivamente), indicando uma origem proveniente da fase terrígena. Assim, o rácio V/Cr não é indicador das condições redox do meio na Fm. de Água de Madeiros devido aos teores de Cr terem uma grande proveniência terrígena e não autigénica.

V. Considerações Finais

Através da conjugação de dados já existentes sobre a Fm. de Água de Madeiros e a apresentação de novos dados de geoquímica inorgânica e de pirites framboidais, foi possível neste trabalho uma nova abordagem relativamente aos níveis ricos em matéria orgânica desta unidade.

A partir da análise faciológica dos níveis em estudo (ricas em matéria orgânica) foram definidas quatro fácies: **calcário laminado**, **marga pouco laminada**, **marga laminada** e **marga finamente laminada**. Para cada uma destas fácies foram demonstradas características macroscópicas e geoquímicas próprias.

A partir da análise faciológica, da geoquímica de elementos maiores e dos dados de geoquímica orgânica (COT e S) anteriormente publicados, conclui-se que as fácies **marga laminada** e **marga finamente laminada**, englobadas no clássico termo de *black shale*, possuem um intervalo de COT geralmente acima dos 5%, valores de S entre os 1,17 e os 2,55% e percentagens de CaCO₃ entre os 23 e os 65%. Mostram ainda, enriquecimentos moderados de Cu, Cr, U, V e Zn. Em relação à fácies **calcário laminado**, por possuir conteúdo em carbonato superior a 65% não podem ser considerados “shales” e, como tal, não se inserem no grupo dos *black shales*. Esta fácies mostra que os níveis ricos em matéria orgânica não se cingem a níveis margosos/argiliticos, mostrando a potencialidade dos calcários enquanto rocha geradora. Em relação à fácies **marga pouco laminada**, poucas elações podem ser feitas. Por não ter sido o alvo direto do estudo (visto terem sido selecionadas níveis potencialmente mais ricos em matéria orgânica), a sua amostragem é reduzida e os resultados obtidos possivelmente pouco representativos desta fácies.

Através dos dados de geoquímica de elementos maiores procedeu-se à classificação das amostras com base em Petijohn (1949) e Leighton & Pendexter (1962) e no esquema de classificação Sandclass de Herron (1988). Dos 49 níveis em estudo 11,8% foram classificados como calcários, 35,3% como calcários margosos, 17,6% como margas calcárias, 27,5% como margas/argilitos e 7,8% como vaques. Verificaram-se ainda boas correlações entre o RI e o CaCO₃ e entre a análise faciológica e a geoquímica de elementos.

Mostraram-se relações entre vários elementos maiores, nomeadamente SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e K₂O, evidenciando a constituição e estabilidade da fase terrígena nas amostras. Esta estabilidade é também comprovada pelos rácios K/Al, Si/Al, K/Ti e Ti/Al. Alguns destes rácios são utilizados frequentemente na literatura para inferir, por exemplo, a granularidade das partículas. Verificou-se neste trabalho que a sua utilização pode trazer interpretações erróneas, devendo a sua utilização ser cuidadosa.

Foi mostrada a importância da diagênese diferencial na formação dos níveis ricos em matéria orgânica da Fm. de Água de Madeiros, discutindo-se a presença de aragonite nos sedimentos percursos das margas e dos calcários. Foi também tentado demonstrar a possível influência da matéria orgânica como o mecanismo controlador da diagênese diferencial.

As populações de pirite framboidal na Fm. de Água de Madeiros indicam uma deposição em ambiente anóxico, com os bigodes superiores dos diagramas de caixa entre os 4 e os 6 μm , e disóxico, com os bigodes superiores entre os 6 e os 10 μm . Os framboides depositados em coluna de água disóxica têm uma origem diagenética, corroborada pela presença de pirite euédrica e anédrica (raras) e pela presença de framboides compactos, framboides com crescimentos secundários e agregados de framboides. Considera-se ainda ter ocorrido pontualmente episódios euxínicos, representados pelos bigodes superiores com valores inferiores a 5 μm . A presença de fósseis bentônicos nas amostras em estudo comprova a impossibilidade da existência de uma coluna de água permanentemente euxínica. Ainda em relação às pirites framboidais, foi possível observar a necessidade de precauções na sua interpretação tendo sido levantado o problema da distorção dos resultados em análises de lâmina delgada e a baixa representatividade da população em lâminas de esfreganço.

A interpretação dos elementos menores suportou as relações retiradas da análise das pirites framboidais. Os elementos traço Cu, Cr, U, V e Zn apresentaram FE's moderados, indicando a existências de condições redutoras. A análise por FRX não permitiu a análise do Mo, que seria uma mais-valia para a interpretação das condições redox. Observaram-se também em relação à obtenção do U diferenças de cerca de 6ppm entre a técnica de FRX e a técnica de espectrometria utilizada por Correia (2011). Apesar de a diferença em termos unitários ser considerada baixa, a mesma reflete-se numa diferença considerável em termos dos FE.

Por fim, mostrou-se que o rácio V/Cr, à semelhança de outros rácios anteriormente referidos, pode levar a interpretações erróneas. A elevada correlação entre o Cr e o Al_2O_3 nos níveis em estudo mostra uma origem não autigénica deste elemento traço, evidenciando as fragilidades deste rácio na avaliação do estado redox da sucessão em estudo.

Novos trabalhos no âmbito da geoquímica inorgânica poderão futuramente ser elaborados para uma melhor compreensão desta sucessão. Um estudo da geoquímica de elementos a níveis não ricos em matéria orgânica poderá ajudar a descobrir diferenças geoquímicas entre estes níveis e os ricos em matéria orgânica, permitindo compreender melhor se existe, por exemplo mudanças no aporte terrígeno. A obtenção

de dados de Mo nos níveis em estudo seria também relevante, uma vez que permitirá uma análise mais precisa do estado redox através dos elementos traço.

VI. Bibliografia

- Algeo, T. J., & Lyons, T. W., 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21(1), 23p. <http://doi.org/10.1029/2004PA001112>
- Algeo, T. J., & Maynard, J. B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206(3-4), 289–318. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Algeo, T. J., & Tribouillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology* 268(3-4), 211–225. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.001>
- 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 Petroleum Geology* 19, 727–754.
- Alves, T. M., Manuppella, G., Gawthorpe, R. L., Hunt, D. H. e 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, 273-303.
- Arthur, M. A. & Sageman, B. B., 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* 22, 499-551.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H. & Manupella, G., 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal, Inst. Geol. e Mineiro, Lisboa*, 43p.
- 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). *Comunicações Geológicas* 101, Especial I, 383-386.
- Azerêdo, A. C., Silva, R. L., Duarte, L. V., & Cabral, M. C., 2010. Subtidal stromatolites from the Sinemurian of the Lusitanian Basin (Portugal). *Facies* 56, 211-230.
- 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), 1339-1370, Oxford.
- Berner, R. A., 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochemica Acta* 47, 855-862.

- Boggs, S., 2009. Petrology of sedimentary rocks, 2nd edition. Cambridge University press 600p.
- Böhm, F., Westphal, H., & Bornholdt, S., 2003. Required but disguised: environmental signals in limestone-marl alternations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 189, 161-178.
- Bond, D. P. G. & Wignall, P. B., 2010. Pyrite framboid study of marine Permian-Triassic boundary sections: A complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. *Bulletin of the Geological Society of America* 122(7-8), 1265–1279. <http://doi.org/10.1130/B30042.1>
- 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, 320–339. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.05.023>
- Brumsack, H. J., 1989. Geochemistry of Recent TOC-rich sediment from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau* 78(3), 851–882.
- Calvert, S. E., Bustin, R. M. & Pedersen, T. F. 1992. Lack of evidence for enhanced preservation of sedimentary organic matter in the oxygen minimum of the Gulf of California. *Geology* 20, 757-760.
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F., 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology* 113(1-2), 67–88. [http://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](http://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T)
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F., 2007. Elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. In: Hillaire-Marcel, C. & Vernal, A.D. (Eds), *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*, Elsevier 1, 567-644. [http://doi.org/10.1016/S1572-5480\(07\)01019-6](http://doi.org/10.1016/S1572-5480(07)01019-6)
- Caníço, A., Duarte, L. V., Silva, R. L., Rocha, F. & Mendonça Filho, J. G., 2015. Minerals and clay minerals assemblages in organic-rich facies: the case study of the Sinemurian-Pliensbachian carbonate deposits of the western Lusitanian Basin (Portugal). *Geophysical Research Abstracts* Vol. 17, EGU2015-4807.
- CCWJ. (Março de 2015). Microscopy. Obtido de Canadian Centre for welding + Joining: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>

- Choffat, P., 1880. Étude stratigraphique et paléontologique des terrains jurassiques du Portugal. Première livraison - Le Lias et le Dogger au Nord du Tage. Mem. Sec. Trab. Géol. Portugal 22, 72p.
- Choffat, P., 1887. Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado. Com. Trab. Geol. Portugal 1 (2), 222-312, Lisboa.
- Comas-Rengifo, M. J., Duarte, L. V., Goy, A., Paredes, R. & Silva, R. L., 2013. El Sinemuriense Superior (cronozonas Oxynotum y Raricostatum) en la región de S. Pedro de Moel (Cuenca Lusitánica, Portugal), 15–19. 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.
- Correia, G., 2011. Aplicações da Espectrometria de Raios Gama no Estudo de Séries Carbonatadas. O caso do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica. Tese de Mestrado em Geociências (especialidade em Geologia do Petróleo) não publicada, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Coimbra, 97p.
- Correia, G., Duarte, L. V., Pereira, A. & Silva, R. L., 2012. Outcrop Gamma-Ray Spectrometry: Applications to the Sinemurian-Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal). Journal of Iberian Geology 38, 373-388.
- Correia, G., Duarte, L. V., Pereira, A. C., Silva, R. L. & Mendonça Filho, J. G., 2013. Utilização da espectrometria de raios gama na caracterização das fácies ricas em matéria orgânica do Sinemuriano-Pliensbaquiano da Bacia Lusitânica. 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, 77-82.
- DEGEO UFOP (Março de 2015). Microscópio Eletrônico de Varredura. Obtido de Departamento de Geologia Universidade Federal de Ouro Preto: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.html>.
- Duarte, L. V., Comas-Rengifo, M. J., Silva, R. L., Paredes, R. & Goy, A. 2014a. Carbon isotope stratigraphy and ammonite biostratigraphy across the Sinemurian–Pliensbachian boundary in the western Iberian margin. Bulletin of Geosciences 89(4), 719–736.
- Duarte, L. V., Rodrigues, R., Oliveira, L. C. & Silva, F., 2005. Avaliação preliminar das variações do carbono orgânico total nos sedimentos margosos do Jurássico inferior da Bacia

Lusitânica (Portugal). XIV Semana de Geoquímica/VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. Actas Volume 1, 39-43.

Duarte, L. V., Silva, R. L., Azerêdo, A. C., Paredes, R. & Rita, P., 2014b. A Formação de Coimbra na região de S. Pedro de Moel (Oeste de Portugal). Caracterização litológica, definição litostratigráfica e interpretação sequencial. *Comunicações Geológicas* 101, Especial I, 421-425.

Duarte, L. V., Silva, R. L., Duarte, C. B., Azerêdo, A. C. & Comas-Rengifo, M. J., 2008. Litoestratigrafia do Jurássico Inferior da região de S. Pedro de Moel (Bacia Lusitânica). In: Callapez, P.M., Rocha, R.B., Marques, J. F., Cunha, L.S. & Dinis, P.M. (Eds): *A Terra, Conflitos e Ordem. Homenagem ao Professor Ferreira Soares*. Museu e Laboratório de Mineralogia e Geologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 175-185.

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, 105-126.

Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G, Poças Ribeiro, N. & Ferreira, R., 2011. Chapter 8: Case Studies (Dispersed Organic Matter). *Lusitanian Basin: Geological setting, stratigraphy and organic matter record in the Lower Jurassic hemipelagic deposits of the Lusitanian Basin*. Em: *ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter*, 107 - 118.

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", *Comunicações Geológicas* 100, Especial 1, 7-13.

Duarte, L. V., Silva, R. L., Oliveira, L. C. V., Comas-Rengifo, M. J. & Silva, F., 2010. Organic-rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total Organic Carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. *Geologica Acta* 8, 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, 135-154.
- Einsele G. & Seilacher A., 1982. *Cyclic and event stratification*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 536 p.
- Fu, X., Tan, F., Feng, X., Wang, D., Chen, W., Song, C., & Zeng, S., 2014. Early Jurassic anoxic conditions and organic accumulation in the eastern Tethys. *International Geology Review* 56(12), 1450-1465. <http://doi.org/10.1080/00206814.2014.945103>
- Goodge, J. (Março de 2015). Electron probe micro-analyzer (EPMA). Obtido de *Geochemical Instrumentation and Analysis*: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/EPMA.html
- Herron, M. M., 1988. Geochemical Classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology* 58 (5), 820-829.
- Hiscott, R. N., Wilson, R. C. L., Gradstein, F.M., Pujalte, V., Garcia-Mondejar, J., Boudreau, R. & Wishart, H.A., 1990. Comparative Stratigraphy and subsidence history of Mesozoic rift basins of north Atlantic. *AAPG Bull.* 74, 60-76
- Jones, B. & Manning, D. A. C., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology* 111(1-4), 111–129. [http://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90085-X](http://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X)
- Katz, B. J., 1995. The Schistes Carton - the Lower Toarcian of the Paris Basin. *Petroleum Source Rocks*, 51-65.
- Kemp, D. B., & Izumi, K., 2014. Multiproxy geochemical analysis of a Panthalassic margin record of the early Toarcian oceanic anoxic event (Toyora area, Japan). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 414, 332–341. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.09.019>
- 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 J. 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 no contexto da Ibéria*. Volume II, 195-350. Escolar Editora, Lisboa.

- Leighton, M. W. & Pendexter, C., 1962. Carbonate rock types. In Ham, W. (eds.) Classification of carbonate rocks - a symposium. American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, 33-61.
- Louis, M., 1966. Etudes geochemiques sur les schistes cartons du Toarcien du basin de Paris. In: Hobson, G.D., Louis, M.C. (eds) Advances in Organic Geochemistry 1964, Pergamon Press, 85-94.
- Lyons, T. W., Werne, J. P., Hollander, D. J., & Murray, R. W., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology* 195(1-4), 131–157. [http://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00392-3](http://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00392-3)
- 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(4), 1–22. <http://doi.org/10.1029/2008PA001607>
- McSwiggen & Associates. (Abril de 2015). FAQs Electron Microprobe and Electron Microscopy Fundamentals. Obtido de McSwiggen & Associates: <http://mcswiggen.com/FAQs.htm>
- Meyers, P. A. & Mitterer, R. M., 1986. Deep ocean black shales: Organic geochemistry and paleoceanographic setting. *Marine Geology* 70, 1-8.
- Munnecke A., & Samtleben C., 1996. The formation of micritic limestones and the development of limestone-marl alternations in the Silurian of Gotland, Sweden. *Facies* 34, 159-176.
- Munnecke, A., & Westphal, H., 2004. Shallow-water aragonite recorded in bundles of limestone-marl alternations - The Upper Jurassic of SW Germany. *Sedimentary Geology* 164(3-4), 191-202. <http://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2003.10.002>
- Munnecke, A., & Westphal, H., 2005. Variations in primary aragonite, calcite, and clay in fine-grained calcareous rhythmites of Cambrian to Jurassic age - An environmental archive? *Facies* 51(1-4), 592–607. <http://doi.org/10.1007/s10347-005-0053-x>
- Munnecke, A., & Westphal, H. (Maio de 2015). Calcareous Rhythmites / Limestone-marl alternations. Obtido de Friedrich-Alexander Universität: <http://www.gzn.uni-erlangen.de/en/palaeontology/staff/academic-staff/munnecke/research/carbonate-sedimentology/limestone-marl-alternations/>

- Munnecke, A., Westphal, H., Elrick, M., & Reijmer, J. J. G., 2001. The mineralogical composition of precursor sediments of calcareous rhythmites: A new approach. *International Journal of Earth Sciences* 90(4), 795–812. <http://doi.org/10.1007/s005310000137>
- Munnecke, A., Westphal, H., Reijmer, J. J. G., & Samtleben, C., 1997. Microspar development during early marine burial diagenesis: a comparison of Pliocene carbonates from the Bahamas with Silurian limestones from Gotland (Sweden). *Sedimentology* 44(6), 977–990.
- Munsell Color. (2009). geological ROCK-COLOR CHART, 1–12. Obtido de <http://munsellstore.com/files/CIPA00011\599.pdf>
- Natural Resources Canada, 2013. Operator of Portable X-Ray Fluorescence Analyzers (XRF): Certification Information and Examination Preparation Booklet Version 4. Government of Canada.
- Palain, C., 1976. Une série détritique terrigène. Les “Grés de Silves”: Trias et Lias inférieur du Portugal. *Memórias, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa*, 25 (nova série), 377p.
- Paredes, R., Comas-Rengifo, M. J. & Duarte, L. V., 2013b. Moluscos bivalves da Formação de Água de Madeiros (Sinemuriano Superior) da Bacia Lusitânica (Portugal), 21-27. 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.
- Paredes, R., Comas-Rengifo, M. J., Duarte, L. V. & Goy, A., 2013a. Braquiópodes do Sinemuriano superior da região de S. Pedro de Moel e de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal), 29–35. 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.
- Pettijohn, F. J., 1949. *Sedimentary Rocks*, Harper and Bros. Nova Iorque.
- 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, 37–52.
- Ramalho, M. M., 2003. *Léxico de Termos Sedimentológicos: Inglês-Português*, Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa. 116p.

- Rasmussen, E. S., Lomholt, S., Andersen, C. & Vejrbæk, O. V., 1998. Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, Elsevier 300, 199-225, Amsterdam.
- Reed, S.J.B., 2005. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in Geology*. 2nd ed. Cambridge University Press. doi: <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511610561>
- Rey, J., Dinis J., Callapez P. & Cunha P. P., 2006. Da rotura continental à margem passiva. Composição e evolução de Cretácico de Portugal. *Cadernos de Geologia de Portugal 2*, Instituto Geológico Mineiro, 75p., Lisboa.
- 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*. Serv. Geol. Portugal, 114 p., Lisboa.
- 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 nº JOU-CT94-0348, ICTE/GG/GeoFCUL; 126 p., Lisboa.
- Rocha, R. B. & Soares, A. F., 1984. Algumas reflexões sobre a sedimentação jurássica na orla Meso-Cenozóica ocidental de Portugal. *Mem. Notícias* 97, 133-142, Coimbra.
- Rocha, R. B., Marques, J. F. & Soares, A. F., 1989. Les unités lithostratigraphiques du Bassin Lusitanien au Nord de l'accident de Nazaré (Trias-Aalénien). *Cahiers Univ. Cath. Lyon, Sér. Sciences* 4, 121-125.
- Scott, C. & Lyons, T. W., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology* 324-325, 19–27. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- 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, 24–34. <http://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.05.002>
- Silva, R. L., Duarte, L. V. & Comas-Rengifo, M. J., 2015. Facies and Carbon Isotope Chemostratigraphy of Lower Jurassic Carbonate Deposits, Lusitanian Basin (Portugal): Implications and Limitations to the Application in Sequence Stratigraphic Studies. In *Chemostratigraphy*, 341-371. ISBN: 9780124199682. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-419968-2.00013-3

- 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 (Early Jurassic, ~187 Ma): insights from the organic-rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). *Chem. Geol.* 283, 177–184.
- Silva, R. L., Duarte, L. V. & Oliveira, L. C. V., 2009. Classificação composicional de rochas sedimentares com base em indicadores geoquímicos: o caso do Pliensbaquiano superior-Toarciano inferior de Peniche (Portugal). VII Congreso Ibérico X Congreso Nacional de Geoquímica. Biblioteca Electrónica de la Excma. Diputación Provincial de Soria 17, Soria, 118–127.
- Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G., Azerêdo, A. C., Duarte, L.V., 2013. Palinofácies e caracterização de matéria orgânica da Formação de Cabaços (Bacia Lusitânica): contributos para a discriminação das dinâmicas paleobiológicas e paleoambientais em meios carbonatados predominantemente não-marinhos. *Comunicações Geológicas* 100, 113 - 118.
- Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G., Azerêdo, A. C. & Duarte, L. V., 2014. Palynofacies and TOC analysis of marine and non-marine sediments across the Middle–Upper Jurassic boundary in the central-northern Lusitanian Basin (Portugal), *Facies* 60, 225 - 276. doi: 10.1007/s10347-013-0369-x
- Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G., 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)? *Bull. Geosci.* 87, 373-382.
- Soares A. F. & Duarte, L. V., 1997. Tectonics and eustatic signatures in the Lower and Middle Jurassic of the Lusitanian Basin. *Comunicaciones IV Congreso de Jurássico de España, Alcañiz*, 111-114.
- Soares, A. F., Kullberg, J. C., Marques, J. F., Rocha, R. B., & Callapez, P. M., 2012. Tectono-sedimentary model for the evolution of the Silves Group (Triassic, Lusitanian basin, Portugal). *Bulletin de la Societe Geologique de France* 183(3), 203–216. <http://doi.org/10.2113/gssgfbull.183.3.203>
- Soares, A. F., Rocha, R. B., Elmi, S., Henriques, M. H., Mouterde, R., Almeras, Y., Ruget, C., Marques, J., Duarte, L. V., Carapito, C. & Kullberg, J. C., 1993. Le sous-bassin nord-lusitanien (Portugal) du Trias au Jurassique moyen: histoire d'un "Rift avorté". *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris* 317, 1659-1666

- Taylor, K. G. & MacQuaker, J. H. S., 2000. Early diagenetic pyrite morphology in a mudstone-dominated succession: The Lower Jurassic Cleveland Ironstone Formation, eastern England. *Sedimentary Geology* 131(1-2), 77–86. [http://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00002-6](http://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00002-6)
- Taylor S. R. & McLennan S. M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Oxford, 312 p.
- Tourtelot, H. A., 1960. Origin and use of the word “shale”. *Am. J. Sci.* 258-A, 335–343.
- Tourtelot, H. A., 1979. Black shale: its deposition and diagenesis. *Clays and Clay Minerals* 27(5), 313-321. <http://doi.org/10.1346/CCMN.1979.0270501>
- Trabucho-Alexandre, J., 2014. More gaps than shale: erosion of mud and its effect on preserved geochemical and palaeobiological signals. *Geological Society, London, Special Publications* 404(1), 251–270. <http://doi.org/10.1144/SP404.10>
- Trabucho-Alexandre, J., Dirx, R., Veld, H., Klaver, G. & Boer, P. L., 2012b. Toarcian Black Shales in the Dutch Central Graben: Record of energetic, variable depositional Conditions During an Oceanic Anoxic Event. *Journal of Sedimentary Research* 82, 104-120.
- Trabucho-Alexandre, J., Hay, W. W., & Boer, P. L., 2012a. Phanerozoic environments of black shale deposition and the Wilson Cycle. *Solid Earth* 3(1), 29–42.
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Baudin, F., & Riboulleau, A., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology* 324-325, 46–58. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.009>
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., & Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232(1-2), 12–32. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Tyson, R. V., 1987. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. Em Brooks, J.R.V. & Fleet, A.J. (eds). *Marine Petroleum Source Rocks*, Geological Society of London, special publication 26, 47-67.
- Tyson, R. V., & Pearson, T. H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society, London, Special Publications* 58(1), 1–24. <http://doi.org/10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01>

- Wedepohl, K. H., 1971. Environmental Influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (eds). *Physics and Chemistry of the Earth*, Oxford (Pergamon), 305-333. [http://doi.org/10.1016/0079-1946\(71\)90020-6](http://doi.org/10.1016/0079-1946(71)90020-6)
- Wei, H., Algeo, T. J., Yu, H., Wang, J., Guo, C., & Shi, G., 2015. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data. *Sedimentary Geology* 319, 78–97. <http://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.11.008>
- Wei, H., Chen, D., Wang, J., Yu, H., & Tucker, M. E., 2012. Organic accumulation in the lower Chihhsia Formation (Middle Permian) of South China: Constraints from pyrite morphology and multiple geochemical proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 73–86. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.07.005>
- Wignall, P. B., & Newton, R., 1998. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks: *American Journal of Science* 298, 537–552.
- Wignall, P. B., & Newton, R., 2001. Black shales on the basin margin: A model based on examples from the Upper Jurassic of the Boulonnais, Northern France. *Sedimentary Geology* 144(3-4), 335–356. [http://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00125-7](http://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00125-7).
- Wignall, P. B., 1994. *Black shales*, Oxford University Press 127p.
- Wilkin, R. T., Arthur, M., & Dean, W., 1997. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth and Planetary Science Letters* 148(3-4), 517–525. [http://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00053-8](http://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00053-8)
- Wilkin, R. T. & Barnes, H. L., 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(2), 323–339. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00320-1](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00320-1)
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., & Brantley, S. L., 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(20), 3897–3912. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](http://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8)
- Wilson, R. C., 1988. Mesozoic development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Rev. Soc. Geol. España* 1, 393 - 407.
- Zbyszewski, G., 1959. Étude structurale de la vallée typhonique de Caldas da Rainha (Portugal). *Mem. Serv. Geol. Portugal* 3, 184 p., Lisboa.

VII. Anexos

Tabela 1 – Teores dos elementos maiores Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Ti e P das amostras em estudo. Valores representados em µg/g.

Amostra	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	Ti	P
OU 23 b	99315,5	25848,5	20673,8	-	6461,4	174858,2	20962,7	2320,4	-
OU 23 b	100974,4	25410,3	20850,5	-	-	176543,9	20894,5	2382,2	-
OU 34 T	49827,4	14474,2	9667,4	119,4	-	331235,9	11533,2	1216,5	-
OU 44	24118,4	7681,4	4797,4	114,8	-	409618,3	5667,6	865,4	-
OU 51bb	134034,7	36909,0	39312,9	-	-	94689,2	26707,5	3365,3	-
OU 51 b	108395,2	30915,9	33315,4	-	5055,6	146580,5	22954,9	2746,9	-
OU 55	52871,5	17458,4	11467,2	134,0	-	335102,4	11160,2	1428,9	-
OU 60	13682,5	4531,7	3894,5	171,1	-	437735,8	2529,7	851,7	-
OU 61b (rocha)	107572,8	26257,4	23268,8	210,3	7491,0	137364,0	21018,0	2474,2	-
OU 61 b	98006,9	25735,2	28936,7	115,1	-	158474,1	19348,0	2413,1	-
OU 63	99303,4	27046,8	25598,9	347,9	6377,5	194401,8	18718,9	2489,2	-
OU 66 b	41765,5	11658,3	14802,5	94,1	-	266297,7	9598,7	1193,5	-
OU 74	59184,1	14662,3	25930,5	-	-	201702,8	12732,0	1518,1	-
OU 78m (rocha)	59230,6	12796,2	23417,0	182,2	-	154717,8	11823,7	1449,3	-
OU 78m	73170,3	19553,4	27032,5	-	-	156488,4	15410,5	1704,1	-
OU 80 (rocha)	80748,3	23563,6	18671,5	202,9	-	207286,8	16003,0	2000,0	-
OU 80	65314,0	18899,5	21344,6	145,0	8152,3	242044,4	14272,2	1660,9	-
OU 80	66589,0	19822,3	21434,2	179,0	7302,4	242924,4	14390,2	1619,1	-
OU 80 b	64367,0	18217,6	19164,4	193,8	-	272132,1	13035,8	1610,0	-
OU 82	112586,9	30734,2	32405,0	-	7111,6	115876,5	23745,8	2600,2	-
OU 83 t	90447,8	25351,9	25987,2	224,0	11671,8	145612,5	20880,4	1879,2	-
OU 91	112106,9	31721,4	34799,8	162,9	7554,0	118771,9	24457,5	2339,0	-
OU 91 meio	99501,0	28790,9	31046,2	189,4	6706,9	168366,1	21104,4	2032,0	-
OU 97	81466,4	22556,4	25572,0	143,9	-	212246,7	17720,7	1729,9	-
OU 101 (rocha)	44239,6	9345,5	24629,6	-	-	157662,1	10538,1	1199,4	491,3
OU 101	63718,7	16373,4	26592,5	-	5672,0	174000,2	13258,9	1536,5	922,3
OU 105 (rocha)	58006,5	16259,8	14694,6	166,8	-	213206,8	13454,3	1382,8	-
OU 105	66562,9	18631,1	19775,2	83,8	-	242584,2	15019,2	1510,2	-
OU 161 (rocha)	32077,3	7519,5	16535,9	127,4	-	274271,6	6669,9	1004,9	-
OU 161a	27031,1	7142,9	15014,4	-	-	292478,0	5593,6	796,8	807,8
OU 161b	16720,7	4776,4	6359,1	127,8	-	398131,6	3312,7	661,5	-
OU 169	58638,9	18975,7	12743,5	151,1	-	326085,8	12191,0	1297,9	-
OU 169	58951,2	19308,8	12776,1	121,6	8845,8	326514,5	12063,9	1296,3	-
OU 172 b	20924,4	6343,8	11803,1	-	-	367871,4	3977,7	801,0	-
OU 175 b	12920,3	4379,5	12114,4	89,5	-	390714,5	2578,2	608,7	-
OU 177	64731,3	19432,3	12552,7	118,4	-	308136,7	13457,2	1377,8	-
OU 193	105962,1	32338,9	26674,4	-	4924,4	177708,7	22202,2	2063,6	-
OU 200 b	46010,7	14881,1	11849,2	180,5	9273,9	344266,7	9815,3	1120,3	-
OU 210 bbt	47549,3	23805,9	14224,0	177,7	-	236083,0	8565,1	997,1	-
OU 214 b	66487,8	20078,5	13638,3	-	-	304001,7	12749,2	1546,1	-
OU 214 C	68551,6	18970,9	16669,3	-	-	289765,3	13009,8	1557,5	-
OU 215 A	102835,5	26076,0	29990,3	-	4598,3	170452,1	21629,9	2383,7	-
OU 219	28269,9	10423,5	8529,7	168,3	-	386260,9	6556,0	879,1	-
OU 219	28507,9	9340,6	8440,6	120,1	-	387320,8	6485,5	832,9	-
OU 221a (rocha)	62918,0	17317,0	17275,0	133,2	-	280454,1	13436,1	1422,4	-
OU 221 a	74097,9	23178,2	17330,7	114,7	-	269321,8	15007,9	1594,7	-
OU 222	40851,5	12360,3	11740,1	149,2	-	354632,8	8531,6	1114,1	-
GP0-0.1	106126,6	29579,1	24745,1	-	-	179121,9	21461,2	2164,7	-
OU 224 B (rocha)	113313,9	34432,7	29339,6	235,9	-	154476,2	22890,1	2376,3	-
OU 224 B	83927,6	28145,5	24870,6	86,2	-	232269,8	17331,1	1780,0	-
OU 225b	76128,3	23266,5	19285,5	-	5907,1	241562,8	15521,5	1661,4	-
OU 225D	87800,7	25100,4	29506,7	-	5097,4	188119,6	17126,1	2075,8	-
OU 229t	52030,7	17393,5	12646,5	-	9743,9	333284,0	10448,2	1437,7	-
OU 238	36082,6	10666,1	18239,7	120,5	-	327699,8	6994,9	1102,5	-
GP 14	50155,8	12671,5	20163,8	-	-	284043,9	10051,8	1069,8	-
GP 21b	29610,9	9303,8	14741,6	-	-	312081,3	5858,1	626,9	-
OU 245 b	32038,3	8449,6	14914,1	-	-	322482,1	6494,8	997,3	-
GP 26 (rocha)	80076,6	22460,4	18820,3	132,7	-	221069,6	14614,4	1694,3	-
GP 26	87677,6	26459,5	16140,5	-	6134,5	236723,6	16712,7	1759,7	-
GP 33b (rocha)	110710,4	30468,6	31606,6	-	-	134312,1	19884,9	2522,0	-
GP 33b	123043,2	35146,0	29471,3	-	-	169832,7	24168,7	3085,9	-
GP 43m	49175,0	15224,9	10425,4	-	-	345262,8	10247,1	1024,8	-
GP 48	81260,7	22042,9	16845,9	-	-	221811,9	16212,5	1875,2	-
GP 53	40344,9	10814,7	10016,8	-	-	328324,8	7697,3	978,3	-
GP 53	40244,8	10958,6	10101,3	-	-	329930,0	7764,7	1021,5	-
GP 56 m1	118001,8	38975,0	53895,2	-	7164,0	158610,0	23252,9	2537,9	-
GP 56 m2	105962,1	33082,3	36580,1	-	-	183870,0	20529,7	2352,0	-
GP 96	175912,3	50306,6	36304,7	-	7476,5	57395,7	30436,0	4508,0	-
GP 100	126753,6	37226,3	23022,8	-	6446,4	180234,3	23394,1	2730,1	-

Tabela 2 - Teores dos elementos traço Cr, Zn, Cu, V e U das amostras em estudo. Valores representados em µg/g.

Amostra	Cr	Zn	Cu	V	U
OU 23 b	122,9	28,3	29,0	103,8	1,3
OU 23 b	113,0	23,3	20,0	89,9	1,3
OU 34 T	76,1	-	18,3	-	1,0
OU 44	68,0	-	-	-	0,9
OU 51bb	192,5	26,7	95,0	220,1	1,4
OU 51 b	162,9	23,8	63,9	227,6	1,4
OU 55	87,5	-	-	-	1,0
OU 60	68,6	21,9	-	-	0,8
OU 61b (rocha)	121,4	8,2	33,9	172,8	1,1
OU 61 b	139,9	15,8	54,3	178,9	1,4
OU 63	121,4	12,2	46,6	162,8	1,2
OU 66 b	100,8	0,0	44,8	95,5	1,2
OU 74	112,8	13,0	64,9	133,8	1,4
OU 78m (rocha)	118,4	67,0	74,6	196,5	1,7
OU 78m	119,5	215,7	91,6	243,1	1,6
OU 80 (rocha)	114,0	-	82,1	126,2	1,2
OU 80	126,7	13,1	62,8	101,3	1,2
OU 80	133,7	10,0	54,5	115,1	1,2
OU 80 b	108,7	-	40,8	67,8	1,1
OU 82	150,4	11,8	77,6	215,8	1,4
OU 83 t	127,5	-	50,4	160,8	1,5
OU 91	140,8	14,2	77,4	166,8	1,5
OU 91 meio	120,9	12,3	65,3	136,0	1,4
OU 97	123,3	16,0	48,4	129,6	1,3
OU 101 (rocha)	92,0	10,9	67,0	113,7	1,4
OU 101	117,1	8,6	80,5	133,6	1,5
OU 105 (rocha)	82,4	13,2	62,1	75,8	1,3
OU 105	97,3	12,0	55,2	100,6	1,3
OU 161 (rocha)	96,9	15,4	52,0	98,4	1,5
OU 161a	77,8	35,0	25,8	77,2	1,7
OU 161b	63,1	19,7	16,0	50,8	1,3
OU 169	95,6	-	40,4	70,1	1,0
OU 169	92,7	9,8	42,0	55,0	1,0
OU 172 b	67,7	76,0	36,5	37,3	1,1
OU 175 b	59,2	36,5	42,9	-	1,2
OU 177	106,0	39,7	32,6	153,6	1,2
OU 193	150,9	34,4	54,6	147,8	1,3
OU 200 b	92,2	12,2	23,5	113,3	1,1
OU 210 bbt	156,4	-	62,8	54,9	0,5
OU 214 b	94,0	19,7	34,1	69,6	1,2
OU 214 C	121,0	21,4	43,6	93,3	1,2
OU 215 A	150,8	17,5	65,0	186,8	1,4
OU 219	66,2	14,7	-	51,0	1,0
OU 219	58,2	14,0	-	44,1	1,0
OU 221a (rocha)	124,8	258,0	62,7	163,0	1,1
OU 221 a	120,6	173,9	62,5	181,7	1,1
OU 222	105,7	93,8	22,9	122,0	1,0
GP0-0.1	177,0	520,4	82,4	183,5	1,2
OU 224 B (rocha)	169,1	864,9	61,5	348,6	1,3
OU 224 B	137,9	244,2	37,3	275,9	1,2
OU 225b	138,3	249,1	69,1	208,1	1,3
OU 225D	146,0	539,8	76,7	298,9	1,4
OU 229t	110,2	41,0	31,7	62,7	1,2
OU 238	91,7	70,9	43,1	133,2	1,3
GP 14	103,1	360,8	84,4	234,5	1,3
GP 21b	63,0	137,5	45,1	116,8	1,3
OU 245 b	77,7	39,6	38,7	84,1	1,3
GP 26 (rocha)	132,2	488,2	78,4	295,1	-
GP 26	125,7	677,7	70,1	329,1	1,3
GP 33b (rocha)	140,9	3594,0	73,7	391,8	1,3
GP 33b	185,6	114,5	43,9	282,7	1,3
GP 43m	81,2	-	17,0	148,4	1,1
GP 48	142,4	452,3	126,6	398,8	1,4
GP 53	83,5	109,0	48,6	157,8	1,1
GP 53	75,8	110,2	48,9	158,7	1,2
GP 56 m1	226,6	1778,9	84,4	533,9	1,3
GP 56 m2	193,3	769,7	72,7	474,7	1,4
GP 96	197,4	38,1	59,4	239,9	1,4
GP 100	160,1	25,2	32,7	154,5	1,3