



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

**Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento
Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias
Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)**

Bruno Rodrigues Teixeira

Mestrado em Geociências – Área de Especialização em Geologia do Petróleo

Orientadores científicos:

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

Prof. Doutor João Graciano Mendonça Filho, Instituto de Geociências, Centro Ciências
Matemáticas e da Natureza da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Junho, 2015

*Dedico este trabalho à
minha Mãe, Pai e Irmã.*

* Por opção do autor, esta dissertação foi escrita de acordo com as regras anteriores ao novo acordo ortográfico.

Índice Geral

Resumo	VII
Abstract	VIII
Agradecimentos	IX
Índice de Figuras	XIII
Índice de Tabelas	XVIII
Lista de Abreviaturas	XIX
I. Introdução Geral	1
I.1. Objectivos	2
I.2. Enquadramento Geológico	2
I.2.1. Bacia Lusitânica	4
I.2.1.1. Jurássico Inferior	7
I.2.1.1.1. Toarciano	8
I.2.2. Bacia das Astúrias	10
I.2.2.1. Jurássico Inferior	12
I.2.2.1.1. Toarciano	13
I.3. Eventos Oceânicos Anóxicos	14
I.3.1. Evento Oceânico Anóxico do Toarciano Inferior	15
II. Matéria Orgânica – Conceitos Gerais e Estado da Arte	17
II.1. Faciologia Orgânica	18
II.1.1. Geoquímica	18
II.1.1.1. Carbono orgânico total	18
II.1.1.2. Enxofre	19
II.1.1.3. Resíduo insolúvel	19
II.1.2. Palinofácies	19
II.1.2.1. Fitoclastos	20
II.1.2.2. Palinomorfos	22
II.1.2.3. Matéria orgânica amorfa	23
II.1.3. Biomarcadores	23
II.1.3.1. <i>n</i> - Alcanos	24
II.1.3.1.1. Alcanos isoprenóides acíclicos	25
• Alcanos isoprenóides de cadeia curta	26
• Alcanos isoprenóides de cadeia longa	26
II.1.3.1.2. Terpanos	27
II.1.3.1.2.1. Terpanos tricíclicos	27
II.1.3.1.2.2. Terpanos tetracíclicos	28

IV.1.4. Biomarcadores.....	58
IV.1.4.1. Cromatografia líquida	58
IV.1.4.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	59
IV.2. Perfil de Rodiles	62
IV.2.1. Caracterização Geral das Amostras.....	62
IV.2.2. Geoquímica	63
IV.2.3. Palinofácies	64
IV.2.3.1. Grupo fitoclasto	64
IV.2.3.2. Grupo matéria orgânica amorfa	65
IV.2.3.3. Grupo palinomorfo.....	65
IV.2.3.4. Distribuição dos componentes orgânicos particulados	66
IV.2.4. Biomarcadores.....	67
IV.2.4.1. Cromatografia líquida	68
IV.2.4.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	69
IV.3. Maturação Térmica	70
IV.3.1. Índice de Coloração de Esporos	70
IV.3.2. Poder Reflector da Vitrinite	70
V. Discussão	71
V.1. O Significado das Variações da Matéria Orgânica	72
V.1.1. Bacia Lusitânica.....	72
V.1.1.1. Geoquímica	72
V.1.1.2. Palinofácies	73
V.1.1.2.1. Matéria orgânica de origem continental <i>versus</i> marinha.....	73
V.1.1.2.2. O papel da matéria orgânica amorfa	76
V.1.1.3. Biomarcadores	76
V.1.1.3.1. Maturação da matéria orgânica.....	76
• Relação de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares	76
V.1.1.3.2. Proveniência da matéria orgânica	77
• Relações de <i>n</i> -alcanos.....	77
• Relações de tricíclicos	78
• Relação hopano/esterano	79
V.1.1.3.3. Indicadores químicos de ambiente deposicional e condições redox	79

• Relação pristano/fitano	79
• Índice de gamacerano.....	80
• Proporção relativa entre esteranos regulares em C27, C28 e C29	81
V.1.2. Bacia das Astúrias	81
V.1.2.1. Geoquímica	81
V.1.2.2. Palinofácies	82
V.1.2.2.1. O papel dos fitoclastos e da matéria orgânica amorfa.....	83
V.1.2.2.2. Palinomorfos	85
V.1.2.3. Biomarcadores	86
V.1.2.3.1. Maturação da matéria orgânica	86
• Relação de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares	87
• Relações de <i>n</i> -alcanos.....	88
V.1.2.3.2. Indicadores químicos de ambiente deposicional e condições redox	88
• Relação pristano/fitano	88
• Relação <i>n</i> -alcanos/isoprenóides	89
V.2. Interpretação Paleoambiental do Toarciano inferior na Bacia Lusitânica e na Bacia das Astúrias.....	90
V.2.1.Eventos Locais <i>versus</i> Globais	92
VI. Conclusões.....	98
VII. Bibliografia.....	102
Anexo I. Palinofácies (Percentuais e Estampas)	121
Anexo I.1. Percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados	122
Anexo I.2. Estampas	124
Estampa 1 (Bacia Lusitânica)	124
Estampa 2 (Bacia das Astúrias)	126
Estampa 3.....	128
Anexo II. Biomarcadores (Fragmentogramas de massas).....	130
Fragmentogramas de massas <i>m/z</i> 85 (<i>n</i> -alcanos).....	131
Fragmentogramas de massas <i>m/z</i> 191 (terpanos)	132
Fragmentogramas de massas <i>m/z</i> 217 (esteranos).....	133
Anexo II.1. Fragmentogramas de Massas (Bacia Lusitânica)	134
Anexo II.2. Fragmentogramas de Massas (Bacia das Astúrias).....	138

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da matéria orgânica (MO) registada nas sucessões margo-calcárias do Pliensbaquiano superior – Toarciano inferior (até à Zona Levisoni=Serpentinum) dos perfis de Alcabideque (Bacia Lusitânica (BL)) e de Rodiles (Bacia das Astúrias (BA)), na tentativa de correlacionar as condições paleoambientais ocorridas neste intervalo em cada um dos sectores da Península Ibérica, associadas com o Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior. Realiza-se um estudo pormenorizado de palinofácies e de geoquímica orgânica (carbono orgânico total (COT), enxofre e biomarcadores) de 33 amostras (14 na BL e 19 na BA).

A análise do COT mostra valores elevados no perfil da BA (máximo de 5,27%) ao contrário do que acontece no perfil da BL (máximo de 0,41%). A análise óptica comprova a presença de componentes orgânicos particulados, maioritariamente continentais (fitoclastos e palinomorfos continentais) em ambas as sucessões. A matéria orgânica amorfa é o grupo menos abundante atingindo elevados valores apenas na Zona Margaritatus e na passagem Tenuicostatum – Serpentinum no perfil de Rodiles e no topo da Zona Polymorphum no perfil de Alcabideque, dados que coincidem com os valores mais elevados de COT. Finalmente, os palinomorfos são maioritariamente compostos por esporomorfos, que na Zona Levisoni do perfil da BL se apresentam dispostos em tétrades e aglomerados. Salienta-se ainda a presença de elevadas percentagens de dinocistos nos topos das zonas Emaciatum e Polymorphum deste mesmo perfil.

Os biomarcadores comprovam a proveniência da MO e fornecem indicações paleoambientais que comprovam a palinofácies. No perfil de Rodiles, e através do diagrama Pr/ *n*-C17 e Fi/ *n*-C18, comprova-se que a quase totalidade das amostras se encontra na passagem do campo da MO terrestre para MO mista. Através da análise conjunta do IPC, do Pr/ *n*-C17, Fi/ *n*-C18 e Pr/Fi, confirma-se que na passagem Tenuicostatum – Serpentinum terão ocorrido condições disóxicas a anóxicas que permitiram a maior preservação da MO. No perfil da BL e através das razões entre os *n*-alcanos, terpanos e esteranos regulares confirma-se a proveniência continental da MO, especialmente na Zona Levisoni e salienta-se ainda a presença de um pico elevado no índice de gamacerano no topo da Zona Polymorphum, corroborando a elevada presença de palinomorfos marinhos (dinocistos), associados a um aumento da influência marinha.

Através dos resultados obtidos comprova-se uma diferenciação clara na MO registada no limite entre as zonas Polymorphum (=Tenuicostatum) e Levisoni (=Serpentinum) das duas bacias, evidenciando-se pela primeira vez para a BL uma alimentação sedimentar continental com proveniência da porção setentrional da bacia.

Palavras-chave: Matéria orgânica, palinofácies, biomarcadores, Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior, Bacia Lusitânica, Bacia das Astúrias.

Abstract

The following work presents the organic matter (OM) recorded in the marly-limestone successions from the upper Pliensbachian – lower Toarcian (Levisoni = Serpentinum zone), of the Alcabideque (Lusitanian Basin (LB)) and Rodiles (Asturian Basin (AB) sections), in the attempt to correlate the palaeoenvironmental conditions occurred in these sectors of Iberian Peninsula in this stratigraphic interval, related to the Early Toarcian Oceanic Anoxic Event. A detailed study of palynofacies and organic geochemistry (Total Organic Carbon (TOC), sulfur and biomarkers) has been performed in 33 samples (14 in the LB and 19 in the AB).

The TOC analysis shows high values in the AB section (maximum value of 5,27 wt.%) unlike what occurs in the LB section (maximum value of 0.41 wt.%). The optical analysis prove the presence of particulate organic components, mostly of continental origin (phytoclads and continental palynomorphs) that dominate in both sections. The amorphous organic matter is the least abundant group reaching high values only in the Margaritatus Zone and around the Tenuicostatum – Serpentinum boundary in the Rodiles section of the AB. In the LB the top of the Polymorphum Zone framed in the Alcabideque section also shows the presence of high AOM values, a feature that is associated to the highest TOC values. Lastly the palynomorphs are mainly composed by sporomorphs, which in the Levisoni Zone of the LB present themselves in tetrads and agglomerates. In this same section it is also worth noting the occurrence of high percentages of dinocysts in the top of the Emaciatum and Polymorphum zones respectively.

The biomarkers corroborate the OM source and provide depositional palaeoenvironmental informations that support the palynofacies data. In the Rodiles section through the Pr/*n*-C17 and Phy/*n*-C18 diagrams it is possible to prove that the near totality of the samples fall into the transition from continental OM to the mixed OM projection fields. Through the compound analysis of the CPI, Pr/*n*-C17, Phy/*n*-C18 and Pr/Phy, it is established that a disoxic-anoxic conditions occurs around the Tenuicostatum - Serpentinum boundary. In the LB section and though the *n*-alkane, terpanes and regular steranes ratios, the input of continental OM is confirmed, particularly in the Levisoni Zone. On the other hand the gammacerane index shows a peak at the top Polymorphum Zone, clearly associated with the increase of marine palynomorphs (dinocysts) and the maximum marine influence in the succession.

Though the obtained results a clear differentiation of the OM record between the Polymorphum (=Tenuicostatum) and Levisoni (=Serpentinum) boundary zones of the two basins can be made, showing for the first time for the LB a continental sedimentary input related to the northernmost zone of the basin.

Keywords: Organic matter, palynofacies, biomarkers, early Toarcian Oceanic Anoxic Event, Lusitanian Basin, Asturian Basin.

Agradecimentos

A realização desta dissertação de Mestrado foi um culminar de um ciclo na minha vida. Mais de um ano depois, chego ao fim desta fantástica etapa onde contei com imensas pessoas, que de uma ou outra maneira me ajudaram imenso, assim sendo gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos.

- Ao meu orientador, Dr. Luís Vítor Duarte, que ao longo de todos estes anos me transmitiu ensinamentos valiosos e únicos, que levarei para sempre. Muito obrigado por todas as oportunidades, todo o apoio e excelentes condições de trabalho que me proporcionou na elaboração deste trabalho. Agradeço também toda a confiança que sempre depositou em mim, com ensinamentos extra académicos que me foram/ serão muito úteis nas próximas etapas da minha vida, por sempre ter puxado mais e mais por mim, pelo acompanhamento detalhado e minucioso no meu desenvolvimento científico e pelo rigor e atenção que dedicou a esta dissertação. Por último, porém mais importante, agradeço imenso a sua preciosa amizade que quero manter para sempre.

- Ao meu co-orientador, Dr. João Graciano, por todos os valiosos ensinamentos na área da Geoquímica do Petróleo. Agradeço imenso a oportunidade que me cedeu com a minha ida para o Brasil, por me ter colocado no LAFO para o completar desta investigação e sem a qual seria impossível de realizar, pela atenção e paciência na correcção deste trabalho mesmo quando lhe faltava tempo para outras obrigações institucionais.

- À Dra. Joalice Mendonça pela simpatia, disponibilidade e incansável paciência quando me surgiam problemas com as técnicas de petrografia orgânica (e não foram assim tão poucos). Agradeço ainda toda a disponibilidade na leitura, ajuda com algumas partes desta dissertação e por todos os ensinamentos sobre como viver, comportar e também pelos momentos bastante divertidos que me proporcionou na minha passagem pelo Rio de Janeiro.

- Ao Guilherme Costa por ter sido para mim um “co-co-orientador”, agradeço imenso toda a ajuda e disponibilidade em me explicar e tornar fáceis conceitos tão complicados quanto os da Química. Agradeço toda a boa disposição que proporcionava e que me ajudava imenso no trabalho do LAFO, agradeço ainda os

belos momentos e a disponibilidade de me mostrar os melhores locais do Rio de Janeiro.

- Ao Donizete de Oliveira (Dôdô), Jaqueline Souza e Gisele Furukawa, que me ajudaram imenso na identificação de componentes orgânicos assim como em todas as minhas dúvidas de interpretação, mesmo com o pouco tempo disponível, devido aos seus trabalhos nunca deixaram de me auxiliar quando mais precisava. Ao Thiago Barbosa pela sua preciosa ajuda no tratamento de todas as minhas amostras e boa disposição que mostrava, mesmo quando lhe dizia que era necessário tratar novamente uma amostra. Ao Milton da Silva e Noelia Franco pelos esclarecimentos de dúvidas nos componentes químicos e pela amizade que me ofereceram. Ao Frederico Sobrinho pela sua simpatia, por me ter feito de mim um surfista Português (mesmo sem saber como o fazer) e pelas boleias que me oferecia para me salvar o dia. Finalmente agradecer também à Sinda, Luís e Vanessa pela boa disposição matinal.

- À Francisca Franqueira, Joana Machado, Lorrana Roriz e Maria Mariana por me terem ajudado imenso com dicas de como estar no Rio de Janeiro, por toda a simpatia/amizade que disponibilizaram e por todas as horas que perderam comigo a explicar e mostrar alguns sítios turísticos.

- Ao Renan Guimarães, Zé Guilherme, Brô, Swen, Bruno, Rômulo e a todos os moradores da casa do Zé flat, por toda a paciência e preciosa ajuda nas etapas iniciais e “assustadoras” de estar sozinho no Rio de Janeiro. Agradeço a vossa amizade, pois foi graças a todos vocês que a realização desta dissertação foi possível, são a minha família do Brasil e fica a promessa de um dia voltar.

Quero agradecer (mais uma vez) a todas estas pessoas que conheci no Rio de Janeiro e mencionadas anteriormente por me terem feito sentir em casa, por me terem proporcionado a melhor experiência da minha vida e pela enorme amizade que tenho por todos vocês.

- Aos meus amigos de Coimbra Patrícia Alves, João Trigo, António Serra e Alberto Cunha, faltam-me palavras para descrever o quanto foram importantes para mim, por tudo o que fizeram e o quanto me ajudaram a terminar esta fase. Foram anos de aprendizagem, de apoio incondicional e sobretudo amizade (que espero manter por muitos anos) que tornaram tudo o que consegui possível. Agradeço ainda terem sido os meus “irmãos de Coimbra” e por sempre me defenderem, mesmo quando não merecia.

- Aos meus amigos Geólogos Rui Pires, Renato Cambraia, Fábio Antunes, Marisa Santos, Sérgio Pinheiro, Suzana Loureiro, João Tomás, David Vaz, Sílvia Silva, Marta Reis, Jorge Carvalho, Válter Silva, Fábio Rocha, Helena Moura, Fábio Marques, Dany Abreu, João Lages, Carolina Flores, Filipa Domingos, Micael Pereira, Gabriel Barberes, Mariana Fernandes e André Paiva, cada um de vocês merecia pelo menos um parágrafo de agradecimento nesta dissertação, mas como já vai bem longa tive de comprimir um pouco, ainda assim agradeço-vos a todos a preciosa ajuda, quer em Coimbra, quer na aprendizagem da geologia. Agradeço o vosso companheirismo e toda a vossa paciência em aturar-me durante todos estes anos, significam imenso para mim e sairei da faculdade com todos no meu pensamento...conseguimos muitas coisas boas no curso/departamento e na vida mas o melhor de tudo, é sem dúvida, a vossa amizade e por isso agradeço-vos imenso.

- Aos meus amigos Visienses José Fernandes, Eduardo Coelho, Daniel Sousa, José Pedro Napoles, José Napoles, Anaísa Machado, Filipa Ferreira, Pipa Ferreira, André Borges, Joana Alves, Inês Campos, Hugo Saraiva, Daniela Oliveira, João Daniel, Inês Loureiro e Bruna Lopes por toda a paciência que tiveram comigo, por terem mantido a nossa amizade mesmo quando eu faltei em alguns momentos e por todo o apoio que sempre me deram durante a minha vida académica, saibam que sem vocês não seria a pessoa que sou hoje e dou graças a Deus por vos ter encontrado na vida.

- Aos meus amigos do CF Repesenses Ricardo Peixoto, Tiago Peireira, Pedro Mendes, Filipe Amaral, António Figueiredo, Emanuel Rabaça, quando se chega à faculdade diz-se que se deixa de ter tempo para fazer algumas actividades extracurriculares, eu tal como todos vocês, mostramos que isso não é necessariamente verdade...pode-se tornar um pouco mais difícil mas por amigos como vocês faz-se tudo. Agradeço-vos todo o apoio, paciência, boa disposição, companheirismo e sobretudo a vossa amizade, foram uma ajuda muito importante nestes últimos anos, funcionavam como uma terapia para mim e acalmavam-me quando mais precisava, ensinaram-me o que era certo e errado, e sempre me colocaram no melhor caminho...fizeram a pessoa que sou hoje e tal como o nosso grito diz, Um por todos e todos por Repeses.

- À minha Dra. Liliana Campos, pelo teu apoio constante e incondicional durante estes 3 anos, por sempre teres acreditado em mim, por teres feito de mim uma pessoa melhor, por todas as vezes que me olhavas com orgulho, por todas as

palavras certas nos momentos mais críticos, e acima de tudo porque sem ti nada do que estou a escrever neste momento seria possível. És o meu anjo da guarda e grande parte do que está nesta dissertação é dedicado também a ti.

- Aos meus familiares pelo constante encorajamento e por terem tolerado todas as minhas faltas nos compromissos familiares, especialmente, à minha mãe, pai e irmã, que foram sem dúvida a minha maior motivação durante todo este tempo, com quem sempre contei e que mesmo estando distante em alguns casos sempre me apoiaram nos bons e maus momentos.

- Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Banco Santander Totta através de uma Bolsa Santander Totta/Universidade de Coimbra 2014.

Índice de Figuras

Figura I.1. a - Fragmentação da Pangeia e sucessiva deriva continental (adaptado de Dietz & Holden, 1970). b - Localização das principais bacias sedimentares durante o Jurássico e Cretácico no Atlântico Norte e Central e principais elementos fisiográficos do <i>rift</i> do Atlântico Norte com a indicação da idade da ruptura continental (segundo Hiscott et al. 1990). 1 - Caloviano; 2 - Kimmeridgiano/ Titoniano; 3 - Aptiano; 4 - Albiano médio; 5 - Campaniano; 6 - Eocénico Inferior. BS - Bacia de Scotian; BWS - Bacia de Whale Sul; BW - Bacia de Whale; BC - Bacia de Carson; BL - Bacia Lusitânica; BJ - Bacia de Joanne d'Arc; BFP - Bacia de Flemish Pass; BA - Bacia das Astúrias; BBC - Bacia Basco-Cantábrica; BAQ - Bacia de Aquitaine; BWA – Bacia de Western Approaches; BP – Bacia de Porcupine; BW – Bacia de Wessex 3	
Figura I.2. Mapa geológico simplificado, com a distribuição espacial dos diversos depósitos do Jurássico na Península Ibérica, com a individualização das duas bacias estudadas (BL e BA), bem como o local dos perfis analisado e amostrados (Alcabideque e Rodiles) (adaptado da Carta Geológica da Península Ibérica, Baleares e Canárias na escala 1:1 000 000, Madrid, 1994) 3	
Figura I.3. Enquadramento geográfico e tectónico da BL e de outras bacias da Margem Ocidental Ibérica. a - Sectores definidos por Rocha & Soares (1984); b - Sectores definidos por Ribeiro et al. (1996); FS- Pn- Falha de Setúbal- Pinhal Novo; Fet- Falha do Estuário do Tejo; FTv-M- Falha de Torres Vedras- Montejunto (adaptado de Kullberg et al., 2013) 4	
Figura I.4. Unidades litostratigráficas dos sectores setentrional e central da Bacia Lusitânica, no intervalo Triásico- Jurássico Médio (Caloviano superior) correspondendo à primeira sequência (ou ciclo) deposicional de 1ª ordem (adaptado de Kullberg et al., 2013) 6	
Figura I.5. Quadro litostratigráfico das unidades do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Adaptado de Duarte & Soares, 2002) 8	
Figura I.6. Esboço com as principais fracturas das Astúrias, com indicação das idades de reactivação (retirado de Lepvrier & Martínez-García, 1990) 11	
Figura I.7. Quadro litostratigráfico das unidades do Jurássico Inferior das Bacias das Astúrias e Basco-Cantábrica (composto a partir de Aurel et al. (2003), Quesada et al. (2005), Comas-Rengifo & Goy (2010) e Bádenas et al. (2013)) 13	
Figura I.8. Posicionamento estratigráfico dos EOA no Jurássico – Cenozóico, reconhecendo-se a castanho os três principais referidos no texto (retirado de Jenkyns, 2010) 15	
Figura II.1. Técnicas de palinofácies usadas, desde a fracção orgânica à análise ao microscópio (fotografias referentes à observação da lâmina A12 no presente trabalho) 20	
Figura II.2. Resumo da classificação dos vários grupos morfológicos (<i>in</i> Mendonça Filho et al., 2010a) 21	

Figura II.3. Exemplos de fitoclastos não - opacos bioestruturados: a - Estriado; b - Listrado; c - Bandado; d - Perfurado, observados em LBT (<i>in</i> Mendonça Filho et al., 2014b)	22
Figura II.4. Exemplos do grupo palinomorfos: a - Esporo (LBT); b - Grãos de pólenes (dispostos em aglomerado) (LAI); c - <i>Botryococcus</i> (LBT); d - <i>Botryococcus</i> (LAI); e - <i>Pediastrum</i> (LBT); f - <i>Scenedesmus</i> (LAI); g - <i>Tasmanites</i> (LAI); h - Acritarca (LAI); i - Dinocisto (LAI); j - Dinocisto (LAI); k - Palinoforaminífero (LBT); l - Zooclasto (LBT) (Images cedidas pelo LAFO – UFRJ)	23
Figura II.5. Exemplos do grupo MOA: a - MOA (LBT); b - MOA bacteriana (LAI); c - MOA derivada de tecidos vegetais (LBT); d - Resina (LBT) (<i>in</i> Mendonça Filho et al., 2014b)	23
Figura II.6. Fragmentograma de massa m/z 85 (<i>n</i> - alcanos), onde são salientados os <i>n</i> -C17, <i>n</i> -C27, <i>n</i> -C29, <i>n</i> -C31 e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do <i>n</i> -C22 (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ)	25
Figura II.7. Origem diagenética do Pr e Fi a partir do fitol (<i>in</i> Peters et al., 2005)	26
Figura II.8. Fragmentograma de massa m/z 85 (<i>n</i> - alcanos), onde são salientados os <i>n</i> -C25, <i>n</i> -C27, <i>n</i> -C29, <i>n</i> -C30 e <i>n</i> -C31, e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do Pr e Fi (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ)	27
Figura II.9. Exemplo da estrutura moléculas de um terpano tricíclico (<i>in</i> Peters et al., 2004) .	28
Figura II.10. Fragmentograma de massa m/z 191 (terpanos), onde são salientados os Tric 20, Tric 21, Tric 23, Tric 25, Tetra 24 e Tric 26 (terpanos tricíclicos e tetracíclicos) e ainda com a ilustração da estrutura moléculas dos terpanos (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ) 28	28
Figura II.11. Representação da estrutura moléculas de um terpano tetracíclico (<i>in</i> Mello, 1995)	28
Figura II.12. Representação da estrutura dos Hopanos: a - Hopano; b - Homohopano 22R; c - Homohopano 22S; d - Moretano (<i>in</i> Peters et al., 2005)	30
Figura II.13. Representação da estrutura do Gamacerano (<i>in</i> Peters et al., 2004)	30
Figura II.14. Fragmentograma de massa m/z 191 (terpanos), onde são salientados o Ts, Tm e TNH (hopanóides) e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do gamacerano (não-hopanóide) (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ)	31
Figura II.15. Esquema de origem dos Esteranos a partir dos Esteróis (<i>in</i> Mackenzie et al., 1982)	32
Figura II.16. Fragmentograma de massa m/z 217 (esteranos), onde são salientados o C27 $\alpha\alpha$ (R+S), C28 $\alpha\alpha$ (R+S) e C29 $\alpha\alpha$ (R+S), e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do C27 $\alpha\alpha$ (R+S) (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ)	33

Figura II.17. Índice de coloração de esporos (ICE) escala proposta por Fischer et al. (1981) (<i>in</i> Mendonça Filho et., 2014a)	34
Figura III.1. Quadro estratigráfico (composto a partir de Duarte & Soares, 2002; Aurel et al., 2003, Quesada et al., 2005, Comas- Rengifo & Goy, 2010 e Bádenas et al., 2013), com indicação a cinzento do intervalo estudado em cada bacia	37
Figura III.2. Localização dos locais de amostragem (adaptado do Google Earth, 2015)	37
Figura III.3. Perfil estratigráfico de Alcabideque, onde se pode observar a amostragem efectuada e ainda a vista geral das Fms de Lemedede e de S. Gião (amostras A1 a A14). a - Sucessão margosa da Fm de S.Gião; b - Contacto entre as fms de Lemedede e S.Gião. L.EP – Limite entre as zonas Emaciatum e Polymorphum; L.PL – Limite entre as zonas Polymorphum e Levisoni.	39
Figura III.4. Perfil estratigráfico de Rodiles (segundo Gómez & Goy, 2011), onde se pode observar a amostragem efectuada e ainda a vista geral do Mbr de Santa Mera da Fm de Rodiles (amostras R2 a R16). a - Contacto entre as zonas Tenuicostatum e Serpentinum; b - Sucessão margosa da base da Zona Spinatum. L.TS – Limite entre as zonas Tenuicostatum e Serpentinum. Marg= Margaritatus	40
Figura III.5. Analisador LECO SC-144DR (LAFO – UFRJ)	42
Figura III.6. Esquema de preparação de amostras para análise de palinofácies (adaptado de Mendonça Filho et al., 2010b)	45
Figura III.7. Tubos de centrífuga de 50 ml, onde se procede à separação orgânica da inorgânica (LAFO – UFRJ).....	46
Figura III.8. Placa de aquecimento para preparação de lâminas (LAFO – UFRJ)	46
Figura III.9. Extrator Soxhlet e evaporador rotativo a vácuo (LAFO – UFRJ)	48
Figura III.10. Extractor ASE350 (LAFO – UFRJ)	49
Figura III.11. Cromatógrafo Agilent® 7890 Quadrupolo (LAFO – UFRJ)	50
Figura III.12. Plugs de concentrado de querogénio das amostras analisadas (equivalentes à amostra R4 (= Ro159) e R12 (= Ro201))	51
Figura IV.1. Diagrama triangular (adaptado de Tyson, 1995), ilustrando a distribuição dos 3 grupos de componentes orgânicos particulados das amostras individuais, bem como a representação da média de amostras das zonas Emaciatum e Polymorphum (EP) e Levisoni (MC) para Alcabideque	58
Figura IV.2. Diagrama triangular (adaptado de Tyson, 1995), ilustrando a distribuição dos 3 grupos de componentes orgânicos particulados das amostras individuais para Rodiles. Marg.= Margaritatus.....	67

Figura V.1. Distribuição estratigráfica da matéria orgânica particulada de alguns subgrupos de palinofácies. COT: carbono orgânico total; S: enxofre; RI: resíduo Insolúvel; fitoclastos total; FOvsFNO: valor da razão entre o total de fitoclastos opacos e os não-opacos; MOA: matéria orgânica amorfa; palinomorfos total; palinomorfos marinhos e continentais em relação a palinomorfos total; aglomerados, tétrades e esporomorfos em relação a palinomorfos continentais	73
Figura V.2. Relação proximal-distal baseada nos tipos de fitoclastos: preservação selectiva dos tipos de fitoclastos a diferentes pontos num gradiente proximal-distal (<i>in</i> Mendonça Filho et al., 2014b)	74
Figura V.3. Diagrama triangular (adaptado de Rohrback, 1983), ilustrando a distribuição das três fracções de HC (aromáticos, polares e saturados) para determinar a maturação da sucessão de Alcabideque. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.3	77
Figura V.4. Distribuição vertical dos resultados de biomarcadores usados neste trabalho relativamente à BL. Razão entre <i>n</i> -alcanos leves (baixa massa molecular) e pesados (elevada massa molecular), razão entre o <i>n</i> -C17 e o <i>n</i> -C27, razão entre o Tric C20 e o Tric C23, razão entre o hopano (H30) e o esterano (C27 $\alpha\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ R), a razão entre o Pr e o Fi e o índice de gamacerano (Gam/ H30). As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.4	80
Figura V.5. Diagrama triangular (adaptado de Huang & Meinchein, 1979), que ilustra a relação entre a composição dos esteranos regulares 5 α (H), 14 α (H) 20R em C27, C28 e C29. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.4	81
Figura V.6. Distribuição estratigráfica da matéria orgânica particulada de alguns subgrupos de palinofácies. COT: carbono orgânico total; S: enxofre; RI: resíduo Insolúvel; fitoclastos Total; FO/FNO: valor da razão entre o total de fitoclastos opacos e os não-opacos; MOA: matéria orgânica amorfa; palinomorfos total; palinomorfos marinhos e continentais em relação a palinomorfos total	82
Figura V.7. Fotomicrografias de partículas diferentes de vitrinite e liptinite presentes na amostra R9 em luz reflectida (LR) e em fluorescência (LF)	84
Figura V.8. Diagrama triangular (adaptado de Rohrback, 1983), ilustrando a distribuição das três fracções de HC (aromáticos, polares e saturados) para determinar a maturação da sucessão de Rodiles. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.7. Marg.= Margaritatus	87
Figura V.9. Distribuição vertical dos resultados de biomarcadores usados neste trabalho relativamente à BA. Razão entre <i>n</i> - alcanos leves e pesados, razão entre o <i>n</i> -C17 e o <i>n</i> -C27, razão entre o Tric C20 e o Tric C23, razão entre o hopano (H30) e o esterano (C27 $\alpha\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ R), a razão entre o Pr e o Fi e o índice de gamacerano (Gam/ H30). As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.8. Marg.= Margaritatus	89

Figura V.10. Diagrama binário (adaptado de Shanmugam, 1985) relacionando as razões Pr/n-C17 e Fi/n-C18 para as amostras da BA. As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.8. Marg.= Margaritatus	90
Figura V.11. a - Mapa paleogeográfico global do Toarciano, evidenciando os mares epicontinentais, as massas emersas, os corredores Hispânicos e da Laurásia, a província ígnea Karoo-Ferrar, a bacia Euxínica, as margens passivas e ainda o Oceano aberto com a localização dos dois perfis estudados (adaptado de Gómez & Goy, 2011). b - Distribuição do COT na parte ocidental do Tétis e região do pré- Atlântico, com a localização dos dois perfis estudados (adaptado de van de Schootbrugge et al., 2005)	93
Figura V.12. Provável proveniência da MO a partir do quadrante NE, justificando a existência das Margas Chocolate apenas nas porções mais setentrionais da BL	95
Figura V.13. Principais variações da MO analisada ao longo do Pliensbaquiano terminal – base da Zona Levisoni do sector de Alcabideque e proposta do modelo deposicional. $\delta^{13}C$ carbonato modificado de Pittet et al. (2014) e Hesselbo et al. (2007); $\delta^{18}O$ braquiópodes modificado de Suan et al. (2008a). A = Alcabideque; P= Peniche	96
Figura V.14. Principais variações da MO analisada ao longo do Pliensbaquiano terminal – Serpentinum do sector de Rodiles e proposta do modelo deposicional. $\delta^{13}C$ carbonato modificado de Gómez et al. (2008); $\delta^{18}O$ belemnites modificado de Gómez & Goy (2011). Ro = Rodiles	97

Índice de Tabelas

Tabela IV.1. Características gerais das amostras colhidas em Alcabideque. FL= Lemede	54
Tabela IV.2. Valores de COT, enxofre e RI, bem como as percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados observados em cada amostra pela palinofácies. FL= Lemede	55
Tabela IV.3. Valores percentuais de HC extraídos por amostra analisada. FL= Lemede	59
Tabela IV.4. Áreas relativas dos componentes moleculares <i>n</i> -alcanos, isoprenóides, terpanos e esteranos. FL= Lemede	61
Tabela IV.5. Características gerais das amostras recolhidas em Rodiles (BA). Marg.= Margaritatus	62
Tabela IV.6. Valores de COT, enxofre e RI, bem como as percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados observados em cada amostra pela palinofácies. Marg.=Margaritatus	63
Tabela IV.7. Valores percentuais de hidrocarbonetos extraídos por amostra analisada. Marg.= Margaritatus	68
Tabela IV.8. Áreas relativas dos componentes moleculares <i>n</i> -alcanos, isoprenóides. Marg.= Margaritatus	69
Tabela V.1. Escala de preservação qualitativa baseada num estudo de querogénio imaturo não oxidado. (Tyson, 1995)	84

Lista de Abreviaturas

BA	Bacia das Astúrias
BL	Bacia Lusitânica
CAMP	Província Magmática do Atlântico Central
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CNP	Calcários nodulosos em plaquetas
COT	Carbono orgânico total
C27	Esterano em C27
C28	Esterano em C28
C29	Esterano em C29
EOA	Evento Oceânico Anóxico
EOA – T	Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior
Fi	Fitano
Fm	Formação
Fms	Formações
FNO	Fitoclasto não-opaco
FNO B	Fitoclasto não-opaco bioestruturado
FNO Band	Fitoclasto não-opaco bioestruturado bandado
FNO Est	Fitoclasto não-opaco bioestruturado estriado
FNO List	Fitoclasto não-opaco bioestruturado listrado
FNO NB	Fitoclasto não-opaco não bioestruturado
FNO Perf	Fitoclasto não-opaco bioestruturado perfurado
FO	Fitoclasto opaco
FO A	Fitoclasto opaco alongado
FO Corr	Fitoclasto opaco corroído
FO Equi	Fitoclasto opaco equidimensional
HC	Hidrocarbonetos
ICE	Índice de coloração de esporos
LAI	Luz azul incidente
LBT	Luz branca transmitida
Mbr	Membro
Mbrs	Membros
MCFL	Margo-calcário com fauna <i>Leptena</i>
MO	Matéria orgânica
MOA	Matéria orgânica amorfa
MOA F	Matéria orgânica amorfa heterogénia fluorescente
MOA FL	Matéria orgânica amorfa fluorescente
MOA g	Matéria orgânica amorfa em grumos densos heterogénia não fluorescente
Pr	Pristano
RI	Resíduo Insolúvel
Tric	Tricíclico



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

I. Introdução Geral

I.1. Objectivos

O Jurássico Inferior (Hetangiano – Toarciano superior) encontra-se particularmente bem registado na Península Ibérica, através de um enchimento predominantemente carbonatado patente nas bacias Lusitânica, Algarve, Béticas, Cadeia Ibérica, Cantábrica e Astúrias (Figs. I.1 e I.2; ver, por exemplo, Azerêdo et al., 2003; Vera, 2004; Kullberg et al., 2013). Entre os aspectos sedimentares mais particulares, inerentes à evolução tectono-sedimentar de cada bacia, evidenciam-se registos sedimentológicos e estratigráficos bem diferenciados relativamente ao Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior (EOA – T), como são os casos das bacias Lusitânica (Portugal) e das Astúrias (Espanha) (ver, por exemplo, Duarte, 1997; Hesselbo et al., 2007; Suan et al., 2008a, 2008b, 2010; Gómez & Goy, 2011; Pittet et al., 2014). Com uma materialização sedimentar bem distinta, incluindo no registo de matéria orgânica (MO), o presente trabalho tem por objectivo principal uma caracterização organofaciológica do Pliensbaquiano superior – Toarciano inferior de dois perfis de referência das referidas bacias: Alcabideque e Rodiles (ver Duarte, 1995, 1997; Gómez & Goy, 2011; Pittet et al., 2014; Fig. I.2), utilizando técnicas de palinofácies e geoquímica orgânica (carbono orgânico total (COT), enxofre e biomarcadores).

Pretende-se com este estudo a ampliação do conhecimento existente relativamente à MO e seus possíveis usos em questões sedimentológicas e de interpretação paleoambiental.

I.2. Enquadramento Geológico

As duas bacias estudadas neste trabalho enquadram-se no contexto da fragmentação da Pangeia (Fig. I.1 a), mais especificamente na abertura do Atlântico Norte (ver, por exemplo, Hiscott et al., 1990). Este processo desenvolveu-se durante grande parte do Meso-Cenozóico, sendo responsável pela deposição de sequências sedimentares bastante completas, iniciadas no Triásico Superior nas bacias do Atlântico Norte (Fig. I.1 b). Inseridas nestas, encontram-se a Bacia Lusitânica (BL) e a Bacia das Astúrias (BA), situadas em Portugal e Espanha, respectivamente (Fig. I.2), oferecendo a oportunidade de estudar sequências sedimentares *pré-rift* e *sin-rift*, visto que, possuem grandes extensões expostas nos diversos afloramentos existentes (especialmente na BL).

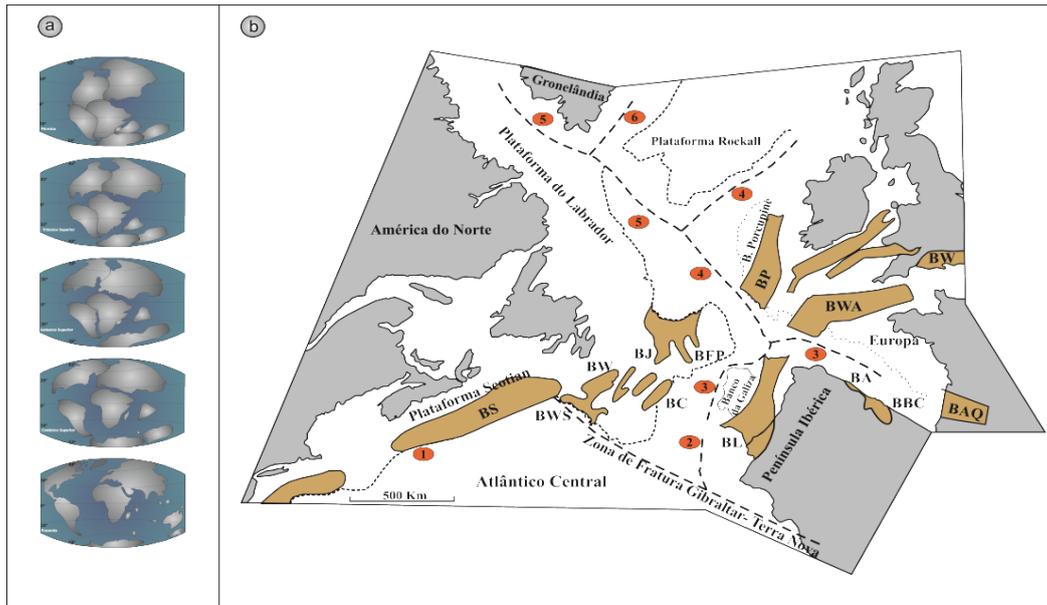


Figura 1.1. **a** - Fragmentação da Pangeia e sucessiva deriva continental (adaptado de Dietz & Holden, 1970). **b** - Localização das principais bacias sedimentares durante o Jurássico e Cretácico no Atlântico Norte e Central e principais elementos fisiográficos do *rift* do Atlântico Norte com a indicação da idade da ruptura continental (segundo Hiscott et al. 1990). 1 - Caloviano; 2 - Kimmeridgiano/ Titoniano; 3 - Aptiano; 4 - Albiano médio; 5 - Campaniano; 6 - Eocénico Inferior. BS - Bacia de Scotian; BWS - Bacia de Whale Sul; BW - Bacia de Whale; BC - Bacia de Carson; BL - Bacia Lusitânica; BJ - Bacia de Joanne d'Arc; BFP - Bacia de Flemish Pass; BA - Bacia das Astúrias; BBC - Bacia Basco-Cantábrica; BAQ - Bacia de Aquitaine; BWA - Bacia de Western Approaches; BP - Bacia de Porcupine; BW - Bacia de Wessex.



Figura 1.2. Mapa geológico simplificado, com a distribuição espacial dos diversos depósitos do Jurássico na Península Ibérica, com a individualização das duas bacias estudadas (BL e BA), bem como o local dos perfis analisado e amostrados (Alcabideque e Rodiles) (adaptado da Carta Geológica da Península Ibérica, Baleares e Canárias na escala 1:1 000 000, Madrid, 1994).

I.2.1. Bacia Lusitânica

A BL é uma bacia sedimentar que se desenvolveu na Margem Ocidental Ibérica durante parte do Mesozóico. Caracteriza-se como uma bacia distensiva, pertencente a uma margem continental do tipo atlântico de *rift* não vulcânica, ocupando uma área de mais de 20000 Km² de direcção aproximada NNE-SSO, do Porto à Arrábida (Kullberg et al., 2013).

Segundo Ribeiro et al. (1979) a evolução tectónica da BL foi condicionada por falhas que se formaram durante o episódio de fracturação tardi-varisca, aproximadamente entre os 300 e os 280 Ma. Este episódio tardi-orogénico resulta de imposição de regime de cisalhamento direito a micro-placa ibérica nos seus paleolimites ocidental, oriental, setentrional e meridional, dos quais resultariam as falhas de desligamento esquerdo de direcção aproximada NNE-SSO a NE-SO (Ribeiro, 2002). Outras falhas orogénicas variscas de orientação N-S (falha de Porto-Tomar) e NO-SE foram também importantes na estruturação da bacia.

Esta é a herança tectónica da bacia que levou, durante o estiramento crustal mesozóico, à formação do conjunto de bacias marginais na Margem Ocidental Ibérica (Fig. I.3) (Kullberg et al., 2013).

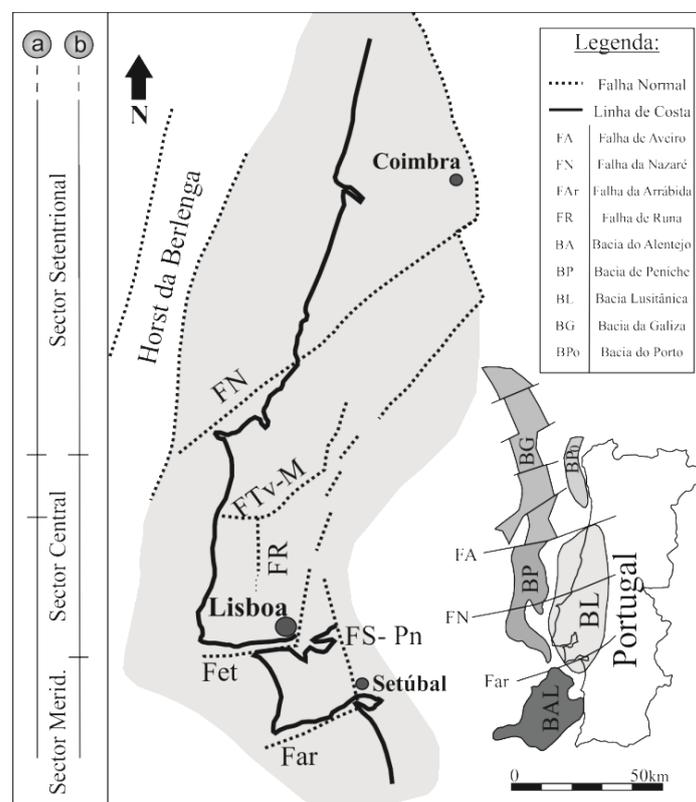


Figura I.3. Enquadramento geográfico e tectónico da BL e de outras bacias da Margem Ocidental Ibérica. **a** - Sectores definidos por Rocha & Soares (1984); **b** - Sectores definidos por Ribeiro et al. (1996); FS- Pn- Falha de Setúbal- Pinhal Novo; Fet- Falha do Estuário do Tejo; FTV-M- Falha de Torres Vedras- Montejuento (adaptado de Kullberg et al., 2013).

O enchimento progressivo da BL ter-se-á desenvolvido em quatro ciclos ou sequências sedimentares, limitadas por importantes descontinuidades regionais (ver, por exemplo, Wilson et al., 1989), que devido às variações de fácies e espessuras das unidades litostratigráficas do Jurássico Inferior aflorantes à superfície, Rocha & Soares (1984) dividiram a bacia em três sectores (Fig. I.3): setentrional, com maior espessura de sedimentos; central, onde o Jurássico Médio apresenta elevadas espessuras; meridional, marcado pela importância da sedimentação do Jurássico Superior – Cretácico Inferior (Kullberg et al., 2013).

A primeira sequência (ou ciclo) sedimentar, que se iniciou no Triásico Superior e terminou no Caloviano superior (Fig. I.4), onde se insere o tema deste trabalho, é dividida em várias etapas fundamentais (Soares et al., 1993):

- Durante o Triásico e relacionado com o processo inicial de *rifting* ocorre uma distensão associada com a génese de uma grande estrutura de afundimento (Azerêdo et al., 2003) em forma de *graben* alinhado NNO – SSE e NO – SE (Wilson et al., 1989). Estas orientações correspondem à reactivação de estruturas hercínicas, sendo o **Grupo de Silves** o resultado desta etapa. Este, assenta em discordância com o soco hercínico, sendo constituído pelas **Formações** (Fms) da **Conraria**, **Castelo Viegas** e **Pereiros**, essencialmente de ambientes fluviais e lagunares (ver, por exemplo, Palain, 1976). Estas unidades variam de espessura lateralmente, chegando mesmo a adquirir outras fácies em outros sectores da bacia.

- Durante o Hetangiano a BL inicia a sua fase de influência marinha, em que há a sobreposição da sedimentação fortemente clástica por fácies dolomíticas e arenolúticas finas (Soares et al., 1993; Azerêdo et al., 2003), incluindo depósitos de natureza argilo – evaporítica (**Formação** (Fm) de **Dagorda**), que representam em afloramento, a base do Mesozóico no sector ocidental e sul da BL (Azerêdo et al., 2003).

- Com a evolução gradual da BL a ambientes cada vez mais marinhos, iniciada no Sinemuriano, favorecidos por uma rampa de baixo pendor com inclinação para noroeste (Azerêdo et al., 2003, 2010; Duarte et al., 2004b), ter-se-ão depositado os primeiros sedimentos verdadeiramente de carácter carbonatado, que no sector oriental são representados por sedimentos dolomíticos pertencente ao Sinemuriano inferior e sedimentos calcários do Sinemuriano superior. Evidenciando novamente a variação lateral das Fms nos diferentes sectores da BL, estes sedimentos em alguns sectores ocidentais denotam um carácter marinho com maior profundidade (alternâncias margo-calcário), durante o Pliensbaquiano e o Toarciano, dando a entender uma maior

influência da incursão marinha, caso da faixa compreendida entre a Figueira da Foz e Peniche (Duarte & Soares, 2002; Duarte, 2007; Duarte et al., 2010).

- A partir do Jurássico Médio, e sobretudo ao longo do Bajociano, o sistema deposicional acusou uma tendência regressiva (progradação) relativa na bacia, sendo materializada por fácies de pequena/média profundidade a E/SE e retracção das fácies mais externas a O/NO (Azerêdo et al., 2003). Com condições tectono-eustáticas, climáticas e de topografia antecedente favorável, o sistema deposicional de rampa carbonatada iniciado no Jurássico Inferior, não vai apenas manter-se no Jurássico Médio, mas evoluir para uma rampa de alta energia e adquirir a sua máxima expressão (Azerêdo, 1993, 1998).

- O topo do Jurássico Médio, já durante o Caloviano terminal, evidencia uma fase regressiva que termina com a descontinuidade de valor bacinal, reconhecida em vários pontos da bacia (ver, entre outros, Azerêdo et al., 2002, 2003).

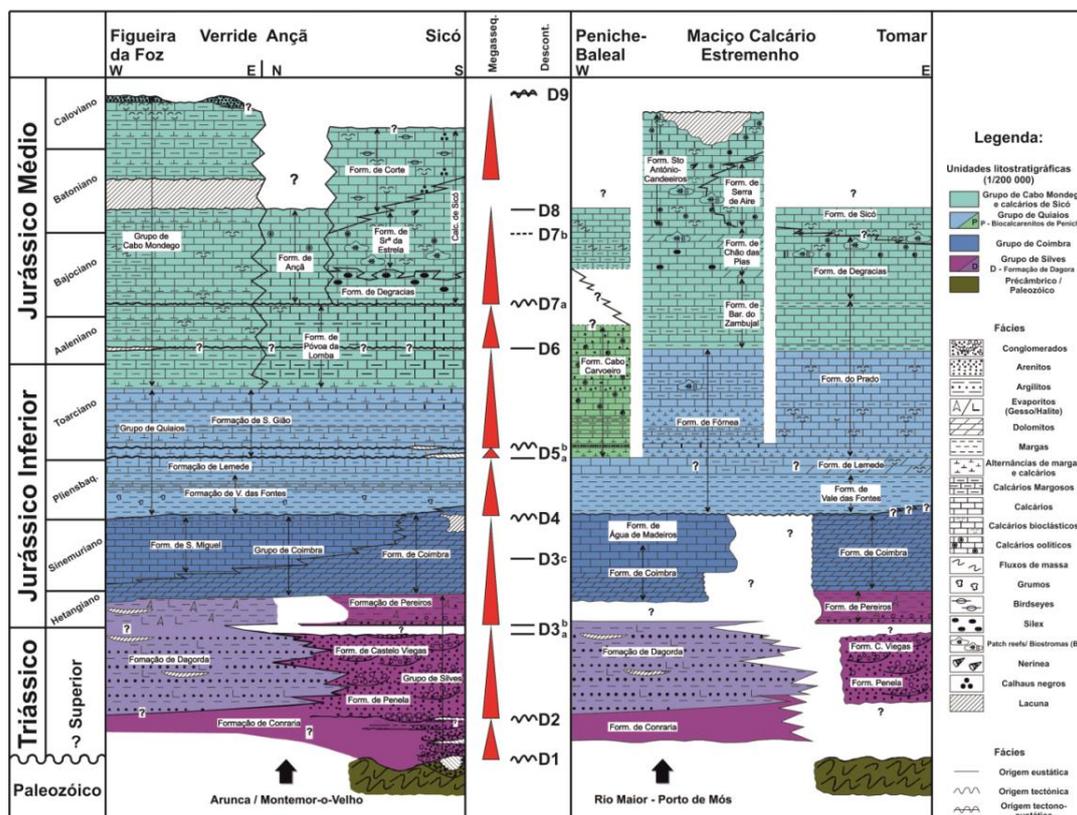


Figura I.4. Unidades litostratigráficas dos sectores setentrional e central da Bacia Lusitânica, no intervalo Triásico- Jurássico Médio (Caloviano superior) correspondendo à primeira sequência (ou ciclo) deposicional de 1ª ordem (adaptado de Kullberg et al., 2013).

I.2.1.1. Jurássico Inferior

Tal como foi referido anteriormente, o Jurássico Inferior da BL reflecte uma sedimentação generalizadamente marinha, com diferenciação gradual ao longo de uma rampa carbonatada de baixa energia (ver Soares et al., 1993; Duarte et al., 2004b, 2010b; Duarte, 2007). Do Sinemuriano superior (Lotaringiano) ao Toarciano superior definem-se várias unidades litostratigráficas (Duarte & Soares, 2002; Duarte, 2007; Fig. I.5) resultantes de uma variação vertical de fácies e uma organização sequencial em que se evidenciam uma série de descontinuidades sedimentares de 2ª e 3ª ordem, de valor bacinal. Estas traduzem uma interposição de mecanismos tectónicos e/ou eustáticos, como revelam estudos anteriores (ver Soares & Duarte, 1995, 1997; Duarte et al., 2001, 2004a, 2004b, 2010). A sedimentação é caracterizada por sucessões carbonatadas marinhas, com características de peri-mareais a hemipelágica (ver, por exemplo, Duarte et al., 2004b; Duarte, 2007).

Do ponto de vista litostratigráfico, durante o Sinemuriano depositou-se a primeira unidade verdadeiramente carbonatada representada a nível bacinal, a **Fm de Coimbra**. Esta unidade é constituída por uma sucessão de dolomias e calcários, sendo o último litotipo mais expressivo no topo da unidade e no sector oeste, e correspondendo a ambientes marginais marinhos (ver, por exemplo, Dimuccio et al., 2014). Durante o Sinemuriano superior, nomeadamente nos sectores ocidentais da bacia (Peniche, S. Pedro de Moel e Figueira da Foz), a sedimentação é caracterizada por séries margo-calcárias com amonites, ricas em MO (**Fm de Água de Madeiros**), marcando no desenvolvimento da bacia o começo de condições marinhas abertas (Duarte & Soares, 2002; Duarte et al., 2010). Esta sedimentação estende-se na bacia do Pliensbaquiano inferior até ao Toarciano superior, correspondendo às **Fms de Vale das Fontes, Lemedo, S. Gião e Póvoa da Lomba** (Duarte & Soares, 2002). De facto, este intervalo é caracterizado por uma deposição margo-calcária, localmente com notória ritmicidade e muito rica em macrofauna bentónica (bivalves, braquiópodes, crinóides e esponjas siliciosas) e nectónica (amonites e belemnites). Amonites e nanofósseis calcários permitem um óptimo controlo biostratigráfico destas unidades (ver, por exemplo, Phelps, 1985; Elmi, 2006; Perilli & Duarte, 2006; Oliveira et al., 2007; Rocha, 2007; Mouterde et al., 2007; Mattioli et al., 2013).

A pequena variação lateral de fácies observada em toda a bacia sugere uma sedimentação em rampa carbonatada, com pendor de Oeste para Noroeste e controlada por alinhamentos tectónicos N-S e NE-SO (Duarte 1997, 2007). Apesar desta sedimentação hemipelágica, existem aspectos sedimentológicos particulares e diferenciados reconhecidos em vários locais no sector mais a sul da BL, como na

Arrábida (**Fm de Meia Velha**), Tomar (**Fm do Prado**) e Peniche (**Fm do Cabo Carvoeiro**) (Manuppella & Azerêdo, 1996; Duarte 1997; Duarte & Soares, 2002). Durante o Toarciano, a deposição de sedimentos oolíticos resedimentados e siliciclásticos, observados em Peniche, confirma uma paleogeografia controlada pelo levantamento do bloco da Berlenga (Wright & Wilson, 1984; Duarte 1997; Duarte et al., 2004b; Suan et al., 2008b).

Cronostratigrafia e Biozona de Amonites			Litostratigrafia								
			Tomar	Generalidade da Bacia		Peniche/ S. Pedro de Moel					
Jurássico Inferior	Aaleniano	Opalinum	Fm do Prado	Fm. Póvoa da Lomba		Fm Cabo Carvoeiro	Mbr C.C 5				
				Superior	Aalensis Meneghini Speciosum Bonarelli			Fm S. Gião	Margas e margas calcárias com braquiópodes		
									Margas e calcários margosos com bioconstruções de espongiários		
		Médio		Gradata Bifrons	Margas e calcários margosos com <i>Hildaites</i> e <i>Hildoceras</i>						
					C. nod. em plaquetas						
		Inferior		Levisoni Polymorphum	Margo-calcários com fauna de <i>Leptaena</i>						
	Mbr C.C 4										
	Pliensbaquiano	Superior (Domeriano)	Emaciatum Margaritatus	Fm Vale das Fontes	Fm Vale das Fontes	Fm Vale das Fontes	Margo-calcários com níveis betuminosos	Margo-calcários com níveis betuminosos			
									Inferior (Carixiano)	Davoii Ibex Jamesoni	Margo-calcários com Grumos
											Margas e calcários com <i>Uptonia</i> e <i>Pentacrinus</i>
		Superior	Raricostatum Oxinotum Obtusum	Fm Coimbra	Fm Coimbra	Camadas de Coimbra	Fm Água de Madeiros	Camadas de S. Miguel	Mbr P. da Pedra Lisa		
									Mbr. Polveira		
Fm Coimbra											
Inferior											

Figura I.5. Quadro litostratigráfico das unidades do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Adaptado de Duarte & Soares, 2002).

I.2.1.1.1. Toarciano

A passagem Pliensbaquiano – Toarciano marca um aprofundamento da bacia, representado por uma descontinuidade sedimentar à escala regional (D5 *in* Soares et al., 1993; DT1 *in* Duarte, 2007; Duarte et al., 2004a, 2004b). Durante o Toarciano a sedimentação mostra, na generalidade da bacia, um forte enchimento margo-calcário, onde a ocorrência de organismos nectónicos e bentónicos é praticamente uma constante, assumindo às vezes, um registo notável. Apesar da aparente monotonia das séries sedimentares, demonstrativa de um ritmicidade visível a diversas escalas

(Duarte, 1994), são detectadas importantes discontinuidades sedimentares, reconhecidas em quase todos os sectores da bacia (DT1 a DT5 *in* Duarte, 1995, 1997; Duarte et al., 2001, 2004a, 2004b). Estas não só enquadram esquemas sequenciais induzidos por variações alocíclicas, como materializam modificações na distribuição vertical dos organismos fossilizados. De acordo com Duarte et al. (2001, 2004a, 2007) definem-se, desta forma, quatro sequências deposicionais de 3ª ordem (unidades **mesossequenciais MST** *in* Duarte, 1997), salientando-se, para o presente trabalho, os limites sequencias definidos na extrema base da Zona Polymorphum (contacto entre as Fms de Lemedo e de S. Gião) e no limite entre as zonas Polymorphum-Levisoni (entre os membros (Mbrs) Margo-calcários com “Fauna de *Leptaena*” (MCFL) e Calcários Nodulosos em Plaquetas (CNP) da Fm de S. Gião) (Fig. 1.5; Duarte & Soares, 2002). Esta última discontinuidade (**DT2**), em especial, mostra um contraste deposicional marcante na bacia, de uma unidade com abundante fauna de nectónicos e de bentónicos para uma sucessão alternante de finas camadas de calcário (por vezes microsparítico), frequentemente nodulosas, com níveis margosos, num conjunto muito pouco fossilífero (ver Duarte, 1997; Duarte & Soares, 2002; Pittet et al., 2014). O seu arranjo vertical e espacial denuncia mecanismos hidrodinâmicos do tipo tempestivo-turbidítico (ver Duarte & Soares, 1993; Duarte, 1997). Em determinados pontos do norte da bacia, aflora na base dos CNP uma sucessão de margas acastanhadas (Margas Chocolate *in* Duarte, 1997), que são um dos pontos centrais do presente estudo.

Em todo o Toarciano, cujo desenvolvimento sequencial não é aqui desenvolvido por não ser o foco do presente trabalho (ver referências acima citadas) desenham-se esquemas paleogeográficos representativos de um vasto domínio de rampa distal (ver Duarte, 1997). Todavia, a especificidade deposicional verificada nas regiões de Tomar e de Peniche, evidencia variações da paleotopografia do fundo marinho, permitindo polarizar a rampa toarciana. De acordo com Duarte (1997, 2007), as fácies daqueles dois sectores configuram, respectivamente, a porção mais proximal da rampa carbonatada (fácies bioclásticas de Tomar) e uma deposição em regime de cone submarino (fácies detríticas e oopelsparíticas de Peniche), tal como o preconizado por Wright & Wilson (1984). Este dispositivo está associado a uma fase tectónica responsável pelo levantamento de bloco localizados a ocidente (Berlengas-Farilhões) e que tem início durante o Toarciano inferior (base da Zona Levisoni, Duarte, 1997). Aliás, esta fase é responsável por grande variação de fácies, verificada em todos os domínios da bacia (DT2 *in* Duarte, 1995, 1997), materializando uma deposição em condições de baixo nível marinho (Duarte & Soares, 1993; Duarte, 1997).

I.2.2. Bacia das Astúrias

A BA é uma bacia sedimentar que se desenvolveu na Margem continental Norte da Península Ibérica durante o Permo-Triásico e a sua dinâmica enquadra-se no contexto da fragmentação da Pangeia, mais especificamente da abertura do Atlântico Norte, tal como referido anteriormente (Fig. I.1a). Possui um enchimento sedimentar que assenta em discordância sobre o soco paleozóico, que passou por vários episódios tectónicos, principalmente extensionais, a partir do Pérmico até ao Cretácico Inferior (Lepvrier & Martínez-García, 1990; García-Ramos, 1997) relacionado com um *rift* continental Permo-Triásico (Malod & Mauffret, 1990; Quesada & Robles, 1995) e com a abertura do Golfo da Biscaia (Robles et al, 1989, 1996; Quesada & Robles, 1995; Hernández, 2000; Aurell et al, 2002, 2003). Estes depósitos, mais os do Cenozóico, foram ainda deformados pela compressão alpina resultante da convergência das placas Euroasiática com a Ibérica durante o Cenozóico (Alonso et al., 1996). Além da Faixa Pirineica, essa deformação causou a elevação e inversão parcial da BA, através de reactivação de algumas estruturas anteriores (Alonso et al., 1996; Pulgar et al., 1999). Os padrões de falhas nos estratos do Meso-Cenozóico na BA (Fig. I.6), como descrito por Julivert et al. (1971), podem ser reconhecidos em *onshore*, e são compostos por três conjuntos principais de fracturas com diferentes orientações (Lepvrier & Martínez-García, 1990):

(1) Sistema de falhas NE – SO (tendencialmente) (Veriña, Luanco, Villaviciosa, Lastres, La Carrera, La Pena, etc...);

(2) Sistema de falhas orientadas SE-NO, atingindo o litoral em Avilés, e inclui Ventaniella ou Falha Cantábrica (Julivert, 1960; Martínez Alvarez, 1968), e também a Manzaneda, Nieva, Candás e falhas de San Martin, entre outros;

(3) Um terceiro sistema tendencialmente de ENE – OSO para ESE – ONO (Llanera, Naranco, Infiesto, Careses, etc...).

Estes sistemas de falhas foram formados durante o final da Orogenia Varisca, principalmente durante o início do episódio de *rifting* do Pérmico – Triásico, e foram reactivados em graus diferentes, como resultado de eventos de tensão e de compressão. A sobreposição directa do Cretácico Inferior (Aptiano) em sedimentos de várias idades em diferentes blocos separados por falhas NE – SO é indicativo do soerguimento e erosão antes da deposição desses estratos, que aparentemente pertencem a uma sucessão pós-*rift*. O papel da falha Ventaniella nesse momento não

é claro, mas para as outras falhas pertencentes ao mesmo sistema de NO-SE aparentemente controlaram a sedimentação do Mesozóico (Pujalte, 1988).

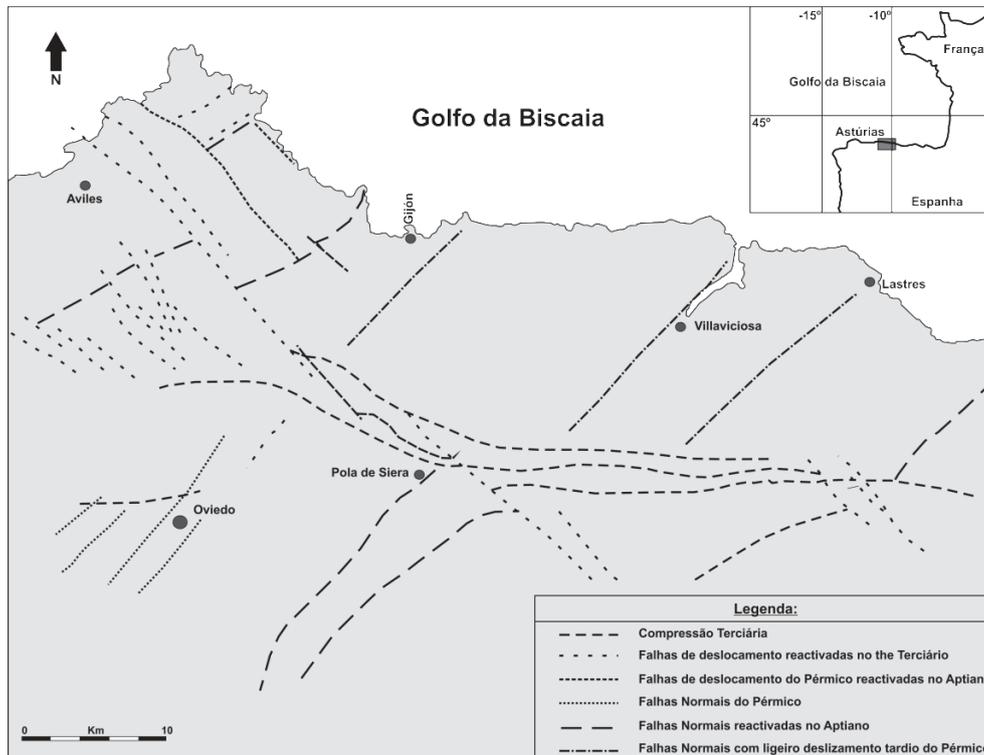


Figura I.6. Esboço com as principais fracturas das Astúrias, com indicação das idades de reactivação (retirado de Lepvrier & Martínez-García, 1990).

O desenvolvimento sedimentar da bacia durante o Mesozóico tem sido abordado sob o ponto de vista sedimentar (Valenzuela et al., 1986), evidenciando o papel desempenhado pelos diferentes sistemas de falhas durante o Jurássico. Nesse sentido, o enchimento sedimentar consiste numa sequência pós-Hercínica que é composta por duas sucessões discordantes, a primeira (**camadas Viñón**, Martínez-García, 1983a) compreende conglomerados, arenitos, lutitos, calcários e escoadas vulcânicas datados do Pérmico médio, a que se sobrepõem as **camadas de Villaviciosa** através de uma desconformidade, constituídas por arenitos vermelhos com intercalações de calcários e conglomerados carbonatados datados do Pérmico superior, sendo que estes sedimentos indicam o episódio de *rifting* inicial na BA, que provavelmente terá abortado antes dos sedimentos do Triássico se terem depositado (Martínez-García, 1981, 1983b; Martínez-García & Tejerina, 1985). As rochas do Triássico aparentemente desaparecem na parte oeste da bacia (Martínez-García, 1983b).

A sucessão do Jurássico (Virgili et al., 1971; Suárez-Vega, 1974; Valenzuela et al., 1985, 1986), tem sido descrita como duas sucessões sedimentares separadas por um desconformidade. A unidade inferior, denominada **Grupo de Villaviciosa**, inclui as

Fms de Gijón e Rodiles, datadas do Hetangiano ao Bajociano inferior, sendo constituídas por fácies costeiro-evaporíticas e fácies marinhas respectivamente.

Seguidamente, e após a emersão e meteorização, a unidade superior, predominantemente siliciclástica, denominada **Grupo de Ribadesella** foi depositada no Kimmeridgiano. É representado por fácies fluviais a deltas aluviais (**Fms de La Nora e Vega**), com um episódio transgressivo intercalado (**Fm de Tereñes**). Finalmente, uma reactivação final da área fonte originou um sistema fluvial (**Fm de Lastres**) (ver Valenzuela et al., 1986).

A sucessão do Cretácico inicia-se geralmente em *onshore* com camadas compostas essencialmente por calcários datados do Aptiano, sucessão que se sobrepõe discordantemente às sucessões mais antigas. A Sul da costa, a depressão central do Mesozóico-Terciário inicia-se geralmente com os depósitos do Albiano, salvo alguns depósitos do Aptiano, como no caso de Oviedo (zona Norte) (Sanchez de la Torre, 1982).

I.2.2.1. Jurássico Inferior

Apesar de possuir uma génese bastante semelhante à BL (no registo sedimentar durante o Jurássico Inferior), os primeiros depósitos carbonatados apontam para o Sinemuriano inferior com a deposição da **Fm de Gijón** (Fig. I.7) (Retiano- Sinemuriano inferior; Valenzuela et al., 1986), estabelecidos inicialmente em ambientes costeiros evaporítico-carbonatados que gradualmente evoluem para ambientes de plataforma interna pouco profunda. Durante o Sinemuriano superior inicia-se a instalação de meio realmente marinho, com a deposição da **Fm de Rodiles** (Fig. I.7) (Sinemuriano superior – Bajociano inferior; Valenzuela et al., 1986), com o primeiro **Membro (Mbr) de Buerres** (Sinemuriano superior – Pliensbaquiano), representando calcários nodulosos depositados em meios marinhos bastante rasos, enquanto o **Mbr de Santa Mera** (Pliensbaquiano – Bajociano inferior) mostra uma sedimentação hemipelágica com alternâncias margo-calcárias, típica de rampa carbonatada suavemente inclinada para Norte que, ao longo do tempo geológico varia de uma porção de rampa interna para uma rampa externa, aflorando ao longo da costa da Astúrias (Valenzuela et al., 1986; Aurell et al., 2003).

Durante o Pliensbaquiano, a sedimentação estava controlada em parte pela subsidência diferencial que originou pequenas depressões que, favoreceram a deposição de *black shales* (García-Ramos & Piñuela, 2010), em concreto nas zonas Jamesoni, Ibex e Margaritatus (ver Quesada et al., 2005; Comas-Rengifo & Goy, 2010; García-Ramos & Piñuela, 2010; García-Ramos et al., 2011; Bádenas et al., 2013), que

se enquadram dentro de um grande contexto transgressivo (subciclo transgressivo do ciclo transgressivo-regressivo maior do Jurássico Inferior em Aurell et al., 2003).

Cronostratigrafia e Biozona de Amonites			Litostratigrafia									
			Bacia Astúriana		Bacia B. Cantábrica							
Jurássico Inferior	Toarciano	Aaleniano	Opalinum	Fm Rodiles	Subunidade Superior	Mbr Santa Mera	Subunidade Inferior	Porção bioclástica	Mbr Calcário			
		Superior	Aalensis							Margas e calcários com níveis de Black Shales	Fm Castilho Pedroso	
			Pseudoradiosa									
			Insigne									
		Médio	Thouarsense									Fm Camino
			Variabilis									
	Bifrons											
	Inferior	Serpentinum										
	Pliensbaquiano	Tenuicostatum	Mbr Margoso									
		Superior (Domeriano)			Spinatum	Mbr Calcário						
Margaritatus												
Inferior (Carixiano)		Davoi										
Sinemuriano	Ibex	Mbr Buerres	Fm Puerto del Pozazal									
	Jamesoni											
	Superior			Raricostatum								
	Oxnotum											
Inferior	Turneri	Mbr Superior	Fm Sopena									
	Semicostatum											
	Bucklandi	Fm Gijón	Fm Villanueva de Puerta									

Figura I.7. Quadro litostratigráfico das unidades do Jurássico Inferior das Bacias das Astúrias e Basco-Cantábrica (composto a partir de Aurell et al. (2003), Quesada et al. (2005), Comas-Rengifo & Goy (2010) e Bádenas et al. (2013)).

I.2.2.1.1. Toarciano

Durante o Toarciano inferior a sedimentação exhibe o mesmo carácter hemipelágico do Pliensbaquiano, porém quase sem intervalos de *black shales*, sendo que os depósitos consistem em alternâncias de margas e calcários, com pequenos e poucos intervalos com elevados valores de COT (ver, por exemplo, Gómez et al., 2008; Gómez & Goy, 2011). Os depósitos deste intervalo encontram-se muito bem expostos ao longo das arribas das Astúrias, representando quase 45m de sucessão alternante de margas e calcários, pertencentes ao **Mbr de Santa Mera** da **Fm de Rodiles** (ver Valenzuela, 1988; Gómez et al., 2008).

São compostos por alternâncias rítmicas de calcários micríticos /margosos com margas escuras, só muito pontualmente ricas em MO. A terminologia biostratigráfica

de amonóides que consta na Fig. I.7 está de acordo com os trabalhos de Suárez-Vega (1974) e Goy et al. (1997). A passagem Pliensbaquiano – Toarciano é particularmente visível na praia de Rodiles.

I.3. Eventos Oceânicos Anóxicos

O conceito de Evento Oceânico Anóxico (EOA) foi proposto pela primeira vez por Schlanger & Jenkyns (1976), através de um projecto no Oceano Pacífico (*Deep Sea Drilling Project*).

Assumiu-se inicialmente que durante curtos intervalos geológicos condições deficitárias em oxigénio eram intensificadas e ampliadas em zonas oceânicas, estado químico que coincidia com a deposição e acumulação de sedimentos ricos em MO. Esses sedimentos mostram variações deposicionais e diagenéticas em vários locais o que revelou problemas na definição deste fenómeno, confiando unicamente na distribuição estratigráfica da MO (ver Tsikos et al., 2004).

O número de EOA nos estratos do Cretácico multiplicou-se ao longo do tempo (ver Schlanger & Jenkyns, 1976; Coccioni et al., 1987; Arthur et al., 1990; Leckie et al., 2002; Erba et al., 2004; Baudin, 2005), destacando-se o **EOA do Aptiano inferior** (Evento Selli, EOA 1a ~ 120 Ma) e o **EOA do Cenomaniano – Turoniano** (Evento Bonarelli, EOA 2 ~ 93 Ma). No Jurássico é reconhecido o **EOA – T** (~183 Ma) (ver, por exemplo, Jenkyns, 1980, 1985, 1988; Little & Benton, 1995; Pálffy & Smith, 2000; Hesselbo et al., 2000; Jourdan et al., 2007) (Fig. I.8), tema central do presente trabalho. No Paleozóico, por sua vez, são reconhecidos uma série de eventos semelhantes, sendo o **Evento Kellwasser do Devónico superior** o mais documentado (ver, por exemplo, Büggisch, 1991; Carmichael et al., 2014).

As causas destes eventos, alguns deles associados a extinções em massa, têm originado bastante discussão. A maioria dos autores acredita que estão associados a uma variedade de processos geoquímicos característicos. A principal causa apontada é o vulcanismo, através da libertação de gases de efeito estufa, iniciando-se o aquecimento global levando a um aumento da acidificação dos oceanos e conseqüente libertação de dióxido de carbono e dióxido de enxofre provocando um aumento da dissolução de carbonato. Outra causa indica uma libertação de metano a partir de gás biogénico hidratado, desencadeado quer pelo aquecimento das águas profundas do oceano, quer pelo peso sedimentar subjacente e / ou por falhas sin-sedimentares, produzindo um aumento da temperatura na água do mar e na atmosfera. O aceleração do ciclo hidrológico com o aumento do fluxo de nutrientes aos oceanos, a ressurgência intensificada, assim como a produtividade biológica são outras hipóteses apontadas (ver Jenkyns, 2010).

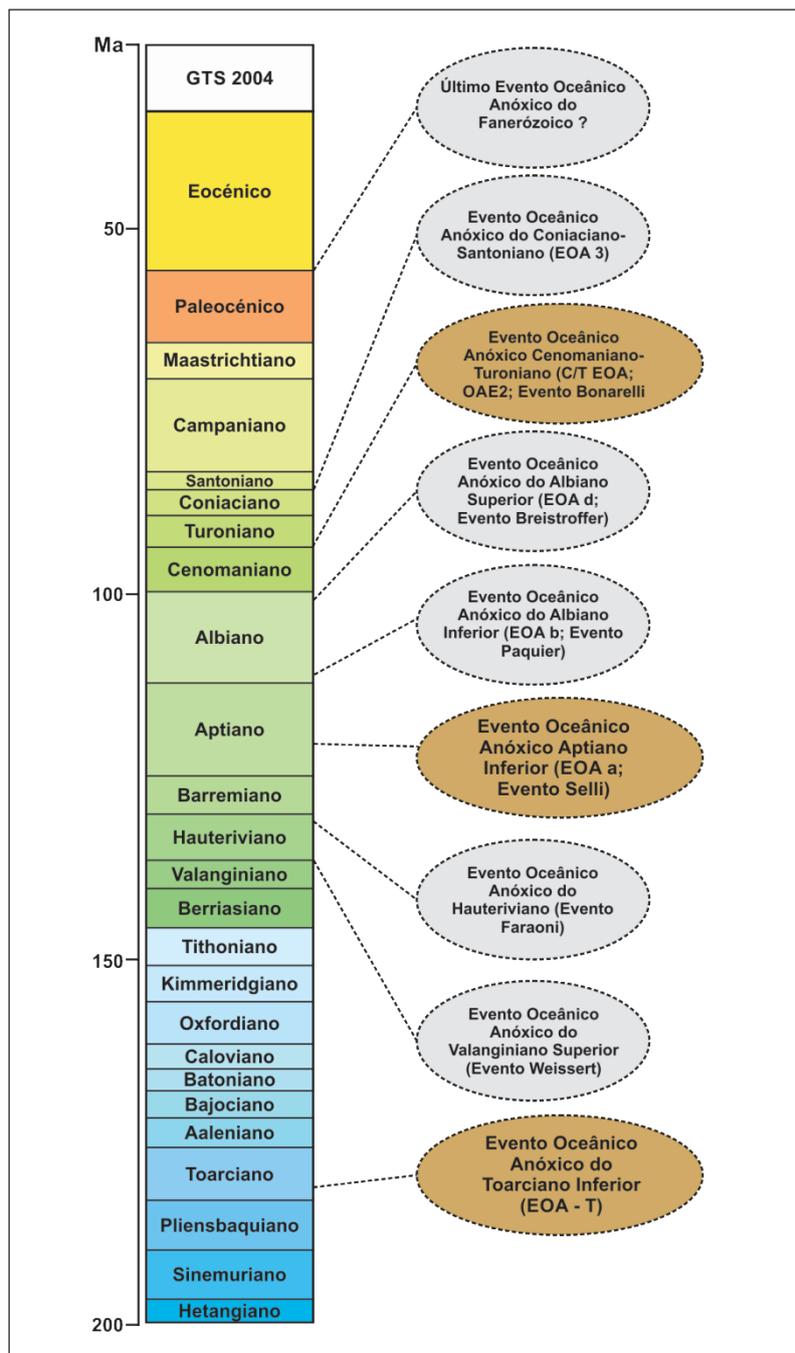


Figura I.8. Posicionamento estratigráfico dos EOA no Jurássico – Cenozóico, reconhecendo-se a castanho os três principais referidos no texto (retirado de Jenkyns, 2010).

I.3.1. Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior

O Toarciano inferior é caracterizado globalmente por depósitos em sistema marinho ricos em MO (ver, por exemplo, Jenkyns, 1985, 1988; Jenkyns et al., 2002; Hesselbo et al., 2000, 2007; Pearce et al., 2008), embora os principais controlos sobre produção e preservação de MO, tal como dito anteriormente, permaneçam controversos. A anoxia generalizada nas áreas epicontinentais do Tétis Ocidental tem sido atribuída a uma camada superficial de água com baixa salinidade que terá

causado um aumento da estratificação da coluna de água (Praus & Riegel, 1989; Littke et al., 1991; Sælen et al., 1996). Outras possibilidades incluem pequenas flutuações do nível do mar que controlavam as trocas de massas de água e, portanto, os níveis de oxigénio dissolvido em bacias semi-restritas nos mares epicontinentais da Europa Ocidental (Röhl et al., 2001; Schmid-Röhl et al., 2002; Frimmel et al., 2004).

Pelo contrário, Jenkyns (1985, 1988; um resumo é dado em Jenkyns, 2010) postulou ressurgência ligada ao EOA – T de escala global para causar as altas taxas de acumulação de carbono orgânico no Toarciano inferior. Tsikos et al. (2004) constatou que a definição de sedimentos do Toarciano ricos em MO com base na sua distribuição estratigráfica é problemático visto que a preservação e diluição da OM poderá ser afectada por variações locais em condições deposicionais e diagenéticos.

Mudanças climáticas globais durante o Jurássico Inferior criaram condições oceânicas que eram geralmente propícias ao desenvolvimento de anoxia. Este aquecimento climático terá começado com a liberação de grandes quantidades de gases de efeito estufa durante as erupções da Província Magmática do Atlântico Central (CAMP ~ 201 Ma; Marzoli et al., 1999; Whiteside et al., 2007). Um intervalo de relativo arrefecimento global durante o Pliensbaquiano superior (Price, 1999; Morard et al., 2003; Dera et al., 2010) terá sido seguido por uma grande actividade vulcânica associada à Província do Karoo – Ferrar (~ 184 – 183 Ma; ver, por exemplo, Encarnación et al., 1996; Svensen et al., 2007, 2012). Estas erupções serviram para induzir ainda mais o aquecimento climático na passagem Pliensbaquiano - Toarciano, levando a condições de ampliação do efeito de estufa referida anteriormente. O clima subtropical predominante foi acompanhado por um ciclo hidrológico acelerado com chuvas predominantes e intenso intemperismo continental que desencadearam um aumento de nutrientes nas águas superficiais dos oceanos, aumentando a produtividade primária (Parrish & Curtis, 1982; Parrish, 1993; Cohen et al., 2004). Além disso, o *rift* do Tétis Alpino foi associado a vários pulsos magmáticos regionais durante o final do Triássico até ao Jurássico Médio (Mohn et al., 2010; Decarlis et al., 2013) com o *break-up* oceânico a ocorrer na região dos Apeninos no Pliensbaquiano – Toarciano (Ratschbacher et al., 2004). Estas mudanças ambientais conjugadas produziram condições favoráveis à anoxia marinha e acumulação de *black shales* a diferentes escalas durante o Toarciano inferior. Vários estudos têm documentado variação significativa nos valores de carbono orgânico nas diversas bacias da Europa setentrional e meridional no Toarciano inferior (ver Jenkyns, 2010 e referências aí contidas). Considerando os *black shales* depositados em ambientes epicontinentais na Grã-Bretanha, França e Alemanha, estes chegam a atingir conteúdos de COT até 20% (ver, por exemplo, Küspert, 1982; Jenkyns & Clayton, 1997; Röhl et al., 2001).



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

II. Matéria Orgânica – Conceitos e Estado de Arte

Mestrado em Geociências – Área de especialização em Geologia do Petróleo

Junho, 2015

II.1. Faciologia Orgânica

A MO que está contida nos sedimentos e rochas sedimentares representa normalmente uma pequena proporção da porção sedimentar. É constituída por moléculas orgânicas (carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre) que derivam directa ou indirectamente da parte orgânica de organismos vivos (Tissot & Welte, 1984; Tyson, 1995; Peters et al., 2004). A sua presença nos sedimentos é reflexo de um processo dinâmico que envolve a produção, a deposição, a preservação e a consequente modificação durante a sua incorporação no ambiente deposicional (Tyson, 1995).

A fotossíntese é a base da produção de MO por organismos autotróficos. O processo de fotossíntese consiste na reacção do hidrogénio presente na molécula da água com o dióxido de carbono, e da absorção de energia (luz) produzindo MO sob a forma de glucose. Da glucose, organismos autotróficos (os que sintetizam a MO) podem metabolizar polissacarídeos e outros constituintes necessários para a própria subsistência, sendo o oxigénio libertado, criando-se condições necessárias para ocorrer produção de MO em massa.

A fotossíntese é o processo básico responsável pela produção de MO na Terra. Organismos autotróficos primitivos, como bactérias fotossintéticas e algas verdes - azuis, foram os primeiros responsáveis por esta produção em massa (Tissot & Welte, 1984), tendo estas constituído a principal fonte de produção do Pré-câmbrico ao Devónico. A partir do Devónico deu-se um aumento da produção primária pelo grande contributo fornecido pelos vegetais superiores, estando actualmente equiparada entre os ambientes continentais/ terrestres (Tyson, 1995; Mendonça Filho & Menezes, 2001; Mendonça Filho, 2010).

II.1.1. Geoquímica

II.1.1.1. Carbono orgânico total

A quantidade de MO em sedimentos e rochas sedimentares é usualmente expressa através do COT, o qual inclui tanto a MO insolúvel em solventes orgânicos (querogénio), como a MO solúvel em solventes orgânicos (betume), sendo esta última, aproximadamente, 0,1% a 0,2% do conteúdo de COT (Tissot & Welte, 1984).

Este procedimento permite quantificar a MO que está presente na rocha. Esta avaliação constitui um critério inicial na avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos (HC), podendo ser igualmente importante na interpretação de outros dados como a litologia, a origem da MO e o ambiente deposicional (Tissot & Welte, 1984; Tyson, 1995).

II.1.1.2. Enxofre

Através da análise dos teores de enxofre em sedimentos carbonatados é possível definir se o ambiente deposicional será oxidante ou redutor (maior concentração de enxofre será indicativo de ambiente redutor). Segundo Ivanov (1981), o ciclo do enxofre nos oceanos está directamente relacionado a ciclos de outros elementos tais como o carbono, oxigénio, cálcio e metais. O enxofre orgânico que chega ao fundo dos oceanos é intensamente decomposto por microorganismos nos horizontes superiores dos sedimentos sendo que cerca de 90% deste material orgânico é oxidado para sulfato e retorna para a coluna de água. O restante deposita-se nos sedimentos na forma de compostos orgânicos de enxofre.

II.1.1.3. Resíduo insolúvel

O resíduo insolúvel (RI) corresponde à fracção da amostra que não é eliminada pelo tratamento ácido, pressupondo-se que ocorreu eliminação total dos carbonatos durante a acidificação.

$$RI = (PI / PA) \times 100;$$

Onde:

- ✓ PI corresponde à massa da fracção insolúvel (massa da amostra descarbonatada)
- ✓ PA corresponde à massa inicial da amostra (massa inicial).

Deste modo, é assumida uma relação entre a percentagem de carbonato e o RI de cada amostra, que é dado pela seguinte fórmula:

$$\text{Carbonatos (\%)} = 100 - RI$$

II.1.2. Palinofácies

O conceito inicial foi introduzido por Combaz (1964), sendo a sua aplicação difundida por Tyson (1993, 1995), ao defini-la como o estudo palinológico dos ambientes deposicionais e do potencial de rochas geradoras de HC.

A análise de palinofácies é um estudo interdisciplinar a qual associa palinologia, sedimentologia e geoquímica orgânica e pode ser usada em conjunto com muitos outros estudos relacionados às geociências. Em trabalhos de palinofácies o operador tenta identificar os componentes palinológicos individuais (**fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa (MOA)**) (Fig. II.1) e suas proporções relativas em qualquer uma das amostras, atentando particularmente ao seu tamanho, forma e estado de preservação (Tyson, 1993, 1995) (Fig. II.2). Isto pode fornecer

informações sobre o tipo de aporte terrestre, condições redox, tendências transgressivas/regressivas e pode, também, permitir a subdivisão de unidades litologicamente uniformes.

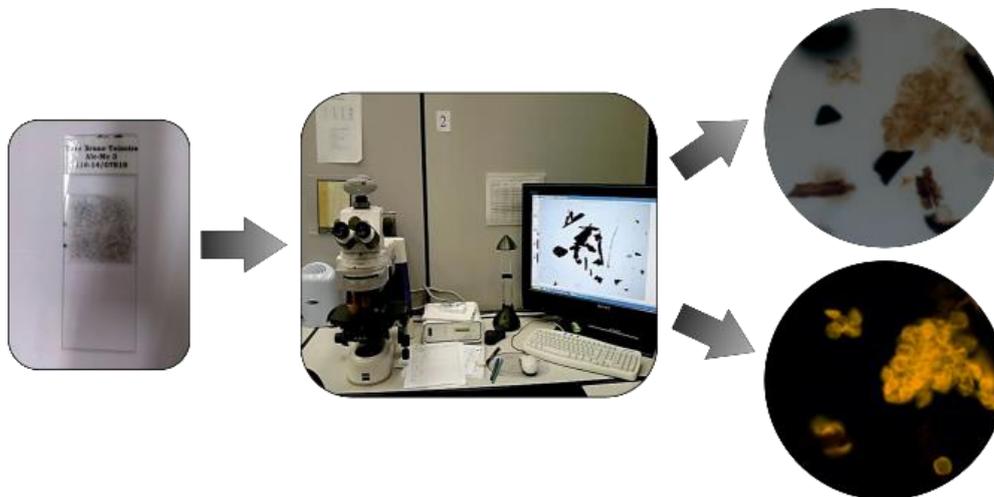


Figura II.1. Técnicas de palinofácies usadas, desde a fração orgânica à análise ao microscópio (fotografias referentes à observação da lâmina A12 no presente trabalho).

II.1.2.1. Fitoclastos

O termo fitoclasto foi introduzido por Bostick (1971) para descrever todas as partículas com o tamanho de argila ou areia fina do querogénio derivado dos tecidos altamente lignificados de vegetais superiores, isto é, o xilema ou fungos, com autofluorescência dependendo do tecido do qual derivam, sendo translúcidos ou opacos, apresentando-se bioestruturados ou estruturados ou “pseudoamorfos”.

Os fitoclastos são inicialmente divididos em não-opacos (de coloração amarelada a castanho escuro) (FNO) e opacos (pretos) (FO) quando observados em luz branca transmitida (LBT). As partículas não-opacas são ainda subdivididas de acordo com sua morfologia (Fig. II.3), presença ou ausência de elementos estruturais e diferenças no estado de preservação, assim como os opacos, que podem variar de tamanho e estado de preservação (alongados (FO Along), equidimensionais (FO Equi) e ainda corroídos (FO Corr). Estas subdivisões detalhadas permitem identificar um número maior de variações no grupo fitoclasto, sendo de particular importância para a identificação selectiva das tendências de preservação e condições de energia nos ambientes deposicionais (ver, por exemplo, Tyson, 1993, 1995).

Finalmente salientam-se ainda as **cutículas**, representando a camada de cutina da epiderme de folhas de vegetais superiores.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)

Grupos & Subgrupos		Descrição			
Matéria Orgânica Amorfa	«MOA» Material orgânico derivado de ataque microbiológico	Material não estruturado e com formato variado; cor: amarela-laranja- vermelho; laranja-marrom; cinza, algumas vezes com inclusões de palinóforos, fitoclastos, pirita. Pode exibir ou não colorações de fluorescência.			
	Bacteriana (Esteiras microbiais) Material derivado da produtividade microbiológica	Material amorfo não estruturado, intensamente fluorescente de origem bacteriana. Pode ser fina, 'pelicular' (Combaz, 1982), com impressões de ' crateras' pela dissolução de minerais carbonatados da matriz inorgânica no processo de isolamento por maceração ácida. Pode apresentar-se também sob a forma de placas densas, compactas, com contornos angulares.			
	Resina Derivado de vegetais superiores de florestas tropicais e subtropicais	Partícula não estruturada, hialina, usualmente arredondada, homogênea, fluorescente ou não- fluorescente			
Fitoclastos	Opaco	Equidimensional	Partícula de cor preta de forma quadrática. Sem bioestruturas internas.		
		Alongado	Partícula de cor preta de forma alongada. Comprimento três vezes superior à largura. Usualmente não apresenta estrutura interna, porém, os de forma alongada podem, ocasionalmente, apresentar perfurações.		
		Corroído	Partícula de cor preta com contornos difusos e irregulares		
	Não-Opaco	Hifas de Fungo	Não- degradado Contornos nítidos, podem ser levemente irregulares, ou mesmo lascados.	Hifas de Fungo	Filamentos individuais do micélio da fase vegetativa dos fungos
			Degradados Contornos irregulares e difusos, lascados	Não- bioestruturado	Partícula de cor marrom não-bioestruturada
		Pseudoamorfos Contornos difusos, não exibe coloração de fluorescência, altamente degradado	Cutícula	Partículas de cor amarelo-pálido a marrom claro, delgadas, com estrutura celular, em alguns casos com estômatos visíveis. Ocasionalmente, podem ocorrer materiais cuticulares mais espessos, nesse caso a cutícula está associada às camadas mais internas do vegetal, como por exemplo, córtex ou epiderme.	
		Amorfizados Contornos difusos, exibe coloração de fluorescência, oriundo de retrabalhamento microbiológico	Membrana	Partículas de cor amarelo-pálido, comumente transparentes, sem estrutura celular	
		Em decomposição «altamente preservado» Contornos irregulares sob luz branca transmitida, exibe coloração de fluorescência. As características petrográficas indicam elevado grau de preservação química que só é possível graças a condições específicas.	Bioestruturado	Partícula de cor marrom bioestruturada Estriado Listrado Bandeado Perfurado.	
	Escleriteo	Células que formam o tecido esclerenquimático, com parede secundária espessada e impregnadas de lignina e são encontradas em diferentes partes do vegetal (raiz, caule e folha) e têm a função de sustentação e resistência. Podem ocorrer total ou parcialmente carbonizados por processos de combustão e/ou oxidação. Podem ser classificados como componentes opacos (pretos) ou não-opacos.			
	Palinóforos	Esporomorfo	Esporo	Palinomorfo terrestre produzido por pteridófitas, briófitas e fungos	Palinomorfo de forma triangular ou circular, apresentado a marca trilete ('Y') ou monolete (uma cicatriz). Ornamentação variada. * Podem ocorrer como mássulas (<i>Azolla</i>), aglomerados e tétrades.
Grão de Polén			Palinomorfo terrestre produzido por gimnospermas e angiospermas	Palinomorfo com morfologia complexa a simples, usualmente esférico a subesférico; ornamentação variada, pode apresentar aberturas * Podem ocorrer como aglomerados e tétrades.	
Microplâncton de água doce		Botryococcus	Algas Chlorococcales	Colónias globulares irregulares; tamanho 30 a 200µm, algumas vezes com vários lóbulos; laranja-marrom Carbonífero- Recente	
		Pediastrum		Algas verdes coloniais, radialmente simétricas; tamanho 30-200µm em diâmetro com dois chifres no anel externo das células. Células internas podem ser de forma irregular com espaços entre elas ou compactas. Jurássico- Recente	
Microplâncton marinho		Dinocistos	Restos de cistos produzidos durante a parte sexual do ciclo de vida da Classe Dinophyceae	Principal característica é a paratabulação que divide a teca do cisto em placas retangulares ou poligonais separadas por suturas. Três morfologias principais: proximados, cavados e coroados. Muitas vezes com abertura (arqueólio) através do qual ocorre o encistamento. Jurássico- Recente. Existem espécies atuais de água doce.	
		Prasinófitas	Microfosséis produzidas por pequenas algas quadri-flageladas (Divisão Phylophyta)	Maioria, como Tasmanites, são esféricas, diâmetro 50 a 2000µm	
		Acritarcos	Algas sem status taxonômico, afinidade incerta e de origem provavelmente polifléctica e a maioria está relacionada a cistos de algas fotossintéticas, microscópicas.	São eucariontes e unicelulares de pequena dimensão (5-150µm) constituídos de cavidade central, circundada por uma parede de camada simples ou múltipla de esporopolinina. Possuem simetria, forma, estrutura e tipo de desenvolvimento da ornamentação bem variados. Surtem no Pré-Cambriaco, com auge no Ordovício- Devónico e quase extintos no Permio-Carbonífero. No Meso-Cenozoico exibem baixa diversidade. Algumas formas de água doce têm sido observadas do Permico ao Recente	
Zoomorfo		Palinoforaminífero	Película interna quitinosa que reveste a carapaça de foraminíferos	Revestimento orgânico interno de testas de microfóraminíferos recuperados na preparação de amostras para análises de palinologia. Exibe coloração bege, marrom claro a marrom escuro. Os principais morfotipos, baseado no arranjo das câmaras, são representadas por câmaras simples, unissoriais, bisseriais, espiraladas e compostas.	
		Escolecodonte	Elementos dispersos do aparelho bucal de anelídeos pliquetas	Peça bucal, composta por quitina. Ordovício inferior- Recente	
		Quitinozário	Vesículas em formato de fracos ou pequenas garrafinhas ocas (30-2000 µm), afinidade incerta	Constituem um grupo extinto de organismos marinhos dotados de testas orgânicas de quitina. Ordovício- Devónico	
Outros	Ex: <i>Spongiophyton</i> , <i>Zooclastos</i> (<i>Graptólitos</i> , <i>Ovos de copépoda</i>)				

Figura II.2. Resumo da classificação dos vários grupos morfológicos (in Mendonça Filho et al., 2010a).

Ocasionalmente podem ocorrer materiais cuticulares não planares, de natureza esponjosa (Parry et al., 1981), as **membranas** representando tecidos não-celular de origem cuticular ou epidermal e **hifas de fungo** que representam restos de fungos que estão normalmente sob a forma de hifa.

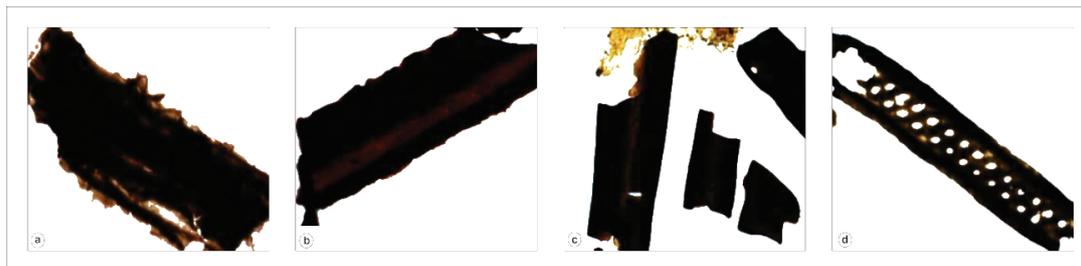


Figura II.3. Exemplos de fitoclastos não - opacos bioestruturados: **a** - Estriado; **b** - Listrado; **c** - Bandado; **d** - Perfurado, observados em LBT (in Mendonça Filho et al., 2014b).

II.1.2.2. Palinomorfos

O termo “Palinomorfo” refere-se a todos os microfósseis de parede orgânica resistentes ao ataque com ácido clorídrico e ácido fluorídrico.

Os palinomorfos (Fig. II.4) são somente divididos em **esporomorfos** de origem terrestre e **organismos aquáticos**. Os esporomorfos englobam todos os palinomorfos que são derivados de macrófitas terrestres. Se os esporomorfos forem submetidos a um processo de degradação, podem parecer “desbotados” e mostrar um colapso da parede e estrutura interna, escurecimento, perda da intensidade de fluorescência em luz azul incidente (LAI) e, algumas vezes, perfurações devido ao ataque de bactérias ou inclusões de sulfuretos (pirite em geral). Podem ser divididos em **esporos**, produzidos por plantas talófitas, briófitas e pteridófitas, ou em **pólenes**, produzidos por coníferas e cordaites (Taylor & Taylor, 1993), sendo que estes se podem estar dispostos em tetrades e aglomerados.

No grupo dos **organismos aquáticos** é possível dividi-los em **Microplâncton de água doce**, salientando-se os gêneros *Botryococcus*, *Pediastrum* e *Scenedesmus*, e o **Microplâncton de parede orgânica marinho**, que inclui os grupos **prasinófitas**, **acritarca** e **dinocistos** (cistos de dinoflagelados), e os **zoomorfos**. É possível agrupar palinomorfos que devido ao seu estado de preservação ou ausência de feições diagnósticas não podem ser seguramente determinados, denominando-se **palinomorfos indiferenciados**.

Esta divisão fornece indicações da proximidade de fontes fluviais e informação sobre tendência transgressiva/regressiva das sucessões sedimentares.

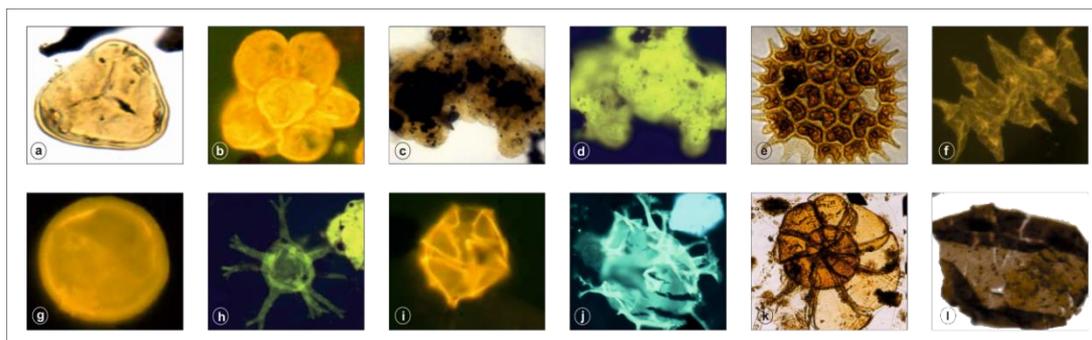


Figura II.4. Exemplos do grupo palinomorfos: **a** - Esporo (LBT); **b** - Grãos de pólenes (dispostos em aglomerado) (LAI); **c** - *Botryococcus* (LBT); **d** - *Botryococcus* (LAI); **e** - *Pediastrum* (LBT); **f** - *Scenedesmus* (LAI); **g** - *Tasmanites* (LAI); **h** - Acritarca (LAI); **i** - Dinocisto (LAI); **j** - Dinocisto (LAI); **k** - Palinoforaminífero (LBT); **l** - Zooclasto (LBT) (Imagens cedidas pelo LAFO – UFRJ).

II.1.2.3. Matéria orgânica amorfa

A **MOA** (Fig. II.5) é representada por uma MO não estruturada com formas ou contornos irregulares, com coloração cinza-preta a laranja-castanho. Este material apresenta tipicamente uma matriz granular heterogênea frequentemente com manchas pretas, podendo representar inclusões de pirite. Deriva de bactérias, fitoplâncton ou agregados orgânicos degradados (Tyson, 1993). Outros materiais amorfos podem ser o produto de material de vegetais superiores (Bustin, 1988) porém, este tipo de material, não é considerado MOA no seu “sensu” usual (Tyson, 1995).

O estado de preservação da MOA é importante na caracterização de condições deposicionais e na determinação do potencial de HC.

Finalmente e resultando de produtos naturais de vegetais superiores, especialmente de coníferas, existe a **Hialina/ Resinas** (Parry et al., 1981), considerada como material amorfo.

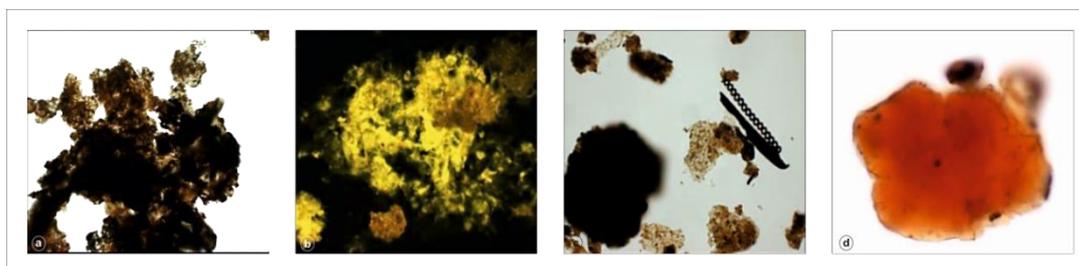


Figura II.5. Exemplos do grupo MOA: **a** - MOA (LBT); **b** - MOA bacteriana (LAI); **c** - MOA derivada de tecidos vegetais (LBT); **d** - Resina (LBT) (in Mendonça Filho et al., 2014b).

II.1.3. Biomarcadores

Os biomarcadores foram descobertos inicialmente em 1934 por Alfred Treibs quando encontrou pigmentos de porfirina em “*Black Shales*” e a ligação destes compostos orgânicos com o precursor clorofila. Mais recentemente o termo

biomarcador foi introduzido por Seifert & Moldowan (1986) para substituir o termo “fósseis moleculares”.

A MO sedimentar contém complexas associações de marcadores biológicos, os quais são componentes que têm preservado, no total ou em parte, seu esqueleto básico durante e após a diagénese, sendo um reflexo do composto precursor do organismo que contribuiu com a MO ao tempo de deposição do sedimento (Eglinton, 1973).

Os marcadores biológicos são componentes com especificidade estrutural indicativa de uma origem biológica. Os componentes precursores destes biomarcadores sofrem somente uma pequena modificação diagenética, tanto que suas feições diagnósticas são mantidas. Os biomarcadores podem ser aplicados na determinação da origem biológica dos componentes orgânicos, bem como na determinação paleoambiental, maturação da MO, migração e biodegradação de HC e ainda correlações entre óleo-óleo e óleo-rocha geradora (ver, por exemplo, Peters, 1986; Moldowan et al., 1986; Philp et al., 1988; Peters et al., 2005; Mendonça Filho, 2010)

Os HC que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Seifert, 1975), e podem ser divididos em ***n*-alcanos (alcanos normais), terpanos e esteranos.**

II.1.3.1. *n* - Alcanos

São constituintes sempre presentes em amostras geológicas (Tissot & Welte, 1984) e consistem em cadeias de HC lineares, apresentando ligações saturadas. Os *n*-alcanos (alcanos normais) (Fig. II.6) com maior massa molecular, em especial ***n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31** representaram MO terrestre (Peters et al., 2005), os *n*-alcanos com massa molecular intermédia estariam relacionados com MO marinha, enquanto os de baixa massa molecular, em especial ***n*-C17**, estão normalmente associados a materiais bacterianos (Hunt, 1995), porém podem produzir também *n*-alcanos de alta massa molecular (Gelpi & Oró, 1968; Mendonça Filho & Menezes, 2001).

Estes componentes derivam de vegetais terrestres superiores, organismos fitoplanctónicos e bactérias, mostrando uma distribuição de componentes de baixo a alto peso molecular (n.º de átomos de carbono).

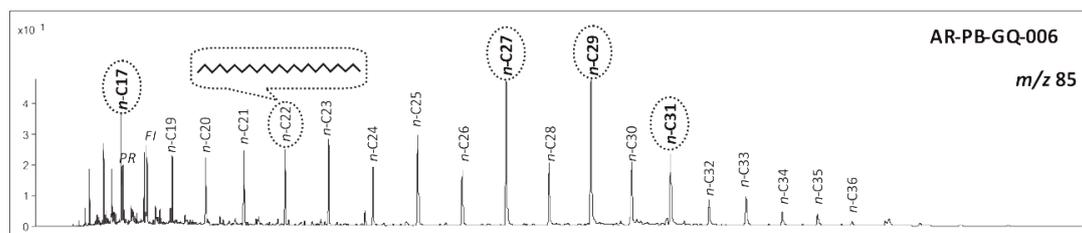


Figura II.6. Fragmentograma de massa m/z 85 (n -alcanos), onde são salientados os n -C17, n -C27, n -C29, n -C31 e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do n -C22 (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ).

A sua distribuição pode ser importante como parâmetro ambiental, fornecendo indícios sobre a sua origem biológica. Os n -alcanos leves e ímpares são de origem algal (Brassell et al., 1978; Cranwell, 1978; Peters & Moldowan, 1993), entretanto no material mais maturo essa interpretação deve ser mais cautelosa, uma vez que moléculas mais pesadas podem ser fragmentadas em moléculas menores (Tissot & Welte, 1984).

O índice preferencial de carbonos (IPC, ou CPI em inglês) aplicados aos n -alcanos é a razão entre moléculas com quantidade ímpar de carbono sobre as pares, na faixa de 22 a 34 átomos. Este índice, apresentado seguidamente, fornece o grau de transformação da MO e pode ser utilizado como um indicativo de maturação (Han & Calvin, 1969).

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{C25+C27+C29+C31+C33}{C24+C26+C28+C30+C32} + \frac{C25+C27+C29+C31+C33}{C26+C28+C30+C32+C34} \right]$$

Com o aumento da maturação a concentração de n -alcanos pares tende a aumentar, em detrimento das ímpares. Portanto, razões de IPC maiores que 1 acusam MO imatura, e tendem a unidade, conforme se aumenta a maturação (Bray & Evans, 1961; Killips & Killips, 2005).

II.1.3.1.1. Alcanos isoprenóides acíclicos

Este grupo compreende os alcanos acíclicos ramificados, formando várias combinações decorrentes da ligação de unidades isopreno n -C5 (Mendonça Filho & Menezes, 2001), resultando nos isoprenóides regulares (forma mais comum na geosfera), os quais incluem componentes como Pristano (Pr) e Fitano (Fi), e os isoprenóides irregulares, com ligação *head to tail* e estendem-se do n -C8 ao n -C250 sendo que os isoprenóides de baixo peso molecular serão até ao n -C20 e de alto peso molecular todos acima do n -C20 (Peters et al., 2005).

- **Alcanos isoprenóides acíclicos de cadeia curta**

Os isoprenóides regulares, são as formas mais comuns de ocorrer em MO sedimentar, sendo o Pr e o Fi os mais abundantes (Tissot & Welte, 1984). Pr e o Fi são provenientes da diagénese do fitol e fitol (cadeia lateral da molécula de clorofila) por processos de oxidação e redução respectivamente (Fig. II.7), porém uma fonte bacteriana não pode ser descartada para estes componentes.

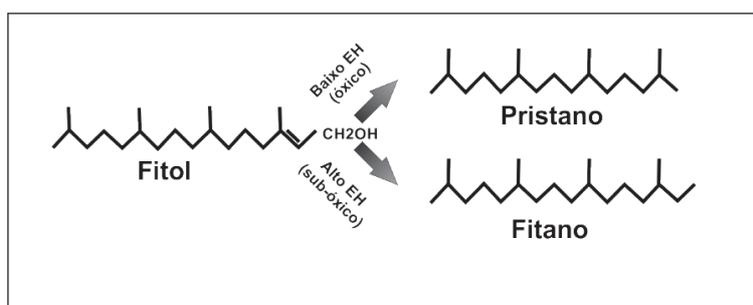


Figura II.7. Origem diagenética do Pr e Fi a partir do fitol (*in* Peters et al., 2005).

Diferenças na razão Pr/ Fi podem reflectir diferentes informações de oxidação, durante as etapas iniciais da degradação da MO. Assim sendo, altos valores (próximos a 3) da razão Pr/ Fi acusam um ambiente deposicional óxido, característico de MO terrestre, enquanto para ambientes anóxicos, normalmente hipersalinos ou carbonatados, a razão Pr/ Fi é menor que 1 (Peters et al., 2005).

Existe ainda, relação entre os isoprenóides e *n*-C17 e *n*-C18, capazes de sugerir origem, grau de biodegradação e maturação da MO. Em que, Pr/*n*-C17 e Fi/*n*-C18 > 1 sugerem MO imatura; ainda, altos valores de Pr/*n*-C17 indicam MO de origem terrestre, enquanto que os altos valores para Fi/*n*-C18 acusam MO de origem marinha (Peters & Moldowan, 1993).

Além da fonte comum para estes componentes (clorofila), outras fontes também já foram propostas para a formação do Pr e do Fi (Goossens et al., 1984; Risatti et al., 1984; Rowland, 1990). Ten Haven et al. (1987) e Mello et al. (1988a) sugeriram que a razão Pr/ Fi provavelmente deverá reflectir a relação entre seus precursores e a química dos ambientes deposicionais e não somente as condições óxicas ou anóxicas de um sedimento.

- **Alcanos isoprenóides acíclicos de cadeia longa**

Os iso-alcanos de cadeia longa geralmente seguem a tendência *n*-C25 < *n*-C27 < *n*-C29 < *n*-C31, típica de fontes tropicais (Jeng, 2006).

Dentro destes, destacam-se o *n*-C25 regular (2,6,10,14,18-pentametilicosano) e *n*-C30 (Esqualano) (Fig. II.8) são os mais comuns em

sedimentos e rochas geradoras ricos em MO e óleos, associados a ambientes de salinidade elevada. Alguns autores porém têm sugerido que estes dois componentes e muitos dos isoprenóides acíclicos de cadeia longa, podem-se originar dos lipídios de archaeobactéria, os quais poderiam ser esperados ser mais abundantes em nichos ecológicos específicos correspondendo a ambientes extremos (águas hipersalinas) (ver Brassel et al., 1981; Moldowan et al., 1985).

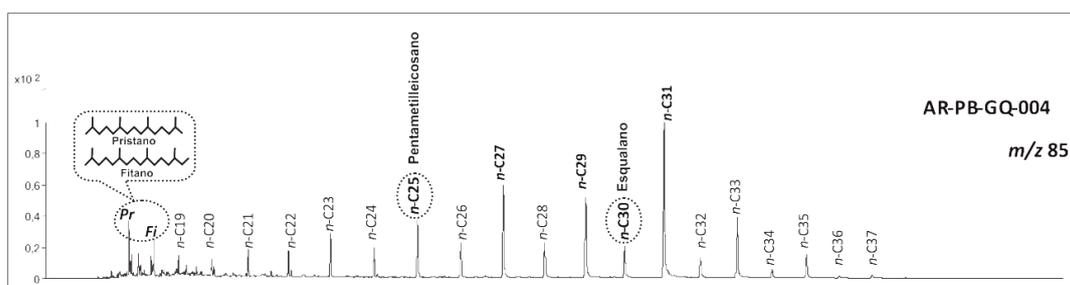


Figura II.8. Fragmentograma de massa m/z 85 (n - alcanos), onde são salientados os n -C25, n -C27, n -C29, n -C30 e n -C31, e ainda com a ilustração da estrutura moléculas do Pr e Fi (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ).

II.1.3.2. Terpanos

Os terpanos cíclicos apresentam uma forte resistência à biodegradação (Connan et al., 1980) podendo ser divididos em três grupos principais: **tricíclicos**, **tetracíclicos** e **pentacíclicos**:

II.1.3.2.1. Terpanos tricíclicos

Os terpanos tricíclicos (Tric) são compostos por 3 anéis (Figs. II.9 e II.10) e podem variar do Tric C19 ao Tric C54 (Peters et al., 2005). Têm sido reconhecidos como componentes usuais de sedimentos e óleos de várias origens (Aquino Neto et al., 1982). Existem evidências de que estes componentes são derivados de pteridófitas, visto possuírem uma estrutura semelhante ao sesquiterpeno cheilanthatriol, contudo também há possibilidade de derivarem de bactérias já que, também associam o composto triciclohexaprenol, considerado importante constituinte da membrana de células de organismos procariontes (ver, por exemplo, Ourisson et al., 1982; Aquino Neto et al., 1983; Philp, 1985).

São mais resistentes que os pentacíclicos e assim a razão entre os mesmos pode ser um indicativo da maturação da MO (ver, por exemplo, Seifert & Moldowan, 1981; Peters & Moldowan, 1993). Elevadas abundâncias dessas séries sugerem um ambiente deposicional entre marinho normal e hipersalino, sugerindo indirectamente que seus precursores são suprimidos pela condições de hipersalinidade.

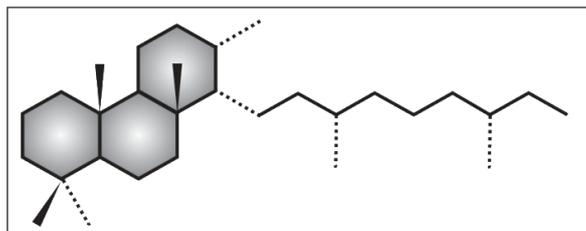


Figura II.9. Exemplo da estrutura molécula de um terpano tricíclico (*in* Peters et al., 2004).

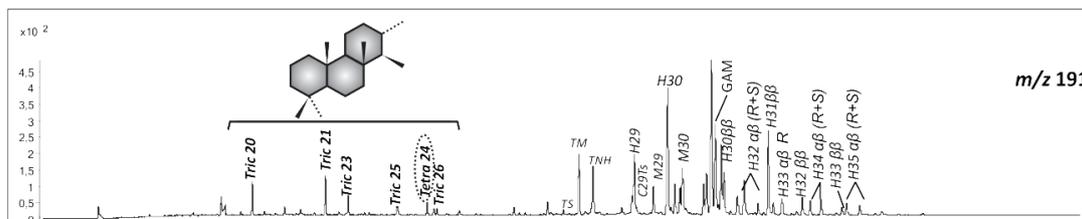


Figura II.10. Fragmentograma de massa m/z 191 (terpanos), onde são salientados os Tric 20, Tric 21, Tric 23, Tric 25, Tetra 24 e Tric 26 (terpanos tricíclicos e tetracíclicos) e ainda com a ilustração da estrutura molécula dos terpanos (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ).

II.1.3.2.2. Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos ocorrem entre o Tetra C24 e Tetra C27 (Hunt, 1995), existem várias hipóteses para a formação destes compostos tais como, degradação termocatalítica de hopanos pentacíclicos precursores durante a maturação térmica, abertura por acção microbiana do anel E de hopanóides ou ainda formação de cadeias cíclicas, a partir do precursor esqualano, finalizando no anel D, são todas abordadas por Trendel et al. (1982), sendo as duas primeiras hipóteses as mais prováveis.

Dos compostos mais importantes, salienta-se o Tetra C24 (ou simplesmente Tetra 24) (Figs. II.10 e II.11) visto que, é o encontrado em maior abundância estando relacionado com a geração, que segundo Connan et al. (1986) é observada uma predominância de terpanos tetracíclicos sobre os tricíclicos em amostras carbonatadas-evaporíticas, enquanto Philp & Gilbert (1986) encontraram a mesma relação em óleos derivados de vegetais.

Por último importa salientar que os terpanos tetracíclicos aparentemente são mais resistentes à biodegradação e maturação do que os hopanos (Peters et al., 2005).

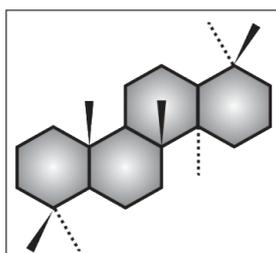


Figura II.11. Representação da estrutura molécula de um terpano tetracíclico (*in* Mello, 1995).

II.1.3.2.3. Terpanos pentacíclicos

São moléculas de 29 a 35 carbonos, distribuídos em 4 anéis de seis e um de cinco carbonos. São derivados de reacções de redução e desidratação (durante a diagénese) do bacteriohopanotetrol, presente nas membranas celulares dos organismos procarióticos (como por exemplo, bactéria e cianobactérias) (Waples & Michihara, 1991). São divididos nos grupos **hopanóides** e **não hopanóides**:

- Os **hopanóides** encontram-se bem distribuídos na biosfera e geosfera. Derivam de membranas de procariontes, onde conferem rigidez e robustez, assim como os esteróis no caso dos eucariontes (Hunt, 1995). São amplamente distribuídos entre as bactérias, cianobactérias e outros organismos primitivos, ocorrendo também em pteridófitas, líquens e em alguns vegetais superiores (Ourisson et al., 1982).

Os hopanos (Fig. II.12) referem-se a compostos contendo 30 átomos de carbono. Com a perda de 1, 2 ou 3 grupos metil, acrescentam-se os prefixos nor-, bisnor- ou trisnor-, respectivamente. Quando há um acréscimo de grupos metil, os hopanos são chamados de hopanos estentidos ou homopanos. Mudanças na configuração dos hopanos podem ocorrer. A configuração 17 β (H), 21 β (H) ou simplesmente $\beta\beta$ é encontrada em organismos vivos e são termodinamicamente menos estáveis. Sedimentação, diagénese e maturação convertem rapidamente os $\beta\beta$ hopanos para configurações 17 β (H), 21 α (H), também chamados de moretano ou $\beta\alpha$ hopano, e 17 α (H), 21 β (H) ou $\alpha\beta$ hopanos, que são mais estáveis. A conversão de moretano para $\alpha\beta$ hopanos só é possível em altas temperaturas, através do intermediário $\beta\beta$ hopanos (Peters et al., 2005). Logo, a razão entre moretanos e seus correspondentes $\alpha\beta$ hopanos diminui com a maturação térmica (Mackenzie et al., 1980), passando de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para valores menores que 0,15, em rochas geradoras maduras (Peters et al., 2005). No entanto, Rullkötter & Marzi (1988) associam a ocorrência de moretano a aportes sedimentares continentais, enquanto Ten Haven et al. (1985) relacionam a origem dos $\alpha\beta$ hopanos através da redução dos hopenos, bem mais do que pela isomerização do estereoisômero $\beta\beta$.

Estes compostos são derivados de bactérias (Peters et al., 2005). A distribuição mais comum destes hopanos apresentam um padrão de queda no tamanho dos picos C31 ao C35, usualmente representando fácies clásticas (Waples & Machihara, 1991). Contudo, a predominância dos homopanos C33 e C34 podem reflectir inputs de diferentes tipos de bactérias (Peters & Moldowan, 1991). Enquanto a presença de elevados picos de C35 (especificamente maiores que C34) pode indicar condições anóxicas, durante a deposição (Peters & Moldowan, 1991; Peters et al.,

2005), ou ambientes hipersalinos e carbonatados (Connan et al., 1986; Ten Haven et al., 1988).

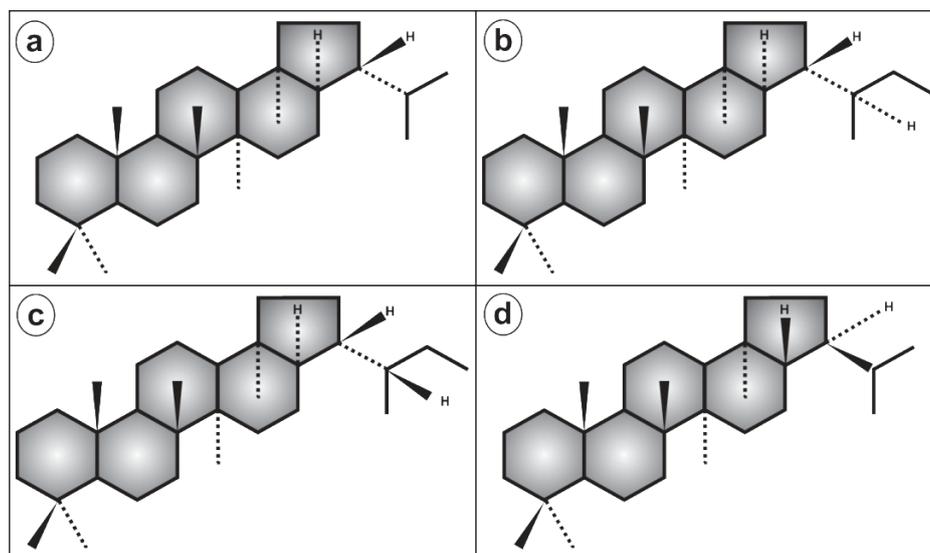


Figura II.12. Representação da estrutura dos Hopanos: a - Hopano; b - Homohopano 22R; c - Homohopano 22S; d - Moretano (*in* Peters et al., 2005).

- Os **não hopanóides** são geralmente derivados de vegetais superiores (caso do oleanano). O **gamacerano** (Figs. II.13 e II.14) é outro caso destas estruturas porém, a sua origem está associada a organismos procariontes, provavelmente ao composto tetrahymanol (Hunt, 1995). Está relacionado com episódios hipersalinos, podendo ocorrer em ambientes carbonato-evaporíticos (Moldowan et al., 1985) e/ ou ambientes com estratificação da coluna de água (Schoell et al., 1994). Por se tratar de um composto que ocorre em diferentes ambientes de sedimentação (marinho, lacustre, salino, água doce), a sua importância como marcador biológico reside mais na sua abundância do que na sua ocorrência, verificada no índice de gamacerano.

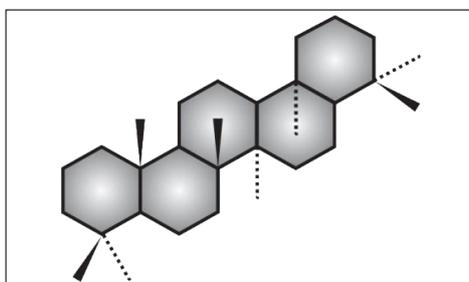


Figura II.13. Representação da estrutura do Gamacerano (*in* Peters et al., 2004).

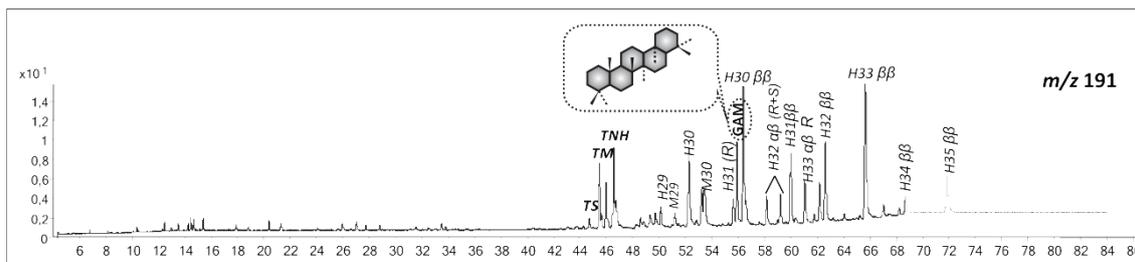


Figura II.14. Fragmentograma de massa m/z 191 (terpanos), onde são salientados o Ts, Tm e TNH (hopanóides) e ainda com a ilustração da estrutura molecular do gamacerano (não-hopanóide) (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ).

II.1.3.3. Esteranos

São derivados da redução de esteróis ou cetonas esteróides, os quais são muito difundidos em vegetais superiores e algas (Mackenzie et al., 1982). Após a morte de um organismo, os esteróis são convertidos em esteranois, em seguida esterenos e finalmente em esteranos (Hunt, 1995) (Fig. II.15), sendo então divididos em **esteranos regulares** e **esteranos rearranjados**.

À exceção da perda de átomos de oxigênio e hidrogenação das ligações duplas, os esteranos e os seus precursores (esteróis) têm apresentado estruturas idênticas. A formação de novos esteranos ocorre por ação biológica e gera apenas o epímero 20R, que é gradualmente convertido numa mistura de esterano R e S durante a maturação (Peters et al., 2005).

Os principais esteróis precursores de esteranos apresentam 27, 28, 29, e 30 átomos de carbono em sua estrutura e são normalmente encontrados em organismos fotossintéticos (Waples & Machihara, 1991). O esterano C30, também conhecido como 24-propilcolestano, é um composto encontrado exclusivamente em material de origem marinha, enquanto os esteranos C27, C28 e C29 (colestano, ergostano e 24-etilcolestano, respectivamente) encontram-se em sedimentos de diversas origens (Moldowan et al., 1985).

Diversos organismos podem produzir o mesmo composto esterano. A presença em maior quantidade do composto C27 estará associada à ocorrência de fitoplâncton marinho, enquanto o C29 será indicativo de uma forte contribuição de MO terrestre. Finalmente, o esterano C28 é normalmente o menor dos três esteranos, e estará relacionado com uma grande contribuição de algas lacustres (Waples & Machihara, 1991).

As razões referentes à isomerização dos esteranos normalmente são reportadas utilizando o composto C29, devido à fácil identificação no fragmentograma. As relações baseadas nos esteranos C27 e C28 mostram normalmente interferência por coeluição dos picos (Peters et al., 2005) (Fig. II.16).

Entre os esteranos regulares podem ocorrer mudanças estereoquímicas nos carbonos C14 e C17. Os esteranos relativamente imaturos, em geral apresentam a configuração $5\alpha(\text{H})$, $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ ou $\alpha\alpha\alpha$, a qual é derivada da molécula esteroide $8\beta(\text{H})$, $9\alpha(\text{H})$, $10\beta(\text{CH}_3)$, $13\beta(\text{CH}_3)$, $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$, (Peakman et al., 1989). Factores como a maturação térmica e catálise podem transformar esteranos em $5\alpha(\text{H})$ $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ R em $5\alpha(\text{H})$ $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ 20 S e/ ou $5\alpha(\text{H})$ $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ 20 R e 20 S, ou $\alpha\beta\beta$ ou $\alpha\beta\beta$ 20R e 20S (Seifert & Moldowan, 1981). Porém, outros estudos apontam a formação de esteranos de configuração $5\alpha(\text{H})$ $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ 20R e 20S em amostras imaturas de ambientes hipersalinos (Ten Haven, 1986; Rullkotter & Marzi, 1988; Peakman et al., 1989).

Diasterenos ou esteranos rearranjados são provenientes dos esteróis rearranjados (Mackenzie et al., 1982), de configuração $5\beta(\text{CH}_3)$, $8\alpha(\text{H})$, $9\beta(\text{H})$, $14\beta(\text{CH}_3)$ (Peakman et al., 1989), bem como ocorre entre os esteranos regulares, os diasteranos apresentam espécies C27, C28, C29 e C30 como as mais frequentes, diferindo-se apenas por apresentarem grupos metil ligados aos carbonos C5 e C14 e átomos de H ligados aos carbonos C10 e C13 (Waples & Machihara, 1991) e estereoisômeros 13α , $17\beta(\text{H})$ 20R e 20S e 13β , $17\alpha(\text{H})$ 20R e 20S. Comparada a esteranos regulares, altas quantidades relativas de diasteranos parecem depender tanto da maturação quanto da litologia dos sedimentos (Waples & Machihara, 1991). Mackenzie et al. (1980) associam o crescimento da razão diasterano/ esteroide ao aumento da profundidade das amostras. Já Ten Haven (1986) faz uma relação directa desta mesma razão à presença de sítios ácidos catalisadores, encontrados em minerais argilosos, encontrados durante a diagénese.

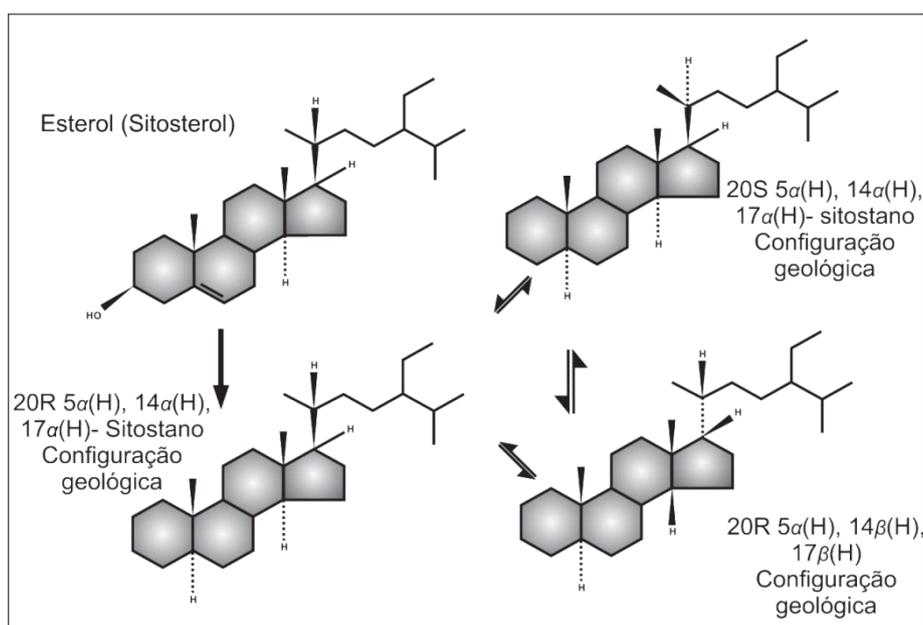


Figura II.15. Esquema de origem dos Esteranos a partir dos Esteróis (in Mackenzie et al., 1982).

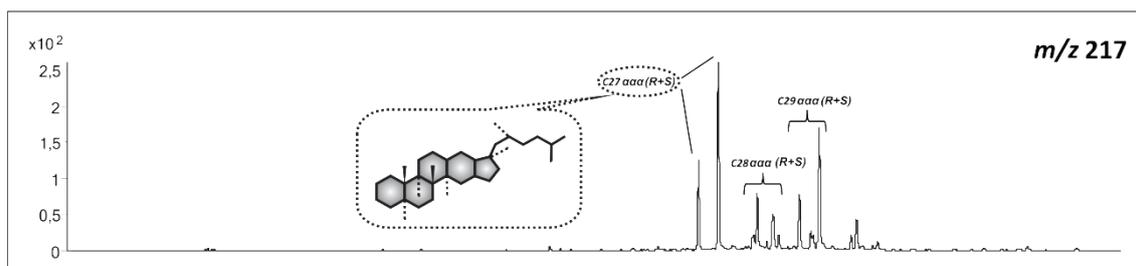


Figura II.16. Fragmentograma de massa m/z 217 (esteranos), onde são salientados o C27aaa (R+S), C28aaa (R+S) e C29aaa (R+S), e ainda com a ilustração da estrutura molecular do C27aaa (R+S) (fragmentograma cedido pelo LAFO – UFRJ).

II.2. Maturação Térmica

A evolução térmica das rochas sedimentares, durante o processo de maturação (diagénese, catagénese e metagénese) causa várias alterações químicas na estrutura e conseqüentemente nas propriedades físicas da MO. Tais alterações são irreversíveis e podem ser consideradas como indicadores de maturação (Mendonça Filho et al., 2014a).

O aumento da maturação térmica da MO provoca uma alteração gradual na coloração que pode ser observada na luz transmitida, de amarela em amostras imaturas para laranja, acastanhada e pretas, culminando em detritos orgânicos opacos. Estas alterações de coloração nos palinórfos (principalmente esporórfos) produzidas devido ao aumento do enterramento e temperatura podem provocar também alterações químicas nos componentes orgânicos e podem ser usadas para avaliar numa escala numérica o estado de alteração térmica (Staplin, 1969; Lerche & McKenna, 1991; Marshall, 1991).

II.2.1. Índice de Coloração de Esporos

A coloração original de alguns componentes orgânicos das rochas sedimentares, tais como esporórfos, é alterada de acordo com o efeito térmico a que foram submetidos, tornando-se mais escuros com o aumento da temperatura. A atribuição de valores numéricos a estas variações de coloração constitui o índice de coloração de esporos (ICE), a partir do qual são desenvolvidos estudos de maturação térmica (ver, por exemplo, Mendonça et al., 2014a). O ICE foi proposto para dar linearidade ao conjunto de amostras analisadas em função do aumento de profundidade e temperatura, através da mudança de coloração dos esporórfos (numa escala de 1 a 10 com intervalos de 0,5) (Fig. II.17).

Os valores de reflectância equivalente de vitrinite são obtidos através da tabela de conversão proposta por Fisher (1980), em que correlaciona os dados de ICE com as paleotemperaturas calculadas através da reflectância da vitrinite, mostrando a

distribuição dos valores de ICE e reflectância da vitrinite para razões de aquecimento constantes.

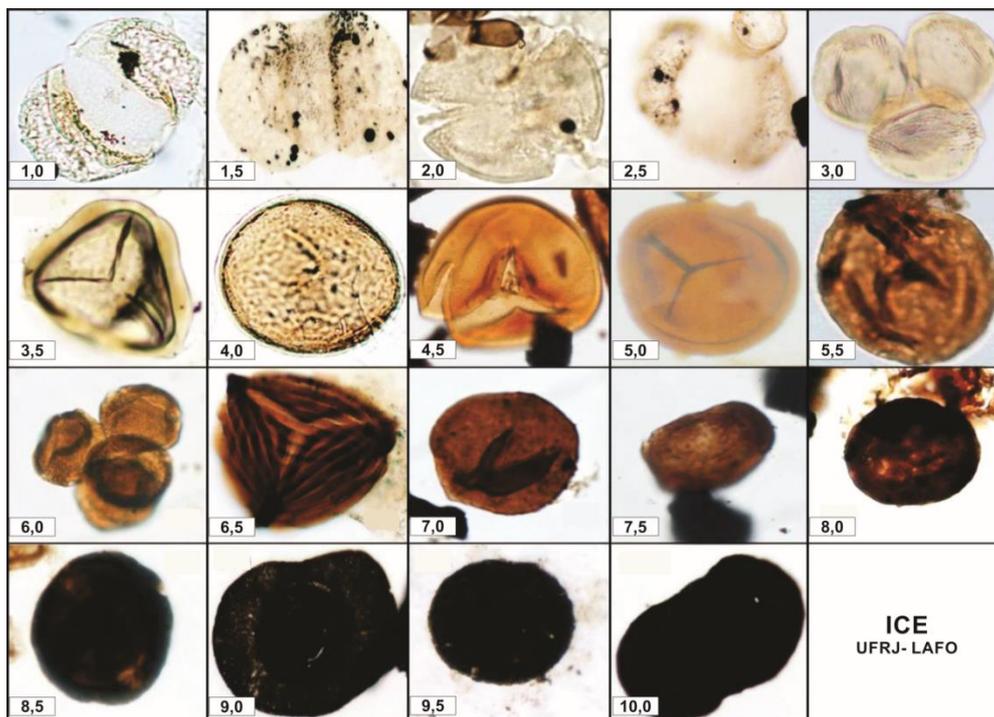


Figura II.17. Índice de coloração de esporos (ICE) escala proposta por Fischer et al. (1981) (in Mendonça Filho et., 2014a).

II.2.2. Determinação do Poder Reflector da Vitrinite

Os macerais correspondem aos constituintes orgânicos microscópicos do carvão e encontram-se subdivididos em três grupos: o grupo da liptinite, o grupo da vitrinite e o grupo da inertinite (Taylor et al., 1998). O grupo da vitrinite é, geralmente, o mais abundante e a atribuição de valores numéricos para a medida da **reflectância da vitrinite** constitui um padrão internacional e é considerado **um dos parâmetros mais importantes e mais utilizados em estudos de evolução térmica da MO sedimentar**.

II.3. Estudos Anteriores no Jurássico Inferior das Bacias Estudadas

Tanto a BL como a BA apresentam magníficos afloramentos passíveis de serem visitados e estudados. Apesar de terem aumentado os estudos/trabalhos em outros intervalos estratigráficos, o Jurássico Inferior foi o mais intensamente estudado na temática da MO em ambas as bacias, concretamente no que diz respeito às técnicas acima apresentadas.

II.3.1. Bacia Lusitânica

Partindo do estudo da MO e, tal como referido anteriormente, os intervalos do Jurássico Inferior, concretamente o Sinemuriano e Pliensbaquiano, foram pioneiros, no que diz respeito à sua caracterização e estudo (ver, por exemplo, Duarte et al., 2010a, 2010b). Contrariamente ao que se observa noutras bacias europeias, o Toarciano da BL não mostra grande registo em MO (ver, por exemplo, Duarte & Soares, 2002; Duarte et al., 2004a, 2004b; Duarte, 2007; Hesselbo et al., 2007; Suan et al., 2008a; Pittet et al., 2014).

Na BL a primeira abordagem a este tema, com base num controle estratigráfico de alta resolução, foi realizado por Duarte et al. (2005), onde se faz uma apresentação preliminar da variação do COT no Jurássico Inferior da BL. A este trabalho seguem-se outros, com diversos objectivos na área da geoquímica (COT, pirólise Rock-Eval, biomarcadores) e faciologia orgânica, com propósitos relacionados como o potencial de geração de HC ou com questões paleoambientais. Tendo por base o conhecimento estratigráfico de alta resolução referido anteriormente, destacam-se as contribuições de Oliveira et al. (2006), F. Silva, et al. (2006, 2007, 2010), Duarte et al. (2010a, 2010b, 2011, 2012, 2013), Ferreira et al. (2010a, 2010b), Matos et al. (2011), R. Silva et al. (2011a, 2011b, 2012, 2013), Correia et al. (2012), Mendonça Filho et al. (2013) e Poças Ribeiro et al. (2013).

II.3.2. Bacia das Astúrias

No caso da BA, e também relacionado com estudo da MO, os intervalos do Jurássico inferior, concretamente o Sinemuriano e Pliensbaquiano, foram também eles pioneiros, no que diz respeito à sua caracterização e estudo, envolvendo as principais técnicas de estudo da geoquímica e petrografia orgânica (ver, por exemplo, Suárez-Ruiz & Prado, 1995; Suárez-Ruiz, 1988; Borrego et al., 1996). Contrariamente ao Jurássico Inferior da BL, denota-se aqui um menor número de estudos baseados numa estratigrafia de alta resolução.

Apesar do Toarciano inferior desta bacia mostrar níveis ricos em MO, os estudos existentes de geoquímica limitam-se praticamente à análise de COT (ver Gómez et al., 2008; Gómez & Goy, 2011).



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

III. Locais Estudados e Metodologias Laboratoriais

III.1. Intervalo Estratigráfico Estudado e Locais Amostrados

De modo a evidenciar essencialmente as variações no conteúdo em MO no EOA – T, a amostragem iniciou-se no Pliensbaquiano superior, concretamente na Zona Emaciatum e na Zona Margaritatus e terminou na Zona Levisoni e na Zona Serpentinum, nos perfis estudados na BL e BA respectivamente (Fig. III.1).

Cronostratigrafia		Bacia Lusitânica			Bacia das Astúrias				
		Biostr. de Amonites	Litostratigrafia (Generalidade da Bacia)		Biostr. de Amonites	Litostratigrafia			
Jurássico Inferior	Toarciano	Aaleniano	Opalinum	Fm Póvoa da Lomba	Opalinum	Fm Rodiles	Mbr Santa Mera	Subunidade superior	Porção Bioestratigráfica
			Aalensis		Pseudoradiosa			Margas e calcários com braquiópodes	
		Meneghini	Speciosum		Margas e calcários margosos com bioconstruções de espongiários				
		Bonarellii	Thouarsense		Margas e calcários margosos com <i>Hildoceras</i> e <i>C. nod. em plaquetas</i>				
	Médio	Gradata	Variabilis	Margas e calcários margosos com <i>Hildoceras</i> e <i>C. nod. em plaquetas</i>	Subunidade Inferior			Margas e calcários com amonites	
		Bifrons	Bifrons	Margo-calcários com fauna de <i>Leptaena</i>					
	Inferior	Levisoni	Serpentinum		MC BS				
		Polymorphum	Tenuicostatum						
	Domeriano	Emaciatum	Fm Lemedé	Spinatum					
		Margaritatus	Fm Vale das Fontes	Margaritatus					

Figura III.1. Quadro estratigráfico (composto a partir de Duarte & Soares, 2002; Aurel et al., 2003, Quesada et al., 2005, Comas- Rengifo & Goy, 2010 e Bádenas et al., 2013), com indicação a cinzento do intervalo estudado em cada bacia.

Tal como referido anteriormente, foram escolhidos para este estudo dois locais de referência de cada uma das bacias, Alcabideque em Portugal e Rodiles em Espanha. A amostragem em Alcabideque efectuou-se junto à empresa Floema (coordenadas: 40° 6'45.79"N; 8°27'48.40"W), enquanto em Rodiles efectuou-se junto às arribas da praia de Rodiles (coordenadas: 43°32'19.12"N; 5°22'25.96"W) (Fig. III.2).

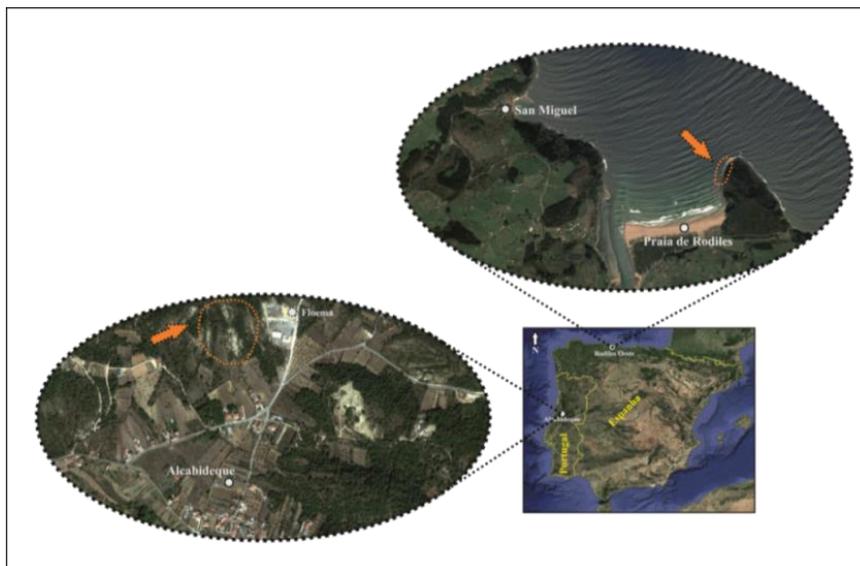


Figura III.2. Localização dos locais de amostragem (adaptado do Google Earth, 2015).

III.1.1. Alcabideque: Perfil Estratigráfico Estudado

As unidades do Toarciano inferior na região de Alcabideque, incluídas na Fm de S. Gião, assentam na Fm de Lemedo (Duarte & Soares, 2002) e mostram aspectos únicos em toda a bacia (Duarte, 1991, 1995). É neste local que afloram as **Margas Chocolate**, unidade lítica que corresponde à base do Mbr CNP (Duarte & Soares, 2002) e que assentam no Mbr MCFL descritas pela primeira vez por Duarte (1995).

A amostragem realizada em Alcabideque (Fig. III.3) teve por base os perfis estratigráficos de Duarte (1995) e Pittet et al. (2014), onde se define as Margas Chocolate. Neste perfil foram recolhidas 14 amostras (A1 a A14) nos níveis mais margosos: 2 amostras (A1 e A2) no topo da Fm de Lemedo (topo do Pliensbaquiano superior), 6 amostras no Mbr MCFL (A3 a A8; Zona Polymorphum) e 6 amostras nas Margas Chocolate (A9 a A14; base do Mbr CNP, base da Zona Levisoni) da Fm de S.Gião.

III.1.2. Rodiles: Perfil Estratigráfico Estudado

As unidades do Pliensbaquiano superior – Toarciano inferior na região de Rodiles, tal como referido no cap. I, estão incluídas no **Mbr de Santa Mera da Fm de Rodiles** (Valenzuela, 1988; Gómez et al., 2008). A amostragem realizada em Rodiles (Fig. III.4) teve por base o perfil estratigráfico de Gómez & Goy (2011). Neste perfil foram recolhidas 16 amostras (R1 a R16) nos níveis mais margosos: 1 amostra (R1) na Zona Margaritatus, 5 amostras (R2 a R6) na Zona Spinatum do Pliensbaquiano superior, 3 amostras na Zona Tenuicostatum (R7 a R9), 7 amostras na Zona Serpentinum (R10 A R16) e ainda 3 fragmentos carbonosos (Rv1 a Rv3; Zona Serpentinum) do Toarciano inferior.

III.2. Metodologias Laboratoriais

Após recolha de amostras (no campo) e devida identificação de suas proveniências efectuou-se um trabalho laboratorial, este realizou-se em duas etapas distintas. A primeira passou pela selecção das amostras a estudar e posterior identificação de características particulares de cada uma, e uma outra (realizada no Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LAFO – UFRJ), Brasil) com o tratamento de cada amostra e posterior análise de palinofácies e biomarcadores para obtenção de resultados.

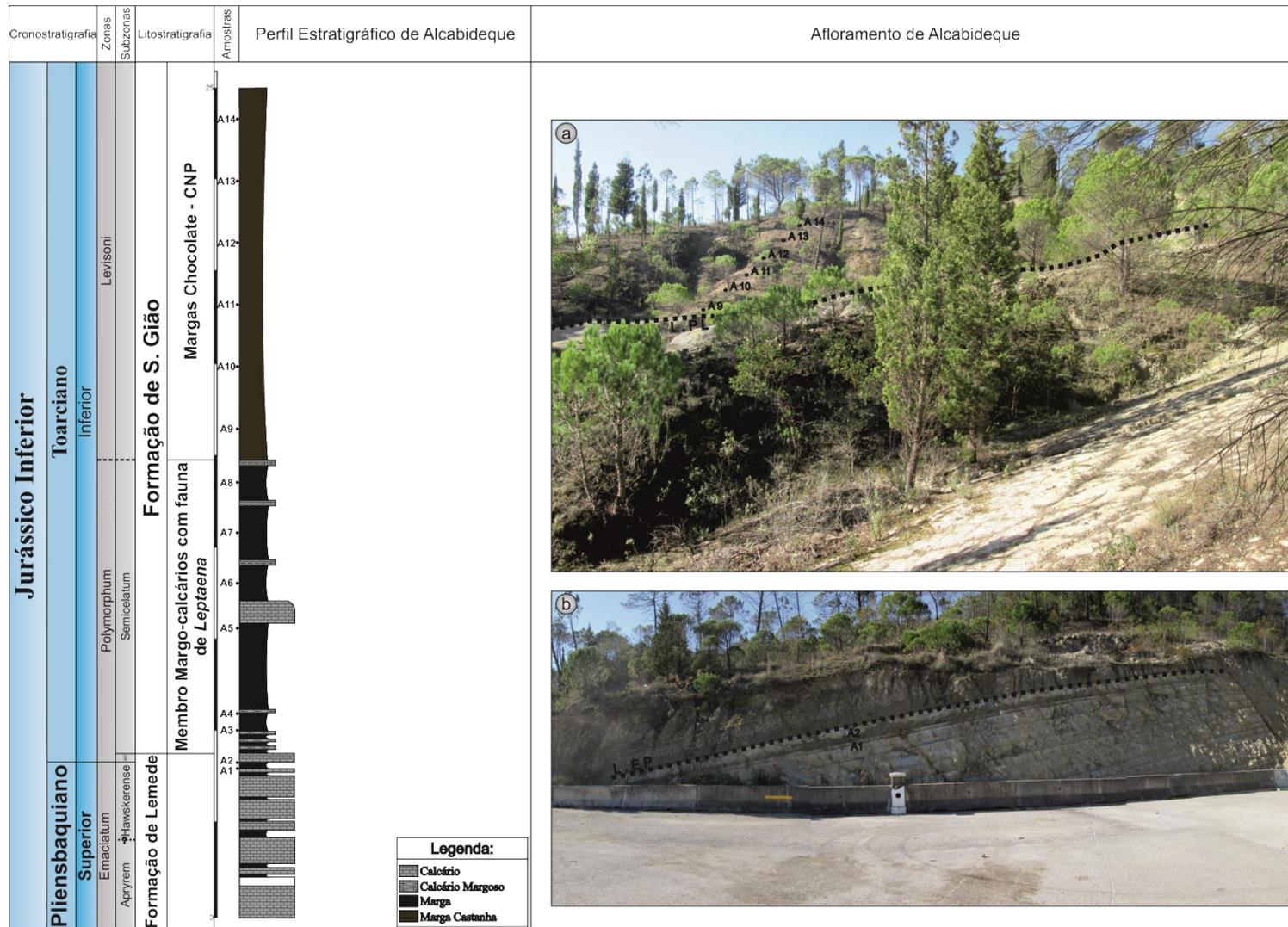


Figura III.3. Perfil estratigráfico de Alcabideque, onde se pode observar a amostragem efectuada e ainda a vista geral das Fms de Lemedede e de S. Gião (amostras A1 a A14). **a** - Sucessão margosa da Fm de S.Gião; **b** - Contacto entre as fms de Lemedede e S.Gião. L.E.P – Limite entre as zonas Emaciatum e Polymorphum; L.PL – Limite entre as zonas Polymorphum e Levisoni.

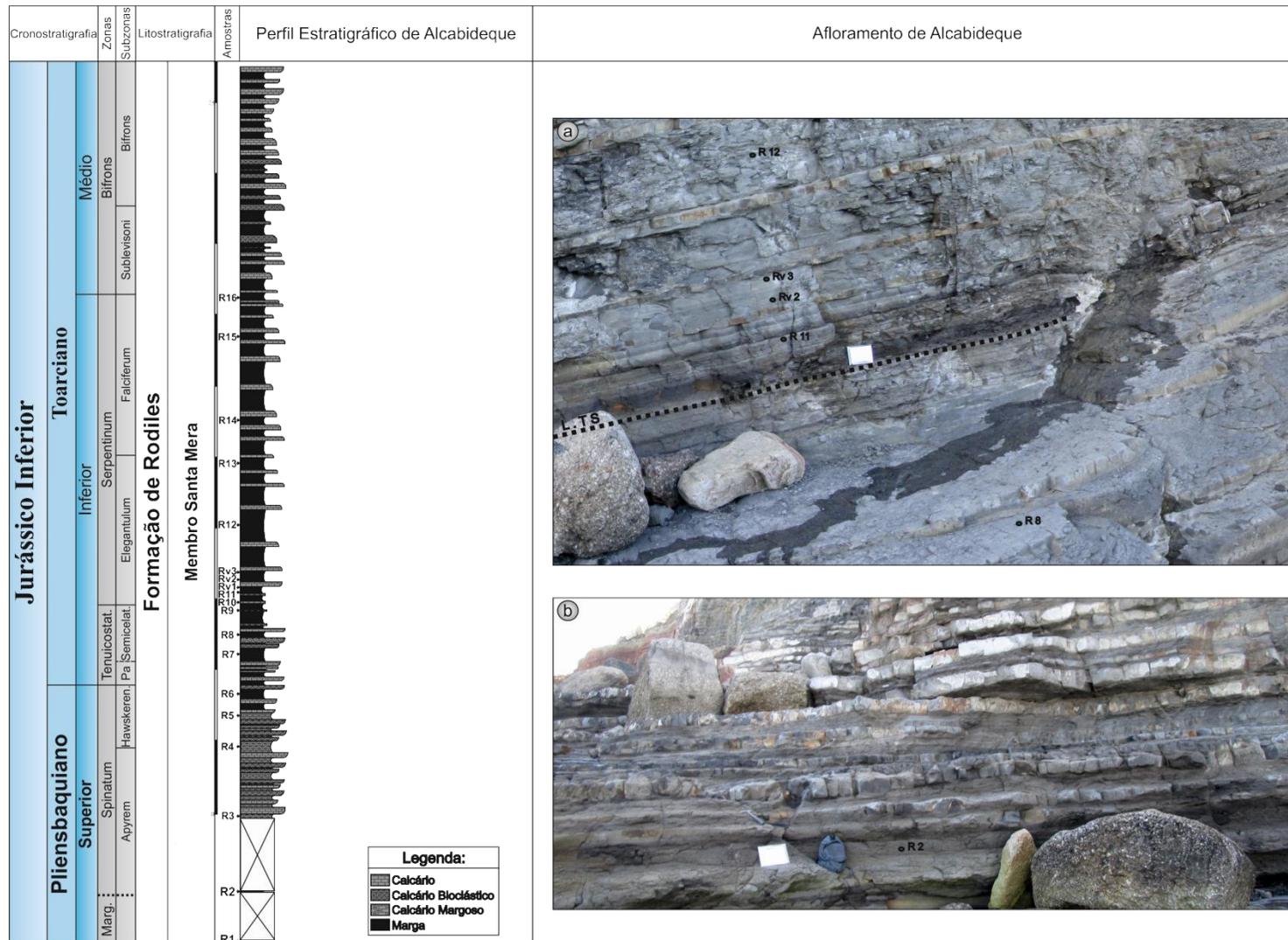


Figura III.4. Perfil estratigráfico de Rodiles (segundo Gómez & Goy, 2011), onde se pode observar a amostragem efectuada e ainda a vista geral do Mbr de Santa Mera da Fm de Rodiles (amostras R2 a R16). **a** - Contacto entre as zonas Tenuicostatum e Serpentinum; **b** - Sucessão margosa da base da Zona Spinatum. L.T.S – Limite entre as zonas Tenuicostatum e Serpentinum. Marg= Margaritatus.

III.2.1. Amostragem e Tratamento de Amostras

De cada camada analisada recolheu-se cerca de 500 gramas de rocha, que foi acondicionada em sacos de plástico transparentes devidamente identificados.

Após este passo, todas as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (LABSED – DCTUC) para a escolha das amostras a serem enviadas para o LAFO – UFRJ, para se realizarem técnicas de **geoquímica (COT, enxofre e RI)**, de **palinofácies** e o estudo de **biomarcadores**.

III.2.2. Preparação de Amostras

Antes de analisadas, as amostras foram fragmentadas de modo a obter dimensões de aproximadamente 2mm; após a fragmentação, foram colocadas numa estufa à temperatura de 50°C durante dois dias.

III.2.2.1. Geoquímica

A quantidade de MO em sedimentos e rochas sedimentares corresponde à percentagem, em massa, de carbono orgânico e inclui tanto a MO insolúvel (querogénio), como a MO solúvel (betume) (Tissot & Welte, 1984). Para cada amostra analisada obedeceu-se ao seguinte procedimento:

- Uma massa de cerca de 0,5 gramas de sedimento foi pulverizada no almofariz de ágata. Em seguida, pesou-se 0,26 gramas num porta-amostra de porcelana filtrante (de massa conhecida) e adicionou-se ácido clorídrico a 50% onde permaneceu em repouso por 24 horas, para eliminação da fracção carbonatada.
- Lavagem com água destilada quente (100°C) para eliminação dos cloretos, durante uma hora, e finalmente neutralizou-se com água destilada à temperatura ambiente (conferindo com papel universal), após isso descarta-se o excesso de água.
- Efectua-se a secagem numa estufa a 65°C, durante aproximadamente 3 horas. Após arrefecimento, os cadinhos foram novamente pesados.
- A amostra é sujeita à combustão e no programa do equipamento foi introduzida a sua massa inicial, ou seja, a massa que amostra possuía antes da acidificação.

O COT e enxofre foram quantificados em simultâneo por um analisador **LECO SC-144DR** (Fig. III.5) que é composto por um forno em atmosfera de oxigénio (superseco) à temperatura de 1350°C o que leva à combustão total dos elementos pelo processo de oxidação-redução e um determinador (infravermelhos).



Figura III.5. Analisador LECO SC-144DR (LAFO – UFRJ).

Para a análise, introduziu-se cada porta-amostra contendo a amostra, no forno do equipamento e o registo das concentrações dos gases carbono e enxofre foi obtido em percentagem de peso relativo à amostra através das células de infravermelho do aparelho. Com excepção das espécies dipolares como o azoto, hidrogénio e oxigénio, todas as outras moléculas são absorvidas na região do infravermelho. O sinal analógico da célula é processado no circuito integrado e é convertido em digital, sendo depois registado no circuito digital e feita a leitura directa da quantidade de carbono na amostra, em percentagem (ou ppm). As análises foram efectuadas em duplicado, apresentando uma exactidão de 99%.

O RI é um parâmetro que foi calculado (ver II.1.1.3) depois de analisadas as amostras.

III.2.2.2. Palinofácies

A palinofácies é considerada provavelmente a técnica mais eficaz na caracterização de fácies orgânica já que **permite uma observação directa do conteúdo orgânico das rochas sedimentares**. Os procedimentos, a seguir descritos, seguem os propostos por Mendonça Filho (1999) Mendonça Filho et al. (2010a) (Fig. III.6) e foi aplicada utilizando a amostra total de sedimento, por se tratar de amostras de afloramento.

- Fragmentou-se a amostra de rocha em partículas de pequenas dimensões com o auxílio de um martelo, com um cuidado especial para não contaminar a amostra. Em seguida, colocaram-se os fragmentos num saco de plástico devidamente identificado.

- Pesagem de 20 gramas de sedimento e colocação num béquer de plástico com a referência da amostra, para o primeiro estágio de maceração por acidificação.

- Para remover a fracção carbonatada utiliza-se ácido clorídrico a 37% (uma quantidade suficiente para cobrir todo o material rochoso) por 18 horas. Posteriormente, o resíduo ácido foi descartado e as amostras lavadas com água filtrada, de modo a neutralizar o material que restou (adicionar água filtrada à amostra, num béquer (600 ml), aguardando-se a decantação do material). O material foi então peneirado com uma peneira de malha de poliéster (entre 10 μ m e 20 μ m) e apenas o material retido foi introduzido novamente no béquer, rejeitando-se o que passou na peneira. Adicionou-se água filtrada à fracção retida, que foi mantida em repouso até decantar e peneirou-se novamente. Este procedimento foi repetido até que o pH da fase líquida estivesse neutro.

- Para a remoção da fracção silicatada utilizou-se ácido fluorídrico a 40% por 24 horas. A neutralização da amostra foi feita após esse período, acrescentando água filtrada no béquer (600 ml) e esperando que todo o material assentasse no fundo por decantação. Em seguida, a amostra foi sujeita a um novo processo de peneiramento.

- Para eliminar os possíveis fluossilicatos formados nas etapas anteriores, utilizou-se ácido clorídrico a 37%, por 3 horas.

- Depois de neutralizado o material, o excesso de água foi eliminado e a fase sólida remanescente foi transferida para um tubo de centrífugadora (50 ml) (Fig. III.7).

- Esse tubo foi colocado na centrífugadora IEC CENTRA GP8 e sujeito a centrifugação durante 3 minutos (a 1500 rotações por minuto (rpm)) com o objectivo de limpar e decantar o material que não reagiu com os ácidos.

- A etapa seguinte da preparação consistiu na separação por flutuação, utilizando um líquido de densidade intermédia entre o material orgânico e inorgânico. Para a obtenção da fracção orgânica, adiciona-se ao tubo cloreto de zinco com densidade entre 1,9 e 2g/cm³, permanecendo em repouso por aproximadamente 12 horas. Após este procedimento, o tubo foi colocado no agitador durante 15 minutos para homogeneizar a amostra e posteriormente transferido para um novo tubo. Em

seguida, foi introduzido na centrífugadora durante 30 minutos (a 1500 rpm) para se obter a separação do material em duas fracções. A fracção de material orgânico foi então passada para tubos de 200ml devidamente identificados e a fracção do fundo foi eliminada.

- A fracção orgânica (sobrenadante) foi acidificada com 3 gotas de ácido clorídrico (10%) para eliminar o cloreto de zinco que possa ter ficado incorporado. Completou-se com água destilada, neutralizou-se na centrífugadora (3 minutos a 1500 rpm) e descartou-se o excesso de água.

- A fracção orgânica neutralizada (querogénio) foi transferida para um frasco de vidro com tampa (30 ml) e etiquetada para a posterior montagem das lâminas organopalinológicas. Antes disso, o resíduo da fracção orgânica foi peneirado numa peneira de malha de poliéster de 10 mm este procedimento serve para o material não ficar muito concentrado, o que facilita a posterior leitura das lâminas, permitindo a contagem dos componentes orgânicos.

- Para a preparação das lâminas organopalinológicas, foram usadas uma lâmina de vidro (24x76 mm) e duas lamelas (24x24mm) para cada uma. Numa das lamelas depositou-se uma gota de querogénio e na outra, uma gota de querogénio previamente peneirado em peneira de malha de poliéster de 10 µm, este processo é realizado numa placa aquecida a 50°C (Fig. III.8). A ambas, adicionaram-se 2 gotas de goma de acácia e algumas gotas de água destilada para homogeneizar. Depois de secas, fixaram-se com auxílio de resina à base de xileno (Entellan-Merck) numa lâmina de vidro (24x76mm) previamente etiquetada.

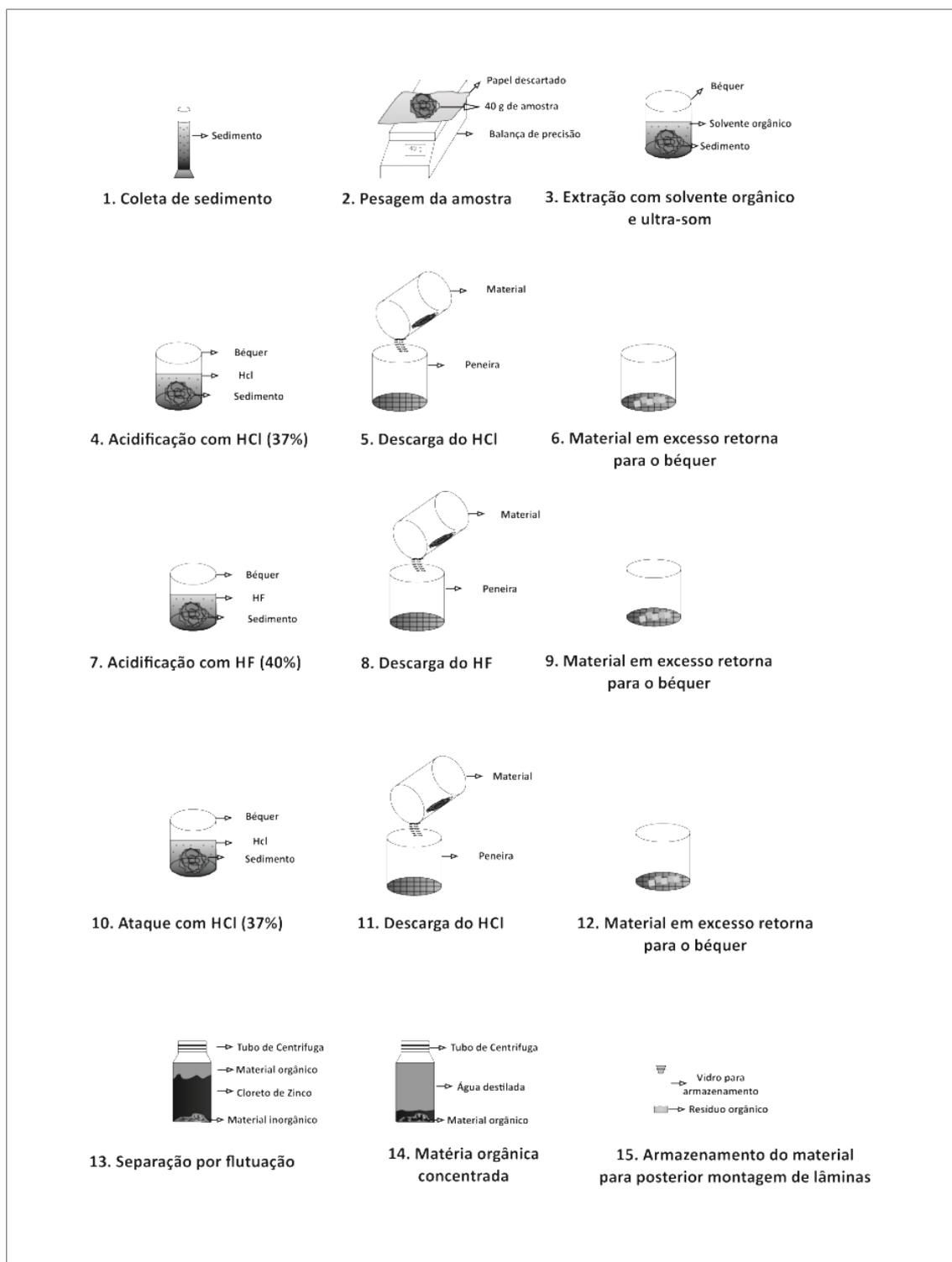


Figura III.6. Esquema de preparação de amostras para análise de palinofácies (adaptado de Mendonça Filho et al., 2010b).

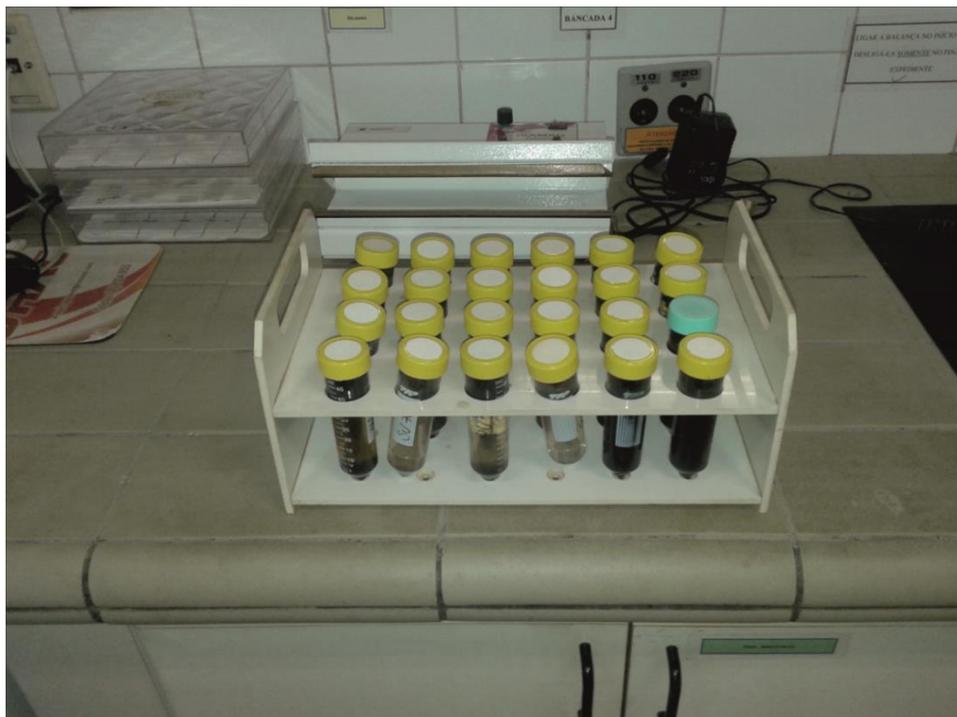


Figura III.7. Tubos de centrífuga de 50 ml, onde se procede à separação orgânica da inorgânica (LAFO – UFRJ).



Figura III.8. Placa de aquecimento para preparação de lâminas (LAFO – UFRJ).

III.2.2.3. Biomarcadores

Biomarcadores são compostos orgânicos moleculares que podem ser encontrados em sedimentos, betumes ou petróleo, que não sofreram alterações significativas na estrutura base que apresentavam no organismo vivo, apesar dos

processos biológicos ou geoquímicos a que foram submetidos durante o enterramento (Peters et al., 2005).

Para as amostras realizadas foram utilizados dois sistemas de extracção (Soxhlet e o Accelerated Solvent Extractor (ASE350)) devido á disponibilidade do equipamento.

O processo laboratorial realiza-se em três fases descritas seguidamente:

III.2.2.3.1. Extracção do betume

A MO que é extraída dos sedimentos por solventes orgânicos representa o betume e é constituída por uma mistura composta por HC saturados + aromáticos + compostos polares (moléculas policíclicas de alto peso molecular com átomos de azoto, enxofre e oxigénio), em partes por milhão ou em miligramas de extracto por grama de carbono orgânico (mg/g.C.org.) (Tissot & Welte, 1984).

A extracção do betume foi efectuada com solvente orgânico, utilizando um extractor de Soxhlet (Fig. III.9) e o ASE 350 (Dionex Corporation) (Fig. III.10):

- Soxhlet:
 - Cerca de 50 gramas de sedimento são colocadas num cartucho de celulose, acondicionando-o, posteriormente na câmara de extracção.
 - Para a extracção colocou-se diclorometano ultrapuro (150 ml) num balão (250 ml) com um pedaço de porcelana (para evitar uma superebulição) e um pedaço de cobre activado (para retenção do enxofre).
 - O sistema é aquecido à temperatura de $\pm 50^{\circ}\text{C}$, por aproximadamente 16 horas.

O processo consiste na evaporação do solvente (o diclorometano ultrapuro) através de uma manta de aquecimento e posterior condensação do mesmo, extraíndo-se o betume. O extracto orgânico foi posteriormente concentrado num evaporador rotativo (Fig. III.9).



Figura III.9. Extrator Soxhlet e evaporador rotativo a vácuo (LAFO – UFRJ).

- ASE 350:
 - Foram transferidos 4 gramas de amostra moída para as celas de metal do extractor, sendo submetidas aos seguintes programas: Temperature = 60°C; Static time = 5 min; Cycles = 5; Rinse volume = 120%; Purge = 60 s.
 - Como solventes extractores, foram testados *n*-hexano, diclorometano ultrapuro e tetraidrofurano. Os extractos foram concentrados sob corrente de nitrogênio num bloco de aquecimento a 60°C.
 - O óleo residual foi transferido para tubos de ensaio e agitado em vórtex com 2 mL de metanol. Os tubos foram centrifugados a 3500 rpm por 4 minutos e os extractos metanólicos sobrenadantes foram transferidos para balão volumétrico de 5 mL. A extração com metanol foi repetida com mais duas porções de 1,5 mL do solvente. Os extractos metanólicos foram reunidos no balão volumétrico, completando-se o volume com o mesmo solvente. As soluções metanólicas foram filtradas para vial (VertiPure PTFE Syringe, 13 mm, 0.2 μm) e 50 μL foram injectados no sistema cromatográfico.
 - A análise cromatográfica foi executada no cromatógrafo a líquido ProStar (Varian Inc.) composto por bomba quaternária; autoamostrador; detector de arranjo de diodos ajustado em 280 nm; forno de colunas ajustado em 40°C; e coluna C18 250 x 4.6 mm (5 μm) (Vertisep UPS).

- Os resultados obtidos com os diferentes solventes foram analisados com o software estatístico Minitab versão 16 (Minitab Inc.), e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).



Figura III.10. Extractor ASE350 (LAFO – UFRJ).

III.2.2.3.1.1. Cromatografia líquida

Do betume extraído foi feita a separação das **três fracções de HC (saturados, aromáticos e polares)**, para se realizar este estudo.

A cromatografia líquida foi efectuada numa coluna de fraccionamento aberta. Colocou-se um pedaço de algodão na extremidade inferior da coluna e foi adicionada sílica gel (≈ 3 gramas) e ± 20 ml de *n*-hexano (95%). Compactou-se com um batedor de borracha. De modo sequencial, por ordem de polaridade, separaram-se as fracções deste extracto, do seguinte modo:

- A fracção saturada foi separada através da eluição com *n*-hexano (6 ml); recuperada num copo de vidro (30ml) e reservada para a análise posterior;
- A fracção aromática foi separada através da eluição de uma mistura com diclorometano ultrapuro (2 ml) + *n*-hexano (8 ml); recuperada num copo de vidro (30 ml) e arquivada;
- A fracção polar foi separada através da eluição de uma mistura com metanol (5 ml) + diclorometano ultrapuro (5 ml) recuperada num copo de vidro (30ml) e arquivada.

III.2.2.3.1.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) destinou-se a analisar distintos componentes moleculares da fracção de HC saturados. Utilizou-se o cromatógrafo a gás (CG) Agilent® 7890, equipado com amostrador automático Agilent®7683 (Fig. III.11), acoplado a um espectrómetro de massa triplo quadrupolo (EM).

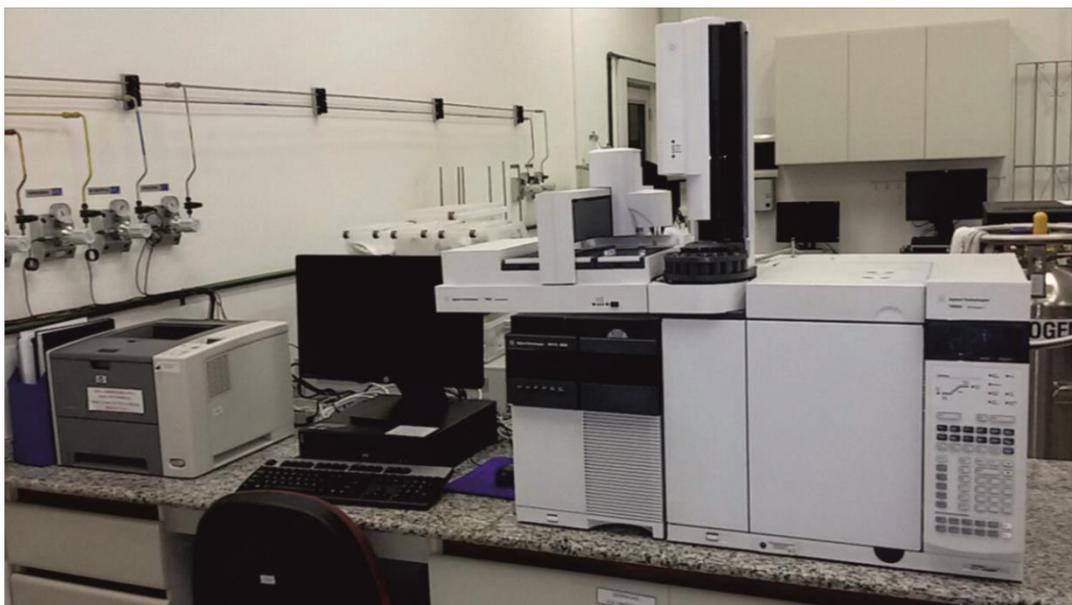


Figura III.11. Cromatógrafo Agilent® 7890 Quadrupolo (LAFO – UFRJ).

O injector foi programado para uma temperatura constante de 180°C, com injeção de 1 µL sem divisão de fluxo, sob fluxo constante. O CG foi programado com uma temperatura inicial do forno da coluna a 70°C; em seguida programada para elevar-se a 170°C a 20°C/min; depois para 310°C a 2°C/min (10 min); temperatura da linha de transferência de 300°C. O EM foi operado com as seguintes condições: temperatura da fonte iónica: 280°C; temperatura da interface: 300°C; temperatura dos quadrupolos: 150°C; voltagem de ionização: 70 eV.

A análise foi iniciada com a injeção de 1 µL de amostra na coluna cromatográfica. A separação da mistura cromatográfica nas suas componentes individuais ocorre na coluna cromatográfica, de onde saem as substâncias separadas, em diferentes tempos (tempo de retenção), em função da massa e da estrutura molecular. As moléculas são ionizadas na câmara de ionização por impacto de electrões, passando os fragmentos iónicos formados para o analisador de massas onde ocorre a separação de iões específicos, em função de uma razão massa/carga (m/z) pré-estabelecida. O detector regista o sinal dos componentes moleculares a

serem estudados, que são visualizados como um pico cromatográfico. As análises foram realizadas por **monitorização selectiva de iões**, seleccionando-se o ião **m/z 85** para a análise de **n- alcanos**, o ião **m/z 191** para a análise de **terpanos** e os iões **m/z 217** para a análise de **esteranos**. Os dados obtidos foram tratados utilizando o *software* Agilent® MassHunter, para integração dos picos cromatográficos e cálculo das áreas correspondentes a cada composto, por comparação dos espectros de massa e tempo de retenção de componentes moleculares conhecidos.

III.2.2.4. Determinação do poder reflector da vitrinite

Uma pequena porção do resíduo, obtida pelo procedimento para concentração de querogénio, é colocada em formas de Teflon, e levada a secar numa estufa (40°C), para em seguida, receber uma mistura de resina epoxi e endurecedor. Após o endurecimento do material, é retirado da forma e polido através lixas d'água (Fig. III.12).



Figura III.12. Plugs de concentrado de querogénio das amostras analisadas (equivalentes às amostra R4 (= Ro159) e R12 (= Ro201)).

A análise foi realizada usando um microscópio Axioskop 2 Plus Zeiss, equipado com espectrofotómetro J&M (MSP 200), com objectiva de 50x em óleo de imersão - lmersol 518F (de acordo com ISO 7404-5; DIN 22020-5 e ASTM), numa sala a $\pm 23^{\circ}\text{C}$. Para calibração do microscópio foi usado o padrão de reflectância YAG (Yttrium-Alluminiun-Garnet) com valor de $\%Ro = 0,893$.

III.2.2.5. Índice de coloração de esporos

Neste trabalho utilizou-se as lâminas-padrão do LAFO – UFRJ (ver Fig.II.17).

Para este estudo seleccionaram-se 2 lâminas organopalinológicas, de amostras com percentagens elevadas de esporomorfos (com base no estudo prévio de palinofácies). A análise foi realizada através de um microscópio de marca Carl Zeiss Axio Imager A1, com ocular de 10X e objectiva de 20X, pela observação da coloração dos esporomorfos em microscopia óptica de LBT.

Nota: Todos os procedimentos laboratoriais envolvem muito perigo (manuseamento de ácidos e elevadas temperaturas) devem ser obrigatoriamente executados na hote do laboratório e o executante terá de estar devidamente equipado.



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

IV. Resultados

Efectuada a amostragem nos locais escolhidos, foram seleccionadas as amostras representativas dos perfis no LABSED-DCT para se proceder ao envio das mesmas para a LAFO – UFRJ. Apresentam-se no presente capítulo os resultados obtidos (caracterização geral das amostras, geoquímica orgânica, palinofácies e biomarcadores) referentes a cada um dos perfis estudados.

IV.1. Perfil de Alcabideque

IV.1.1. Caracterização Geral das Amostras

Anotaram-se as descrições individuais das propriedades físicas (litologia, cor e outras características) das amostras recolhidas em Alcabideque (Tabela IV.1).

Tabela IV.1. Características gerais das amostras colhidas em Alcabideque. FL= Lemedé.

Estratigrafia			Amostras	Litologia	Cor	Outras Características
Formação S. Gião	Margas Chocolate - CNP	Levisoni	A14	Marga	Castanha	Sem características macroscópicas relevantes
			A13	Marga	Castanha	
			A12	Marga	Castanha	
			A11	Marga	Castanha	
			A10	Marga	Castanha	
			A9	Marga	Castanha	
	Mbr Margo-calcários com fauna <i>Leptaena</i>	Polymorphum	A8	Marga Calcária	Cinzenta	Presença de óxidos de ferro e potencial ocorrência de amonóides, belemnites e braquiopodes
			A7	Marga Calcária	Cinzenta	
			A6	Marga	Cinzenta	
			A5	Marga	Cinzenta	
			A4	Marga	Cinzenta	
			A3	Marga	Cinzenta	
F L	Emaciatum	A2	Marga	Cinzenta		
		A1	Marga	Cinzenta		

Da descrição acima apresentada salienta-se a cor das amostras da Zona Levisoni (margas com cor castanha), contrastando claramente com as das unidades inferiores.

IV.1.2. Geoquímica

Na Tabela IV.2 apresentam-se os valores de COT, enxofre e RI bem como os percentuais de fitoclastos, MOA e palinórfos das amostras.

Tabela IV.2. Valores de COT, enxofre e RI, bem como as percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados observados em cada amostra pela palinofácies. FL= Lemedé.

Estratigrafia	Amostras	COT (%)	Enxofre (%)	Resíduo Insolúvel (%)	Fitoclastos (%)	MOA (%)	Palinórfos (%)		
Formação S. Gião	Margas Chocolate - CNP	Levisoni	A14	0,13	0,01	75	32,66	0,57	66,76
			A13	0,17	0,01	57	66,97	0,31	32,72
			A12	0,15	0,01	57	52,29	1,53	46,18
			A11	0,19	0,02	64	60,52	2,02	37,46
			A10	0,15	0,01	72	39,64	1,07	59,29
			A9	0,23	0,01	70	67,43	3,29	29,28
	Mbr Margo-calcários com fauna Leptaena	Polymorphum	A8	0,41	0,36	32	30,94	14,92	54,14
			A7	0,27	0,01	38	82,70	0,63	16,67
			A6	0,15	0,01	28	99,68	0,32	0,00
			A5	0,16	0,01	38	82,80	1,59	15,61
			A4	0,17	0,01	37	71,21	0,00	28,79
			A3	0,15	0,01	41	99,01	0,66	0,33
F L	Emaciatum	A2	0,17	0,01	33	47,18	0,00	52,82	
		A1	0,13	0,01	41	81,82	0,00	18,18	

Através da sua análise individualizada, o **COT** da sucessão mostra valores **bastante baixos**, entre os **0,13% e 0,41%**. A porção final do **Mbr MCFL** na Zona Polymorphum apresenta os valores mais “elevados” dentro da sucessão (**COT de 0,27% e 0,41%**) e os valores mais baixos (**COT mínimo de 0,13%**) encontram-se nas **Margas Chocolate** do **Mbr CNP**.

No enxofre, o valor máximo encontra-se também no **Mbr MCFL**, no topo da Zona Polymorphum (**valor de 0,36%**), sendo que no restante da sucessão apresentam-se valores muito baixos (**média de 0,01%**).

No RI é visível uma divisão, onde os valores mais baixos se encontram no **MCFL** (valor médio de **36%**) acontecendo o contrário nas **Margas Chocolate** (valor médio de **56%**).

IV.1.3. Palinofácies

Através da análise dos componentes orgânicos particulados observaram-se todos os grupos (**fitoclastos, MOA e palinomorfos**) (Tabela IV.2 e Anexo I.1.1) de acordo com as descrições dos diferentes grupos morfológicos apresentados anteriormente (ver Fig. II.2).

IV.1.3.1. Grupo fitoclasto

Os fitoclastos ocorrem em todas as amostras analisadas, variando de um **valor máximo de 99,68% (amostra A6)** até ao **valor mínimo de 30,94% (amostra A8)** (Tabela IV.2 e Anexo I.1.1). Estes fitoclastos observados são dos dois subgrupos **FO** (Anexo I.1.1) e **FNO** (Anexo I.1.1), sendo que não há uma prevalência de um subgrupo.

Analisando os **FO**, verifica-se que os mais abundantes são os **FO Corr** (Anexo I.2, Estampa 1.a). Também se verificam algumas ocorrências dos **FO Equi** e **FO Along** (Anexo I.2, Estampa 1.d).

Os **FNO** apresentam uma coloração castanha e pontualmente castanha clara. Foram observados os **FNO bioestruturados** (FNO B) (Anexo I.2, Estampa 1.g) e os **não bioestruturados** (FNO NB). Os **FNO B** observados apresentam elevada degradação e é visível a quase **ausência dos estriados** (FNO Est) e uma maior ocorrência de **perfurados** (FNO Perf) e **bandados** (FNO Band) (Anexo I.2, Estampas 1.b; 1.d).

Os **FNO NB** são os mais abundantes de todas as amostras da sucessão (Anexo I.1.1) (Anexo I.2, Estampas 1.g), sendo que se apresentam degradados exibindo coloração castanha escura com contornos irregulares.

Salienta-se ainda a quase ausência de **cutículas** e **membranas** nas amostras analisadas.

IV.1.3.2. Grupo matéria orgânica amorfa

A análise destes componentes orgânicos na sucessão mostra **valores bastante baixos** com um **máximo de 14,92% (amostra A8)** e **mínimo de 0 % (amostras A1 e A2)** (Tabela IV.2 e Anexo I.1.1). Nas amostras em que se encontra, é essencialmente MOA fluorescente (MOA FL). Esta apresenta tons castanhos a castanhos-escuros em LBT (Anexo I.2, Estampa 1.d) e exibe intensa fluorescência em LAI (Anexo I.2, Estampas 1.c; 1.e). De salientar ainda a ocorrência de algumas **resinas** (Anexo I.2, Estampa 3.d) ao longo de quase toda a sucessão (Anexo I.1.1).

IV.1.3.3. Grupo palinomorfo

Elementos deste grupo encontram-se representados em toda a sucessão. O **valor máximo observado foi de 67,76% (amostra A14)** e o **valor mínimo de 0%, (amostra A6)** (Tabela IV.2 e Anexo I.1.1). Foram observados elementos dos subgrupos esporomorfos, microplâncton de água doce e microplâncton marinho. O subgrupo **esporomorfo** encontra-se representado, sobretudo por **esporomorfos** (Anexo I.2, Estampa 1.a; 1.c), sendo que também se encontram (em elevadas quantidades) dispostos em **tétrades** (Anexo I.2, Estampa 1.i) e **aglomerados** (Anexo I.2, Estampa 1.h). Em alguns casos é visível a ornamentação dos esporomorfos assim como marcas triletes. Apesar de não se terem observado na contagem exemplares de **grãos de *Classopollis*** a sua presença em contagem associada (observações fora do campo de contagem) acontece sobretudo nas amostras da Zona Levisoni (Anexo I.2, Estampa 1.i), estando dispostos inclusive em forma de **tétrade** (Anexo I.2, Estampa 1.i).

Do **microplâncton continental** foram identificados alguns **zigósporos** provavelmente de **Zignemataceae** (Anexo I.2, Estampa 1.j), apresentando algum estado de degradação.

A representação do **microplâncton marinho** (claramente o mais abundante) é feito pelas **prasinófitas** (Anexo I.2, Estampa 1.b; 1.j) (essencialmente na forma de ***Tasmanites*** (Anexo I.2, Estampa 3.e)), porém em baixas percentagens, **acritarcas** (Anexo I.2, Estampa 1.f; 1.k) sendo que se registam apenas em três amostras (A2, A8 e A14) e **dinocistos** (Anexo I.2, Estampas 1.c; 3.f), estando em elevadas percentagens (especialmente na amostra A8 com 11%) e em bom estado de preservação conseguindo-se individualizar o género ***Nannoceratopsis*** em particular a espécie ***N. gracilis*** (Anexo I.2, Estampa 3.b). Importante também salientar a presença de uma outra espécie deste género, o ***N. senex*** na amostra A2 (Anexo I.2, Estampa 3.a) que apesar de não se ter contabilizado nenhum exemplar na contagem, a sua presença na contagem associada foi uma constante e a sua presença irá ajudar na interpretação de outros dados obtidos. Não foi visualizado nenhum componente do subgrupo **zoomorfo** na sucessão.

IV.1.3.4. Distribuição dos componentes orgânicos particulados

A projecção dos componentes orgânicos particulados nas amostras estudadas apresentam-se em diagrama triangular com os três grupos de querogénio (Fig. IV.1), uma das representações apresenta a análise individual de cada amostra e outra a média das amostras combinadas das zonas Emaciatum e Polymorphum (EP) e Zona Levisoni (MC). Através da análise individual das 14 amostras e suas quantificações

apresentadas na Tabela IV.2 e Anexo I.1.1, é evidente a **baixa percentagem de MOA FL** em toda a sucessão, sendo **dominada pelos grupos restantes** (fitoclastos e palinomorfos). Na análise das médias das Zonas anteriormente referidas verificamos que é na Zona Levisoni que a sucessão **possui maiores percentagens de palinomorfos**.

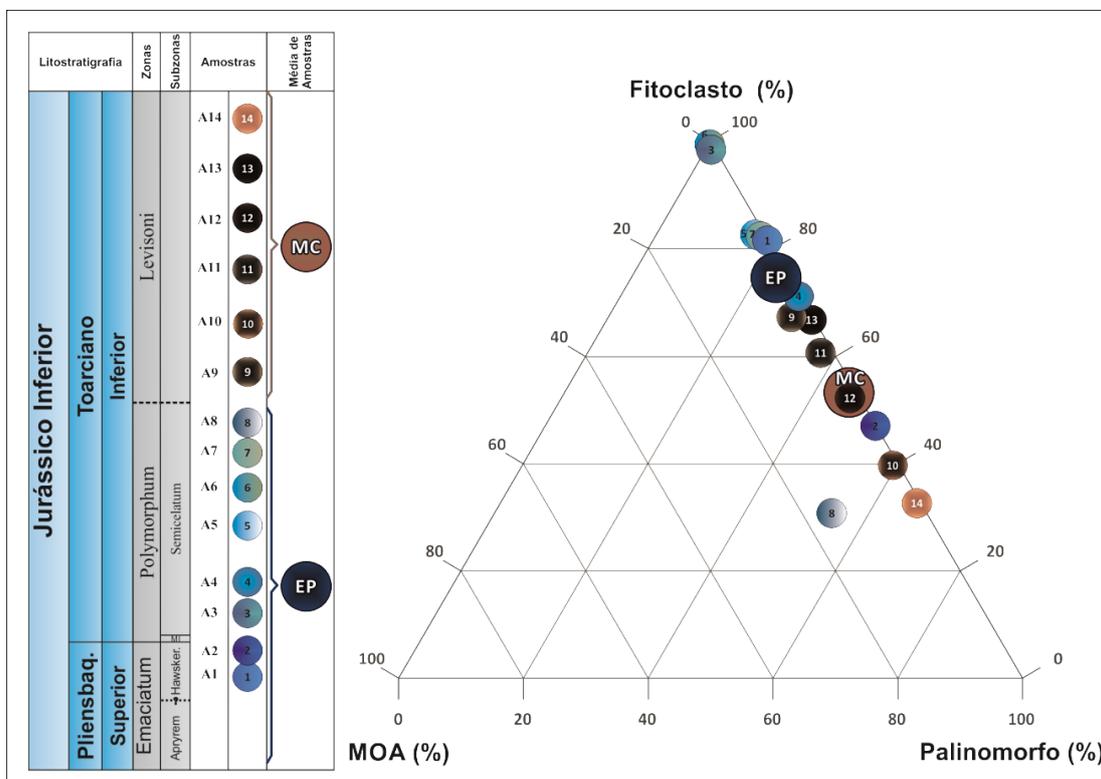


Figura IV.1. Diagrama triangular (adaptado de Tyson, 1995), ilustrando a distribuição dos 3 grupos de componentes orgânicos particulados das amostras individuais, bem como a representação da média de amostras das zonas Emaciatum e Polymorphum (EP) e Levisoni (MC) para Alcabideque.

IV.1.4. Biomarcadores

Do betume extraído de cada uma das amostras, separaram-se as 3 fracções de HC (saturados, aromáticos e polares) por **cromatografia líquida** e posteriormente analisou-se a fracção de HC saturados por **CG-EM**.

IV.1.4.1. Cromatografia líquida

Como dito anteriormente, através da Cromatografia Líquida separaram-se as percentagens relativas das 3 fracções de HC (tabela IV.3). Através da análise dos dados obtidos para a sucessão verificamos que **há um domínio claro dos HC da fracção polar**, excepção feita apenas na **amostra A9** onde se verifica uma **maior percentagem dos HC da fracção saturada**.

Tabela IV.3. Valores percentuais de HC extraídos por amostra analisada. FL= Lemedé.

Estratigrafia		Amostras	Hidrocarbonetos Saturados (%)	Hidrocarbonetos Aromáticos (%)	Hidrocarbonetos Polares (%)	
Formação S. Gião	Margas Chocolate - CNP	Levisoni	A14	11,1	22,2	66,7
			A13	30,8	30,8	38,5
			A12	25,0	25,0	50,0
			A11	18,2	18,2	63,6
			A10	29,4	11,8	58,8
			A9	66,7	16,7	16,7
	Mbr Margo-calcários com fauna Leptaena	Polymorphum	A8	28,6	0,0	71,4
			A7	25,0	12,5	62,5
			A6	22,2	11,1	66,7
			A5	25,0	16,7	58,7
			A4	25,0	12,5	62,5
			A3	25,0	12,5	62,5
F L	Emaciatum	A2	20,0	10,0	70,0	
		A1	30,0	0,0	70,0	

IV.1.4.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

As análises por CG-EM foram realizadas mediante monitorização selectiva dos iões m/z 85 (*n*-alcanos), m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos). Os perfis cromatográficos obtidos encontram-se no Anexo II.1, assim como a identificação individual dos componentes moleculares.

Nos **fragmentogramas de massas m/z 85** observam-se os componentes moleculares da série homóloga de *n*-alcanos entre $\pm n$ -C15 e $\pm n$ -C35 e os isoprenóides Pr e Fi. No padrão de distribuição dos *n*-alcanos observa-se inicialmente uma **distribuição semelhante** entre os de baixa e alta massa molecular, porém com os **valores dos *n*-alcanos de baixa massa molecular ligeiramente mais elevados** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1, **amostras A1 a A8**). A partir da **amostra A9** observa-se uma alteração nesta tendência, já que existe **um aumento** nos valores dos *n*-alcanos de massa molecular alta, esta situação mantém-se até à **amostra A11** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1), sendo que este aumento volta a diminuir nas amostras seguintes da

sucessão (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1, **amostras A12 a A14**). O **Fi** e o **Pr** são **pouco abundantes**, porém há uma **diminuição significativa** nas **amostras A9 e A10** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1), sendo que no seguimento da sucessão os valores tendem a normalizar (no caso do **Pr** a partir da **amostra A13** e no caso do **Fi** a partir da **amostra A11**) (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1). Nos **fragmentogramas de massas m/z 191 (terpanos)** observam-se terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos e terpanos pentacíclicos com estrutura hopanóide (hopanos) e não hopanóide (gamacerano) (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1). No padrão de distribuição dos terpanos salientam-se os valores dos **Tric C20 e Tric C23** e do **Tetra C24**, com uma **quebra de valores** na **amostra A9** (sendo esta quebra bastante vincada no caso do **Tric C20** e no **Tetra C24**) (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1), a partir desta amostra os valores destes compostos tendem a **aumentar progressivamente**. O **Tric C26** apresenta valores **relativamente baixos** especialmente **a partir da amostra A8** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1, **amostras A8 a A14**), em contra partida o **valor mais elevado** deste componente encontra-se na **amostra A1** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1). Os valores de **H30** (hopano) não apresentam **nenhuma tendência evidente**, porém salienta-se o **máximo valor** deste componente na **amostra A8** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1). Relativamente ao Gamacerano apresenta valores **bastante baixos** na sucessão, com exceção para as **amostra A2 e A8** que apresentam valores mais elevados, especialmente a **amostra A8** (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1).

Os **fragmentogramas de massas m/z 217** observam-se os esteranos diasteranos em C27 (nos epímeros S e R) e os esteranos regulares (C27, C28 e C29) (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1). No padrão de distribuição dos esteranos regulares salientam-se os valores **relativamente baixos** do **C27 e C28** quando comparados com os valores de C29, porém nas **amostras A1, A2, A6 e A7** apresentam-se os valores mais baixos relativos ao esterano regular C29, aproximando-se dos valores apresentados pelos restantes esteranos regulares (Tabela IV.4 e ver Anexo II.1).

Nota: As análises de CG-EM produziram uma grande quantidade de dados, todavia serão apresentados apenas os componentes moleculares considerados mais importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela IV.4. Áreas relativas dos componentes moleculares *n*-alcanos, isoprenóides, terpanos e esteranos. FL= Leme de.

Estratigrafia	Amostras	<i>n</i> - Alcanos							Terpanos						Esteranos							
		<i>n</i> -C15	<i>n</i> -C16	<i>n</i> -C17	Pr	<i>n</i> -C18	Fi	<i>n</i> -C27	Tric C20	Tric C23	Tetra 24	Tric C26	H30	Gamac.	C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	C29 $\alpha\alpha\alpha$ R		
Formação S. Gião	Margas Chocolate - CNP	Levisoni	A14	87984	3790655	4099112	2667621	8655301	3726374	5104129	181295	121328	62471	27232	1820012	38368	89247	114942	53670	186687	28369	1037457
			A13	231624	204561	6211162	3738318	10328483	4082655	4870801	157724	106174	248082	31561	5605108	91061	95271	233525	114174	128062	37696	508793
			A12	****	324332	937966	828981	4128025	1983917	1977735	85895	40063	78995	4901	2040888	31761	51830	105582	43353	69947	29068	260567
			A11	****	6680	1372532	678829	7542611	2746255	12155862	142321	99180	141678	17596	3705000	112459	105629	164787	96242	154436	44433	471930
			A10	****	37276	106300	80284	980577	486067	1912427	29535	32410	59690	14448	1393956	52591	18444	76885	18022	40807	910.	397011
			A9	****	68185	378490	348615	211601	1010721	7788702	36574	93656	101882	34736	2485811	161966	117190	187246	59786	186646	94419	947508
	Mbr Margo-calciários com fauna <i>Leptaena</i>	Polymorphum	A8	****	2649834	8544191	4249144	18253615	5139547	10875993	384566	164726	257597	15363	8320176	6833299	183454	607155	78904	258799	9790	1482078
			A7	****	6549	1246241	690156	8833826	2636496	5745170	172855	152776	197321	42060	3165438	277719	156495	247491	122994	194377	144313	379867
			A6	****	1796081	3921297	1969343	12945047	4290761	5399782	12843	173963	182351	54442	4595654	195547	178628	337659	124155	215688	464563	121500
			A5	13787401	11397237	7755748	25312608	8097517	3887465	11442561	356931	257333	179061	40430	3721621	371720	211937	361835	118143	208084	91946	1340888
			A4	156438	12488325	7110158	4563134	10549452	4612856	5056194	164880	124812	139017	38118	1819071	44217	35198	78239	57061	87950	45167	469314
			A3	247666	11303112	10176515	6433452	21905624	8104696	10578725	371884	193017	87772	26415	1379529	73732	82498	152957	18786	266159	48691	2187178
F L	Emaciatum	A2	****	60387	13984352	6218406	25760134	915039	8047554	598014	283918	182902	57144	1405695	1089194	235032	338820	109019	210773	128069	435535	
		A1	59204	7233909	10872625	5177913	24965082	9102590	11857623	502246	330243	198285	149072	3945899	318944	329312	594504	182602	309142	232935	556738	

IV.2. Perfil de Rodiles

IV.2.1. Caracterização Geral das Amostras

Repetindo o mesmo processo de Alcabideque efectuou-se a recolha das propriedades físicas das amostras recolhidas em Rodiles (Tabela IV.5).

Tabela IV.5. Características gerais das amostras recolhidas em Rodiles (BA). Marg.= Margaritatus.

Estratigrafia	Amostras	Litologia	Cor	Outras Características		
Formação Rodiles	Membro de Buerres	Serpentinum	R16	Marga	Potencial ocorrência de amonóides, belemnites e braquiópodes	
			R15	Marga		Cinzenta
			R14	Marga		Cinzenta
			R13	Marga		Cinzenta
			R12	Marga		Cinzenta
			R11	Marga		Cinzenta
		R10	<i>Black Shale</i>	Cinzenta Escura	Laminação	
		Tenuicostatum	R9	<i>Black Shale</i>	Cinzenta Escura	Laminação
			R8	<i>Black Shale</i>	Cinzenta Escura	Laminação
			R7	Marga	Cinzenta	Potencial ocorrência de amonóides, belemnites e braquiópodes
		Spintatum	R6	Marga	Cinzenta	
			R5	Marga	Cinzenta	
			R4	Marga	Cinzenta	
			R3	Marga	Cinzenta	
		Marg.	R2	Marga	Cinzenta	Laminação
			R1	Marga	Cinzenta	
Amostras de Fragmentos Carbonosos						
Serpentinum	Rv1	Fragmento Carbonoso	Preta	Sinais de Oxidação		
	Rv2	Fragmento Carbonoso	Preta	Sinais de Oxidação		
	Rv3	Fragmento Carbonoso	Preta	Sinais de Oxidação		

Da descrição acima apresentada observa-se que as amostras apresentam tons escuros, compostas essencialmente por margas, com excepção para as amostras R8, R9 e R10 que são *black shales* laminados. Salienta-se ainda a presença de três fragmentos carbonosos com sinais de oxidação.

IV.2.2. Geoquímica

Na Tabela IV.6. apresentam-se os valores de COT, enxofre e RI bem como os percentuais de fitoclastos, MOA e palinórfos das amostras.

Tabela IV.6. Valores de COT, enxofre e RI, bem como as percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados observados em cada amostra pela palinofácies. Marg.=Margaritatus.

Estratigrafia	Amostras	COT (%)	Enxofre (%)	Resíduo Insolúvel (%)	Fitoclastos (%)	MOA (%)	Palinórfos (%)		
Formação Rodiles	Membro de Buerres	Serpentinum	R16	0,43	0,31	57	74,33	13,13	12,54
			R15	0,35	0,24	60	74,40	11,75	13,86
			R14	0,33	0,37	54	70,99	14,81	14,20
			R13	0,36	0,39	55	66,56	25,77	7,67
			R12	0,43	0,42	61	73,36	11,84	14,80
			R11	0,60	0,59	58	53,99	36,42	9,58
			R10	2,85	3,59	73	1,63	82,85	15,53
	Tenuicostatum	R9	1,12	3,5	77	24,21	61,95	13,84	
		R8	0,47	0,77	59	80,37	10,28	9,35	
		R7	0,53	1,05	57	71,97	16,88	11,55	
	Spinatum	R6	0,74	2,53	80	65,37	26,87	7,76	
		R5	0,96	0,95	50	61,72	26,73	11,55	
		R4	1,12	0,65	43	54,92	31,11	13,97	
		R3	0,83	0,60	44	70,44	12,58	16,98	
		R2	1,06	0,71	53	90,54	5,16	4,30	
	Marg.	R1	5,27	1,10	53	9,46	88,33	2,21	
	Amostras de Fragmentos Carbonosos								
	Serpentinum	Rv3	7,5	28,30	65	93,41	6,09	0,64	
		Rv2	13,75	18,12	52	99,06	0,94	0,00	
		Rv1	21,74	14,07	55	96,41	3,59	0,00	

Através da sua análise individualizada, a sucessão, mostra **bons valores de COT** até à **amostra R11**, onde ocorre uma ligeira diminuição (valor mínimo na sucessão de **0,33%** (**amostra R14**) e máximo de **5,27%** (**amostra R1**) na Zona Margaritatus. As amostras da Zona Spinatum apresentam **valores relativamente altos (média de 0,91%)**, situação contrastante com a Zona Serpentinum que mostram os valores mais baixos da sucessão (**COT mínimo de 0,33%**). Salienta-se ainda o aumento brusco dos valores deste parâmetro nas **amostras R9 e R10 (1,12 e 2,85%** respectivamente) na passagem das zonas Tenuicostatum – Serpentinum.

O **enxofre** apresenta a mesma tendência do **COT**, onde variam de um valor **máximo de 3,59% (amostra R10)** até um **mínimo de 0,24% (amostra R15)**, sendo que os valores mais elevados encontram-se na passagem das zonas Tenuicostatum – Serpentinum (**3,5% e 3,59%**), contrariamente ao que se verifica no topo da Zona Serpentinum, com valores de **0,24% e 0,31%**.

Quanto aos valores de RI e de um modo geral, todos se encontram acima dos 50% (exceção feita às **amostras R3 e R4**), de salientar que os valores mais elevados se situam na **amostra R6** (80%) e na passagem da zona Tenuicostatum – Serpentinum.

Dos três fragmentos carbonosos analisados o que mostra **maiores valores de COT** é a amostra **Rv1 (21,74%)**, no sentido contrário a amostra **Rv3** é o que apresenta o **valor menor (7,5%)**. A amostra **Rv3** é a que apresenta os valores de enxofre e RI **mais elevados** com **28,3% e 65%** respectivamente, sendo que, estes valores em todas as amostras estão seguramente relacionados com processos de meteorização.

IV.2.3. Palinofácies

Através da análise dos componentes orgânicos particulados observaram-se todos os grupos (**fitoclastos, MOA e palinomorfos**) (Tabela IV.6 e Anexo I.1.2) de acordo com as descrições dos diferentes grupos morfológicos apresentados na Fig. II.2.

IV.2.3.1. Grupo fitoclasto

Os fitoclastos ocorrem em todas as amostras analisadas, variando de um **valor máximo de 90,54% (amostra R2)** até ao **valor mínimo de 1,62% (amostra R10)** (Tabela IV.6 e Anexo I.1.2). Estes fitoclastos observados são dos dois subgrupos **FO** e **FNO** (Tabela IV.6 e Anexo I.2), sendo que os **mais abundantes** são os **FNO**.

Analisando os **FO**, verifica-se que os mais abundantes são os **FO Corr** (Anexo I.2, Estampa 2.d; 2.f). Também se verifica a ocorrência dos **FO Along** (Anexo I.2, Estampa 2.f; 2.g) e **FO amorfizados** (Anexo I.2, Estampa 2.k) em algumas amostras.

Os **FNO** apresentam uma coloração castanha escura e pontualmente clara. Foram observados os **FNO B** e os **FNO NB** (Anexo I.2, Estampas 2.e). Os **FNO B** observados apresentam elevada degradação, sendo visível a quase **ausência dos FNO Est** sendo que a associação maioritária é composta por **FNO listrados (FNO List)** e **FNO Band** (Anexo I.2, Estampa 2.k) e alguns **FO Perf** (Anexo I.2, Estampa 3.h) embora sempre com a degradação característica da sucessão.

Os **FNO NB** (Anexo I.2, Estampa 2.g; 3.i) são os mais abundantes de todas as amostras. Encontram-se degradados mais uma vez (opacos na porção central da

partícula e castanho escuro nos limites) e pontualmente amorfizados. Os que se apresentam não degradados exibem coloração castanha.

Salienta-se ainda a presença de **membranas** (Anexo I.2, Estampa 2.h), estando presentes em **maior percentagem** na Zona Spinatum (média de 17%) com o **valor máximo de 28,57%** na **amostra R5** e **cutículas** (Anexo I.2, Estampa 3.k), em que as presentes se **apresentam bastante degradadas** (sem nítidas estruturas internas e com uma cor bege em LBT e em LAI apresentam uma coloração amarelada)

Os três fragmentos carbonosos apresentam **elevados valores de fitoclastos** (média de **96,29%**), analisando mais ao pormenor, a amostra que mostra **maiores valores** é a **Rv2 (99,06%)**, no sentido contrário a amostra **Rv3** é o que apresenta o **valor menor (93,41%)**.

IV.2.3.2. Grupo matéria orgânica amorfa

A análise destes componentes orgânicos na sucessão mostra **valores máximos de 88,33%** (amostra **R1**) e **mínimo de 5,16%** (amostra **R2**) (Tabela IV.6 e Anexo I.1.2). É visível a presença de **MOA em grumos densos heterogénia não fluorescente** (MOA g) (Anexo I.2, Estampa 2.a) apenas no início da sucessão (amostra **R1**) e **MOA heterogénia fluorescente** (MOA F) (Anexo I.2, Estampas 2.b; 2.c) nas restantes amostras atingindo o máximo de 82,85% (amostra **R10**). De salientar a quase inexistência de **resinas** (Anexo I.2, Estampa 2.d) na sucessão (Anexo I.1.2).

Os três fragmentos carbonosos apresentam **baixos valores de MOA** (média de **3,54%**), analisando mais ao pormenor, a amostra que mostra **maiores valores** é a **Rv3 (6,09%)**, no sentido contrário a amostra **Rv2** é o que apresenta o **valor menor (0,94%)**.

IV.2.3.3. Grupo palinomorfo

Elementos deste grupo encontram-se representados em toda a sucessão. O **valor máximo observado foi de 16,98%** (amostra **R3**) e o **valor mínimo de 2,21%**, (amostra **R1**) (Tabela IV.6 e Anexo I.1.2). Foram observados elementos de todos os subgrupos (esporomorfos, microplâncton de água doce, microplâncton marinho e zoomorfos). O subgrupo esporomorfo encontra-se representado, sobretudo por **esporomorfos** (Anexo I.2, Estampa 2.a; 2.d), sendo que **raramente** se encontram dispostos em **tétrades** (Anexo I.2, Estampa 2.i). Devido ao **elevado estado de degradação** (factor presente em toda a sucessão observada) optou-se por não se individualizar os poléns ou esporos. Em alguns casos é visível a ornamentação dos esporomorfos assim como marcas triletas. Apesar de não se terem observado na

contagem exemplares de **grãos de *Classopollis*** a sua presença em contagem associada acontece nas amostras da Zona Serpentinum (Anexo I.2, Estampa 2.f).

Do **microplâncton continental** foram identificados alguns **zigósporos** provavelmente de **Zignemataceae** (Anexo I.2, Estampa 3.j), apresentando também um elevado estado de degradação, sendo por vezes complicado a sua identificação precisa.

A representação do **microplâncton marinho** (claramente o mais abundante) é feito pelas **prasinófitas** (essencialmente na forma de *Tasmanites*) (Anexo I.2, Estampa 2.g) e **acritarcas** (Anexo I.2, Estampa 2.l) sendo que se regista em duas amostras a ocorrência de **dinocistos** (Anexo I.2, Estampa 3.g), porém em pequena quantidade. Do subgrupo **zoomorfo** observam-se zooclastos (Anexo I.2, Estampa 2.j; 3.l), e em muito menor percentagem **palinoforaminíferos** (Anexo I.2, Estampa 2.j) (ocorrência de alguns bem preservados, mas na sua maioria apenas se distingue a sua forma devido ao estado de amorfização).

Dos três fragmentos carbonosos, duas amostras apresentam **valores nulos de palinomorfos (amostras Rv1 e Rv2)**, enquanto a restante apresenta um valor baixíssimo (**0.64%**).

IV.2.3.4. Distribuição dos componentes orgânicos particulados

A projecção dos componentes orgânicos particulados nas amostras estudadas apresentam-se num diagrama triangular dos três grupos de querogénio (Fig. IV.2). Através da análise das 19 amostras (16 da sucessão e 3 fragmentos carbonosos) e suas quantificações apresentadas no Anexo I.1.2, é evidente a **maior quantidade de fitoclasto e MOA** sendo que os palinomorfos estão presentes em menor quantidade. Concretamente 4 amostras apresentam um claro domínio do grupo fitoclasto (**amostras R2, Rv1, Rv2 e Rv3**), 7 apresentam um domínio maior de fitoclasto porém com alguma quantidade de MOA e palinomorfos (**amostras R3, R7, R8, R12, R14, R15 e R16**), 5 apresentam um domínio partilhado de fitoclasto e MOA (quase 50-50 %) (**R4, R5, R6, R11 e R13**) e 3 apresentam um domínio quase exclusivo de MOA (**R1, R9, R10**).

Analisando a sucessão verticalmente verificamos que a **porção inferior** é dominado **maioritariamente por fitoclastos** (exceção feita à **amostra R1**), a **porção intermédia** mostra um grande **domínio da MOA (amostras R9 e R10)** que gradualmente varia para uma nova dominância dos fitoclastos.

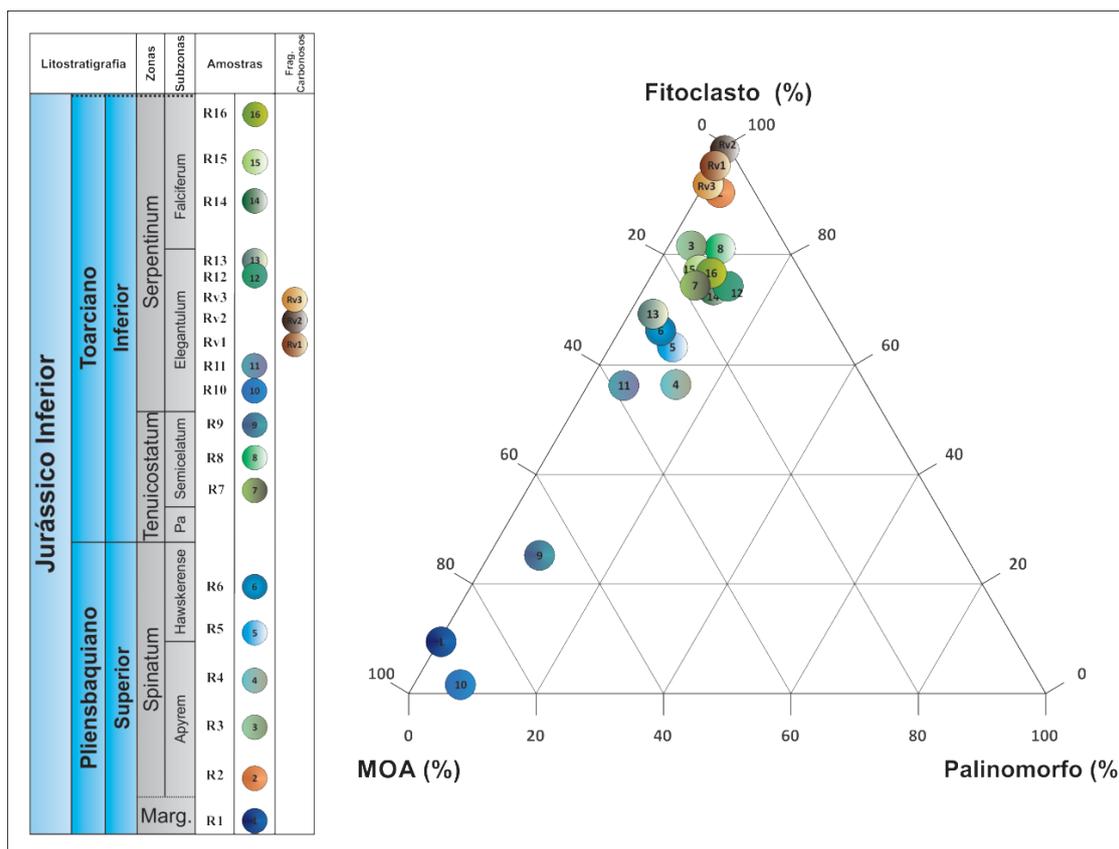


Figura IV.2. Diagrama triangular (adaptado de Tyson, 1995), ilustrando a distribuição dos 3 grupos de componentes orgânicos particulados das amostras individuais para Rodiles. Marg.= Margaritatus.

O início da sucessão (Zona Margaritatus; **amostra R1**) caracteriza-se pelo domínio da **MOA g** (máximo de 88%), associada a **10% de fitoclasto** (FO e FNO em quantidade semelhante) e **raros palinórfos 2%**.

As amostras seguintes (**amostras R2 à R8**) mostram um domínio dos **fitoclastos** (62 a 91%), associadas a percentagens menores de **MOA F** (5 a 31%) e a **raros palinórfos** (essencialmente **esporomorfos**).

As duas amostras seguintes (**amostras R9 e R10**) têm a dominância da **MOA F** em grandes percentagens (**62 e 83%**), raros **fitoclastos** (FO e FNO) e **palinórfos**. As amostras seguintes da sucessão (excluindo os fragmentos carbonosos (**amostras Rv1, Rv2 e Rv3**) mostram novamente a **maior dominância dos fitoclastos** (FO e FNO).

IV.2.4. Biomarcadores

Do betume extraído de cada uma das amostras e à semelhança do realizado anteriormente, separaram-se as 3 fracções de HC por cromatografia líquida e posteriormente analisou-se a fracção de HC saturados por CG-EM.

IV.2.4.1. Cromatografia líquida

A separação das fracções de HC foi realizada através da cromatografia líquida onde se obtiveram as 3 percentagens relativas (Tabela IV.7). Através da análise dos dados obtidos para a sucessão verificamos que **não há um domínio claro de nenhuma das fracções**. No início (**amostra R1**) mostra um ligeiro domínio dos **HC da fracção polar**, as amostras seguintes (**R2 à R11**) mostram um domínio predominante dos **HC da fracção saturada**, excepção feita para a **amostra R8** que mostra um valor um pouco superior nos HC da **fracção polar**. Finalmente a porção superior (da **amostra R12 à R16**) evidencia um claro domínio dos **HC da fracção polar**.

Tabela IV.7. Valores percentuais de hidrocarbonetos extraídos por amostra analisada.

Marg.= Margaritatus.

Estratigrafia		Amostras	Hidrocarbonetos Saturados (%)	Hidrocarbonetos Aromáticos (%)	Hidrocarbonetos Polares (%)	
Formação Rodiles	Membro de Buerres	Serpentinum	R16	27,8	11,1	61,1
			R15	7,7	15,4	76,9
			R14	22,2	5,6	72,2
			R13	6,7	43,3	50,0
			R12	15,0	25,0	60,0
			R11	37,4	27,1	35,5
		Tenuicostatum	R9	39,7	23,1	37,3
			R8	35,8	24,7	39,5
			R7	42,0	24,0	34,0
		Spintatum	R6	39,9	23,3	36,8
			R5	45,0	22,3	32,7
			R4	46,7	19,9	33,4
			R3	39,1	24,1	36,8
			R2	47,7	20,9	31,4
		Marg.	R1	29,6	30,2	40,2

IV.2.4.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

As análises por CG-EM foram realizadas mediante monitorização selectiva dos iões m/z 85 (n -alcanos), m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos). Importa salientar que nas amostras R1 e R16 foi registada uma ausência completa de qualquer biomarcador e que apenas se identificaram os n -alcanos nas amostras restantes. Os perfis cromatográficos encontram-se no (Anexo II.2), assim como a identificação individual dos componentes moleculares.

Nos **fragmentogramas de massas m/z 85** observam-se os componentes moleculares da série homóloga de n -alcanos entre $\pm n$ -C11 e $\pm n$ -C28 e os isoprenóides Pr e Fi. No padrão de distribuição dos n -alcanos observa-se uma distribuição predominante dos de baixa massa molecular (Tabela IV.8 e ver Anexo II.1). O Fi e o Pr são **pouco abundantes**, porém há um ligeiro aumento de ambos nas amostras R9 e R10 (Tabela IV.8 e ver Anexo II.1).

Tabela IV.8. Áreas relativas dos componentes moleculares n -alcanos, isoprenóides.
Marg= Margaritatus.

Estratigrafia	Amostras	n - Alcanos								
		n -C14	n -C15	n -C16	n -C17	Pr	n -C18	Fi		
Formação Rodiles	Membro de Buerres	Serpentinum	R16	****	****	****	****	****	****	****
			R15	****	20637	180746	231804	91816	260308	138260
			R14	****	5182	180746	512813	165845	659031	263043
			R13	****	211338	887581	1330273	244003	1424661	252074
			R12	****	****	153631	984991	154183	1890337	190143
			R11	37748	335237	710729	909921	220417	870965	67458
		R10	3699293	6187487	7068806	6629960	3171687	870965	2360205	
		Tenuicostatum	R9	9490485	11919524	12841414	12711630	5648302	10288730	2535977
			R8	173890	1208143	3717335	6015074	1120735	6868595	552985
			R7	468404	3563220	8061282	11028337	2296004	11474662	974005
		Spintatum	R6	6421157	151441	11690285	12639207	3481317	12200190	1739213
			R5	9021549	183372	12205457	11927559	2451537	10671628	1523281
			R4	9206278	12594390	147446	15353232	5930108	14113942	2410223
			R3	1968988	5538022	10835261	13708528	3072841	14433380	1742791
			R2	8576069	11753551	13005289	12997261	3091627	1174319	1437183
		Marg.	R1	****	****	****	****	****	****	****

Nas tabelas IV.3, IV.4, IV.7 e IV.8 mostram-se as percentagens relativas e áreas de todos os componentes estudados. As informações permitirão associar aos resultados obtidos por parâmetros ópticos e discutir o tipo de MO, as condições deposicionais e o grau de maturação térmica (Peters & Moldowan, 1991; Waples & Machihara, 1991; Moldowan et al, 1992; Borrego et al.,1996; Peters et al., 2004, 2005). Os valores destas razões foram obtidos com base na área dos picos de cada componente molecular.

IV.3. Maturação Térmica

IV.3.1. Índice de Coloração de Esporos

Foram estudadas 2 amostras, uma da porção inferior (**amostra R4**) na Zona Spinatum e outra da porção superior (**amostra R12**) associada à base da Zona Serpentinum. Através da análise de coloração de esporomorfos em LBT foi possível estimar valores de ICE no intervalo de **8 – 8,5** (ver Fig. II.17, para melhor entendimento do intervalo), o que representa uma **reflectância de vitrinite equivalente no valor de 1,0**.

IV.3.2. Poder Reflector da Vitrinite

As amostras utilizadas na determinação do ICE foram também analisadas para se determinar o poder reflector da vitrinite de modo a se obter a maturação da sucessão. Através das observações mostrou-se que possuíam um **valor médio de 1,1 %**, com desvio padrão de 0,01.



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

V. Discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados apresentados anteriormente, que visaram estudar a MO das duas sucessões sedimentares do Pliensbaquiano terminal – Toarciano inferior das bacias Lusitânica e Astúrias, mas que mostram características sedimentológicas e paleoambientais muito distintas. Como tal, são promovidos dois tipos de discussão: o significado das variações da MO e a interpretação paleoambiental do Toarciano inferior no contexto da Ibéria.

V.1. O Significado das Variações da Matéria Orgânica

Neste subcapítulo serão discutidos os resultados obtidos através da palinofácies, onde se analisou a tipologia do querogénio, e dos biomarcadores, onde se analisou o betume. Com estas técnicas é possível reconhecer a origem e o estado de preservação da MO, permitindo a sua caracterização (também os níveis de maturação) e determinação das suas condições deposicionais e paleoambientais, como são os casos da energia do sistema, clima, potencial redox, etc... No estudo dos biomarcadores obtiveram-se informações sobre o tipo de MO, as condições deposicionais e a maturação térmica. A abundância relativa de certos componentes moleculares bem como relações particulares deveram reflectir os organismos percursores e/ou processos a que a MO foi submetida. No entanto, estes dados terão de ser analisados com bastante cuidado e o seu resultado será sempre uma possibilidade, já que os mesmos podem ser interpretados de diversas formas e para fins completamente distintos. Para tal, todas as outras evidências sedimentológicas, resultantes do mais vasto conjunto de análises, serão muito importantes neste tipo de julgamento. Algo que será executado em V.2.

V.1.1. Bacia Lusitânica

Apresenta-se seguidamente as discussões/ interpretações dos resultados obtidos referentes ao **perfil de Alcabideque**.

V.1.1.1. Geoquímica

Analisando os valores de COT, enxofre e RI (Fig. V.1 e ver Tabela. IV.2) ressaltam três evidências principais: **baixa preservação da MO** em toda a sucessão estudada; pico de COT (0,41%) e enxofre (0,36%) no topo da Zona Polymorphum; **elevados valores de RI** (entre os 57 e 75%) na base da Zona Levisoni (**Margas Chocolate**). Estes factos, tal como a seguir serão demonstrados a partir de outras variáveis (palinofácies e biomarcadores), parecem demonstrar duas particularidades no ambiente deposicional: o elevado valor de COT, o que parece ser indicativo de um **aumento do nível da coluna de água, aumentando** conseqüentemente as condições

necessárias à **preservação da MO**. A base da Zona Levisoni, com os baixíssimos valores de carbonato, traduzem claramente um aumento do aporte terrígeno.

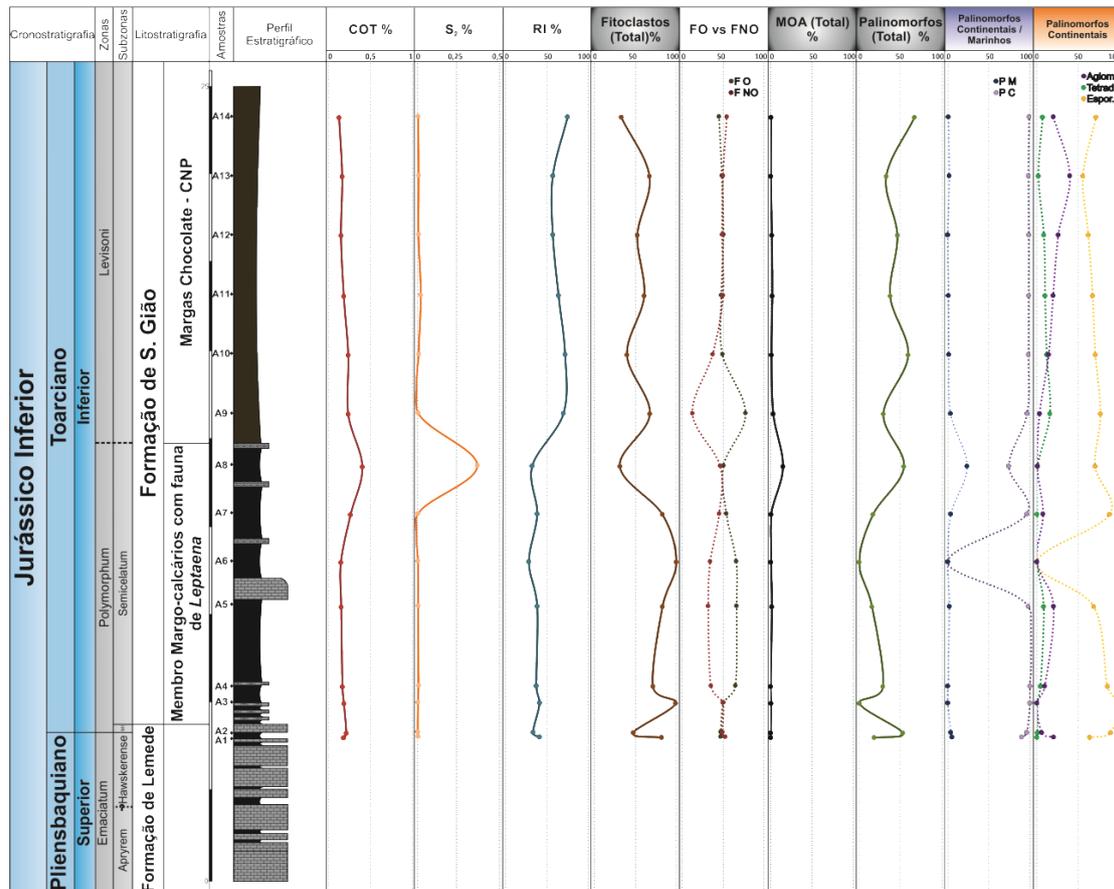


Figura V.1. Distribuição estratigráfica da matéria orgânica particulada de alguns subgrupos de palinofácies. COT: carbono orgânico total; S: enxofre; RI: resíduo Insolúvel; fitoclastos total; FO vs FNO: valor da razão entre o total de fitoclastos opacos e os não-opacos; MOA: matéria orgânica amorfa; palinomorfos total; palinomorfos marinhos e continentais em relação a palinomorfos total; aglomerados, tétrades e esporomorfos em relação a palinomorfos continentais.

V.1.1.2. Palinofácies

A **análise visual** realizada na palinofácies indica que as amostras de toda a sucessão são maioritariamente compostas por **fitoclastos e palinomorfos continentais** (Fig. V.1 e ver Tabela. IV.2). Independentemente da evidente evolução sedimentar e de algumas evidências de maior influência marinha, a MO é claramente de natureza continental, favorecida por um ambiente marinho genericamente de baixa profundidade.

V.1.1.2.1. Matéria orgânica de origem continental versus marinha

Com excepção das **amostras A2** (extremidade superior da Zona Emaciatum) e **A8** (extremidade superior da Zona Polymorphum), todas as restantes são dominadas

pela presença de **fitoclastos** (Fig. V.1 e Tabela. IV.2) sugerindo uma importante influência continental (descargas fluviais?) sazonal com a progradação desse material no ambiente deposicional (ver Tyson, 1995; Mendonça Filho & Menezes, 2001). Estes componentes são maioritariamente representados por **FO** e **FNO NB**, indicando uma tendência de selecção selectiva já que os componentes se vão degradando à medida que as partículas vão sendo transportadas para sectores distais da área fonte (Tyson, 1993, 1995; Vincent, 1995; Mendonça Filho 1999; Mendonça Filho et al., 2010a, 2010c). Em função do parâmetro proximal-distal (Fig. V.2), as associações tendem a preservar tecidos traqueídicos (FNO Band e FNO Perf) e FO. Deve-se principalmente à capacidade de resistência dos tecidos lignificados, exponencialmente mais resistentes, que tendem a diluir todos os outros e permanecer por mais tempo no sistema (Tyson, 1995). Neste processo selectivo, os fitoclastos vão oxidando e tornando-se mais escuros, devido à distância entre a fonte e a área de sedimentação, condições de energia do transporte e factores deposicionais como a energia e as flutuações da coluna de água em ambientes rasos (Tyson, 1995).



Figura V.2. Relação proximal-distal baseada nos tipos de fitoclastos: preservação selectiva dos tipos de fitoclastos a diferentes pontos num gradiente proximal-distal (in Mendonça Filho et al., 2014b).

Este contexto de grande influência da **MO continental** na sedimentação parece ampliar-se a partir da base das **Margas Chocolate** (base da Zona Levisoni), através do aumento de palinórfos continentais, em especial de esporórfos dispostos em **tétrades e aglomerados** (Fig. V.1; ver Anexo I.2, Estampas 1.g e 1.h). Estas feições, típicas de assembleias de palinórfos fluviodeltáicos, estão sempre associadas a ambientes proximais e condições de baixa energia, com sedimentação rápida, pois basta um ligeiro aumento da energia de transporte (vento ou água) para desagregar estas estruturas de dispersão (Tyson, 1993).

Ainda neste domínio da influência continental da MO, outro aspecto importante tem a ver com a **presença de grãos de *Classopollis*** (ver Anexo I.2, Estampas 1.i) nas amostras da Zona Levisoni, embora a sua presença manifeste sobretudo em contagem associada, denotando baixas percentagens. Estes dados corroboram o trabalho de Barrón et al. (2013), onde se prova que no Toarciano inferior de Peniche os grãos de *Classopollis* são substituídos por *Spheripollenites*, e a abundância e diversidade de palinórfos aquáticos diminuem gradualmente. Esta população de esporórfos provém de uma vegetação de coníferas de pequeno porte, da extinta família Cheirolepidiaceae (Triásico superior – Cretácico) com significado ecológico e paleoclimático muito característico, pois possuíam capacidade de **adaptação a condições de salinidade e clima quente e seco** (Tyson, 1995; Mendonça Filho, 2010a). A sua presença nestas amostras sugere que esta família de coníferas **ocupariam uma posição próxima à área de sedimentação**, sendo que a sua disposição em grãos individuais mas também dispostos em tétrades, reflecte **condições deposicionais bastante proximais relativamente à área fonte**, podendo ser igualmente associadas a uma elevada taxa de sedimentação (Tyson, 1995). Esta última característica é também demonstrada pelos restantes esporórfos.

Tal como dito acima, duas amostras contrariam a tendência referida anteriormente, já que apresentam percentuais mais baixos de fitoclastos e um aumento relativo de palinórfos, o que poderá indicar uma ligeira alteração no sistema deposicional. Nestas amostras salienta-se a presença de elevados percentuais de palinórfos marinhos (**acritarcas** e especialmente **dinocistos** na **amostra A8**) (Fig. V.1), que por se tratar de um processamento técnico organopalinológico em que se recupera a MO particulada total (grupos de fitoclasto, MOA e palinórfos) verifica-se uma grande abundância relativa de espécies do **género *Nannoceratopsis***, em particular as espécies ***N. senex*** e ***N. gracilis*** (**amostras A2 e A8** respectivamente; ver Anexo I.2, Estampas 3.a e 3.b). Segundo Powell (1992), as espécies deste género são particularmente abundantes na Zona *Liasidium variable* (Lva), em particular a espécie ***N. gracilis***, que mostra uma grande ocorrência na Subzona *Nannoceratopsis gracilis* (Toarciano inferior, Zona Tenuicostatum = Polymorphum), sendo que a sua ocorrência sugere um aumento generalizado da influência marinha no ambiente deposicional, algo que estará relacionado com o possível aumento de salinidade associado a um nível de mar alto, tal como acontece quando ocorre uma maior diversidade de dinoflagelados em condições francamente mais marinhas (ver, por exemplo, Gorin & Steffen 1991; Leckie et al., 1992).

V.1.1.2.2. O papel da matéria orgânica amorfa

A **elevada percentagem do grupo MOA** é normalmente característica de **áreas de alta preservação devido às condições redutoras e de baixa energia**, especialmente aquelas **afastadas de áreas de actividade fluvio-deltáicas**, que estão associadas com processos de diluição por esporomorfos e fitoclastos (Tyson, 1987; 1989; 1993; Bustin, 1988). Considerando os baixos valores encontrados na sucessão estudada (**valores normalmente inferiores a 4%**), assim como os baixos valores de COT (**inferiores a 0,5%**) (Fig. V.1), parecem testemunhar o domínio de um ambiente deposicional pouco afastado da zona continental. Na **amostra A8** (topo da Zona Polymorphum), encontram-se os valores máximos destes dois parâmetros (14,92% de MOA FL e COT de 0,41%), o que confirma os dados referidos anteriormente, com a maior presença de palinomorfos marinhos, o que estará associado a um possível aumento das condições marinhas e assim possível favorecimento da preservação da MO.

V.1.1.3. Biomarcadores

Das análises do betume por CG-EM foram registados componentes orgânicos, cuja interpretação mostra uma variação abrupta de fácies, mostrando uma ruptura no ambiente deposicional. Estes dados são corroborados pela técnica de palinofácies, visto que, os componentes orgânicos apontam distintas características entre a parte inferior da sucessão (zonas Emaciatum e Polymorphum) e a Zona Levisoni (Margas Chocolate).

V.1.1.3.1. Maturação da matéria orgânica

Antes de se realizar um estudo de biomarcadores é importante perceber se a sucessão se encontra alterada com a maturação, já que este parâmetro pode alterar por completo os resultados.

- **Relação de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares**

Através da análise das três fracções de HC referidas anteriormente (ver Tabela IV.3) é possível determinar a maturação de cada amostra e assim perceber a maturação da sucessão. A relação entre a quantidade de HC saturados, aromáticos e polares reflecte o grau de maturação do óleo ou extracto orgânico. O **aumento da maturação térmica propicia a formação de HC saturados** e, portanto, quanto mais maduras forem as amostras maiores as percentagens de HC saturados em relação aos restantes (ver, por exemplo, Tissot & Welte, 1984). De acordo com a Fig. V.3, demonstra-se uma **maturação baixa** com excepção para a **amostra A9**, que é a que

se aproxima mais do vértice dos saturados. No entanto, como a maturação é um parâmetro que abrange toda uma sucessão sedimentar de amostras podemos afirmar que esta se encontra **imatura**.

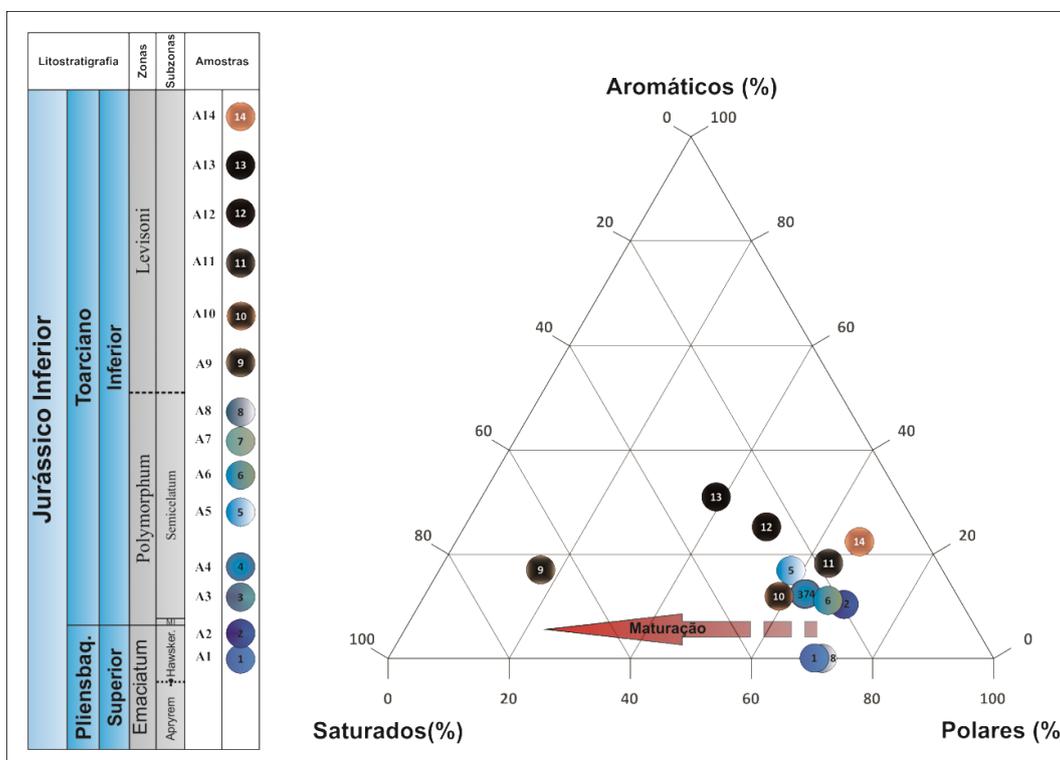


Figura V.3. Diagrama triangular (adaptado de Rohrbach, 1983), ilustrando a distribuição das três fracções de HC (aromáticos, polares e saturados) para determinar a maturação da sucessão de Alcabideque. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.3.

Realizada a análise dos resultados de maturação e verificando de que se trata de amostras com baixa maturação, condição necessária para se proceder a uma interpretação de resultados mais fidedigna, analisam-se os dados no global e seleccionam-se os pretendidos para este estudo.

V.1.1.3.2. Proveniência da matéria orgânica

Através de relações entre os vários compostos moleculares é possível identificar a proveniência da MO, assim como possíveis precursores.

- **Relações de *n*-alcanos**

De acordo com Tissot & Welte (1984) em sedimentos recentes, os *n*-alcanos com massa molecular baixa (*n*-C15 a *n*-C17) seriam indicadores de MO de origem marinha, sendo os de massa molecular elevada (*n*-C25 a *n*-C33) indicadores, normalmente, de MO terrestre. Nas amostras das zonas Emaciatum e Polymorphum no global **apresentam um maior domínio dos *n*-alcanos de elevada massa**

molecular porém depositados em ambiente marinho (Fig. V.4) (provavelmente de baixa profundidade) devido às percentagens moderadas dos *n*-alcanos de massa molecular baixa, dados que são corroborados pela palinofácies (**maiores percentagens de fitoclastos e palinomorfos continentais**).

Na **passagem entre as zonas Polymorphum e Levisoni** (da amostra **A8** para a **A9**) há uma **rotura evidente**, representada pelo **aumento abrupto** de percentagem dos ***n*-alcanos de massa molecular elevada**, tendência que se mantém até à última amostra da Zona Levisoni (Fig. V.4). De modo a confirmar os dados anteriores realizou-se a **relação *n*-C17/ *n*-C27** (*n*-C17 como indicador de **MO marinha** e *n*-C27 como indicador de **MO continental**), confirmando-se o cenário de **ruptura no mesmo limite** (Fig. V.4). Esta evidência é também confirmada pela palinofácies através do **aumento das percentagens de palinomorfos continentais**, concretamente pelo **aumento da abundância de esporomorfos dispostos em tétrades e aglomerados** reveladores de um maior aporte continental e deposição mais proximal (possível diminuição da profundidade do nível do mar).

- **Relações de tricíclicos**

Trabalhos anteriores sugerem que aparecimento do Tric C19 e Tric C20 está relacionado com a entrada de **MO continental** no ambiente sedimentar, que levou à utilização da razão **Tric C20/ Tric C23** para identificar a proveniência da MO (Noble et al., 1986; Peters et al., 2005). Através da análise desta razão é visível que na passagem Polymorphum - Levisoni há um **aumento pronunciado** dos valores percentuais (Fig. V.4) sendo possível identificar novamente a ruptura evidenciada pelos restantes biomarcadores e também na palinofácies.

Philp & Gilbert (1986) mostram o aparecimento do **Tetra 24** em óleos **derivados de vegetais** e Mello et al. (1988a) afirma que na ausência de outras evidências, a alta abundância relativa do **Tetra 24** indica abundante **deposição de MO terrestre**, enquanto o **Tric C26** aponta como antecessor **algas procarióticas**, evidenciando um **ambiente mais marinho** (Aquino Neto et al., 1983). Estas afirmações permitiram a utilização de uma razão baseada nestes dois compostos sendo que esta suporta (mais uma vez) a ruptura já evidenciada anteriormente já que é na **passagem da zona Polymorphum- Levisoni que se mostra uma variação nos valores percentuais**, valores esses que tendem a aumentar e manter ao longo da Zona Levisoni (Fig. V.4), demonstrando, mais uma vez, o **carácter mais continental** da sedimentação.

- **Relação hopano/esterano**

Esta razão reflecte a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores; Peters et al., 2005). No entanto, este índice deve ser usado com cautela já que pode ser afectado pela maturação térmica (Seifert & Moldowan, 1978). Tendo em conta a baixa maturação da sucessão (Fig. V.3), esse dado confere alguma certeza na utilização desta razão. Em geral, **altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esteranos** (menor ou igual a 4) indicam **deposição de MO marinha** com maior contribuição de organismos planctónicos e/ou algas, **baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos** (maior que 7) indicam **deposição de MO continental e/ou microbialmente retrabalhada** (Mello et al., 1988a, 1988b; Peters et al., 2005). Esta proposição foi confirmada por Moldowan et al. (1985) que encontrou em amostras de óleo de **origem marinha razões com valores próximos a zero**.

Na sucessão verificamos que **quase a totalidade de amostras se encontra acima do valor 7** (Fig. V.4), **o que sugere uma deposição maioritária de MO continental**.

V.1.1.3.3. Indicadores químicos de ambiente deposicional e condições redox

Para determinar variações no ambiente deposicional e condições redox foram usadas as relações: Pr/ Fi, índice de gamacerano e proporção relativa entre esteranos regulares em C27, C28 e C29.

- **Relação pristano/ fitano**

Segundo Peters et al. (2005), diferenças na **razão Pr/Fi podem reflectir diferentes informações de oxidação**, durante as etapas iniciais da degradação da MO. Assim sendo, altos valores (próximos a 3) **da razão Pr/ Fi acusam um ambiente deposicional óxico**, característico de **MO continental**, enquanto para **ambientes anóxicos**, normalmente **hipersalinos ou carbonatados**, **a razão Pr/ Fi é menor que 1**. Através dos dados obtidos e respeitando o que foi dito anteriormente, toda a sucessão teria sido depositada em condições anoxicas (Fig. V.4). Algo que é facilmente contrariado pelos baixíssimos valores de COT, entre outros aspectos sedimentológicos. Este facto, comprova que a análise destes índices, de forma indiscriminada, pode induzir interpretações erradas. Tal como referido anteriormente a razão Pr/Fi provavelmente deverá reflectir a relação entre seus precursores e a química dos ambientes deposicionais e não somente as condições redox de um

sedimento (ver Ten Haven et al., 1987; Mello et al., 1988a). Assim sendo, e analisando todos os dados da sucessão, é evidente que **não ocorre no ambiente deposicional condições para se depositarem sedimentos sob quaisquer condições de anoxia.**

- **Índice de gamacerano**

Embora as fontes biológicas de gamacerano não sejam totalmente conhecidas, é um composto em que a sua importância como biomarcador está mais relacionado com a sua abundância do que à sua simples presença. O gamacerano é um bom **indicador de salinidade no ambiente deposicional**, sendo um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos da sedimentação (Mello et al., 1988; Moldowan et al., 1985; Ten Haven et al., 1985). Os dados demonstram percentagens **bastante baixas em toda a sucessão** (Fig. V.4) apesar dos dois picos elevados nas **amostras A2 e A8**. Estes dados em particular confirmam as informações da palinofácies, já que são nestas amostras que aparecem em maior quantidade os **dinocistos**, indicadores não só de ambiente marinho, bem como organismos capazes de suportar bruscas variações de salinidade.

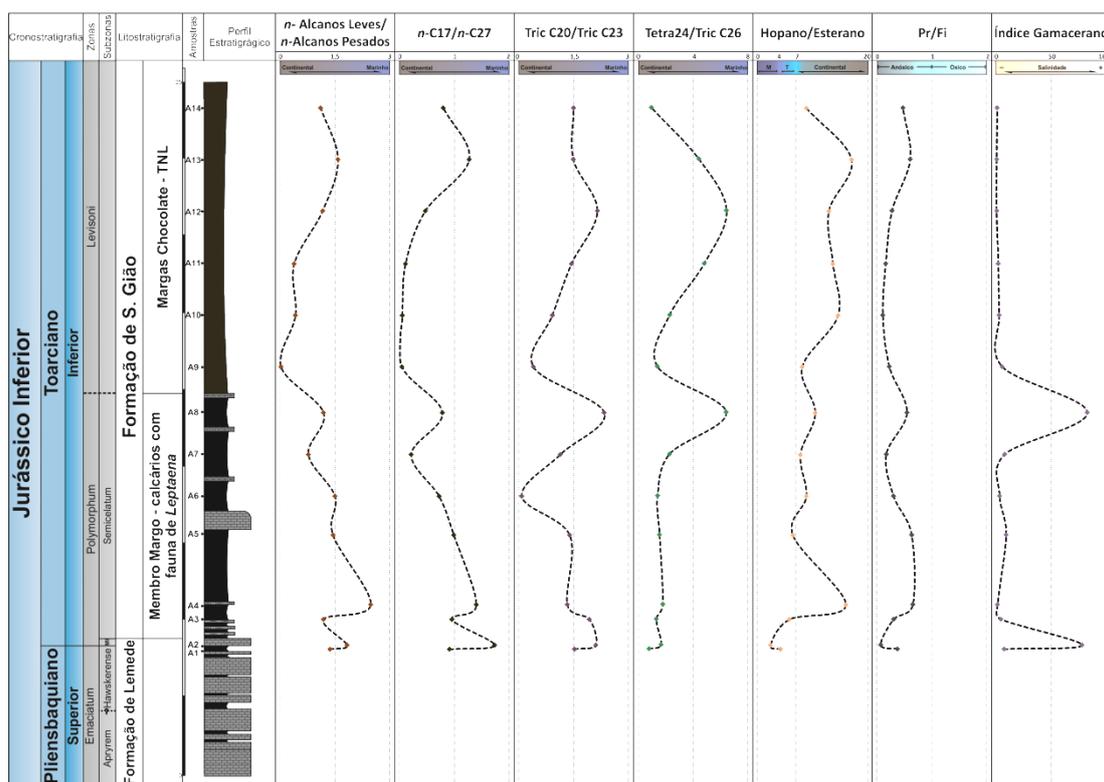


Figura V.4. Distribuição vertical dos resultados de biomarcadores usados neste trabalho relativamente à BL. Razão entre *n*-alcanos leves (baixa massa molecular) e pesados (elevada massa molecular), razão entre o *n*-C17 e o *n*-C27, razão entre o Tric C20 e o Tric C23, razão entre o hopano (H30) e o esterano (C27 $\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\alpha$ R), a razão entre o Pr e o Fi e o índice de gamacerano (Gam/ H30). As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.4.

• **Proporção relativa entre esteranos regulares em C27, C28 e C29**

De acordo com Huang & Meinschein (1979) a **predominância de esteranos em C29 e C27**, seria indicativo de alta contribuição de MO continental e planctónica, respectivamente.

A observação do diagrama (Fig. V.5) **complementa a certeza da sucessão estudada ser predominantemente de influência continental** (maior percentagem do esteroano em C29), com apenas quatro amostras a evidenciarem influência mais marinha.

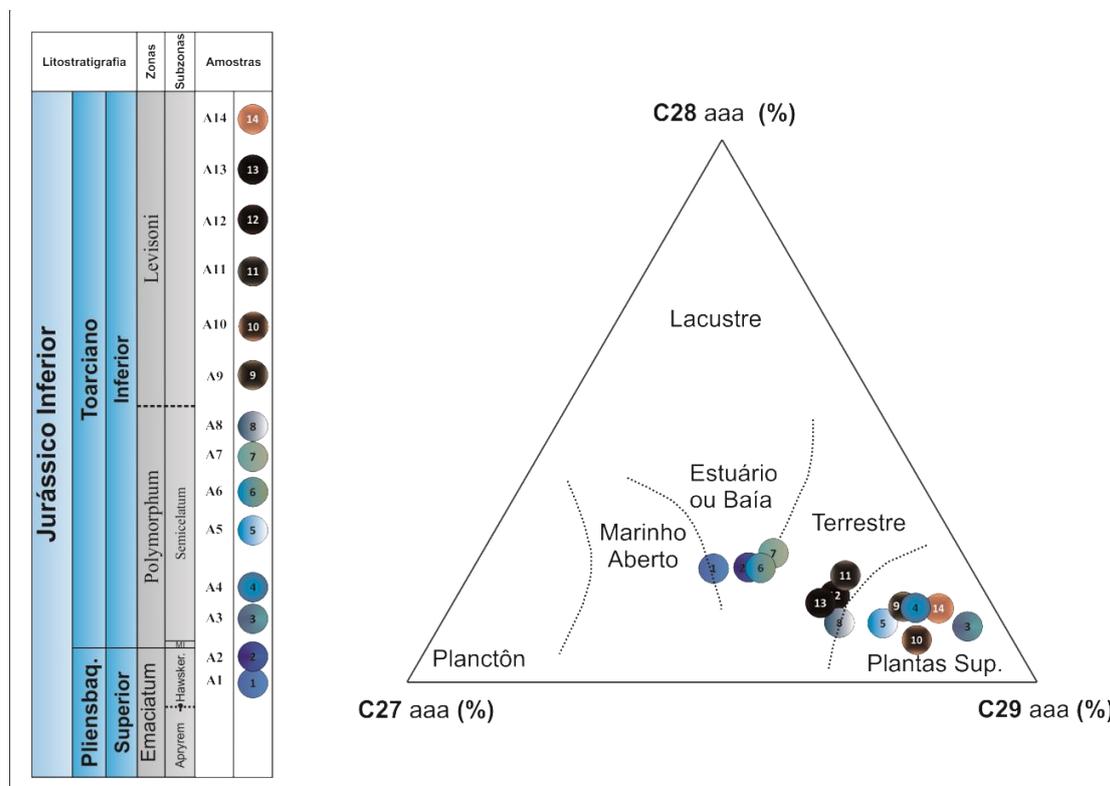


Figura V.5. Diagrama triangular (adaptado de Huang & Meinchein, 1979), que ilustra a relação entre a composição dos esteranos regulares 5 α (H), 14 α (H) 20R em C27, C28 e C29. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.4.

V.1.2. Bacia das Astúrias

Apresenta-se seguidamente (e à semelhança do realizado na BL) as discussões/ interpretações dos resultados obtidos referentes ao **perfil de Rodiles**.

V.1.2.1. Geoquímica

Analisando os valores de COT, enxofre e RI (Fig. V.6 e ver Tabela IV. 6) ressaltam três evidências principais: elevada preservação da MO até ao início da Zona Serpentinum (**amostra R10**); valores de COT elevados nesse mesmo intervalo (média

de 1,5%), onde se salientam os valores da **amostra R1** e **R10** com 5,27 e 2,85% respectivamente; elevados valores de enxofre (3,55%) na passagem entre as zonas Tenuicostatum e Serpentinum (**amostras R9 e R10**). Estes factos, tal como a seguir serão demonstrados com base em outras variáveis (palinofácies e biomarcadores), parecem demonstrar uma particularidade principal no ambiente deposicional: os valores elevados de COT e enxofre no referido limite, o que parece ser indicativo de um **aumento das condições necessárias à preservação da MO**.

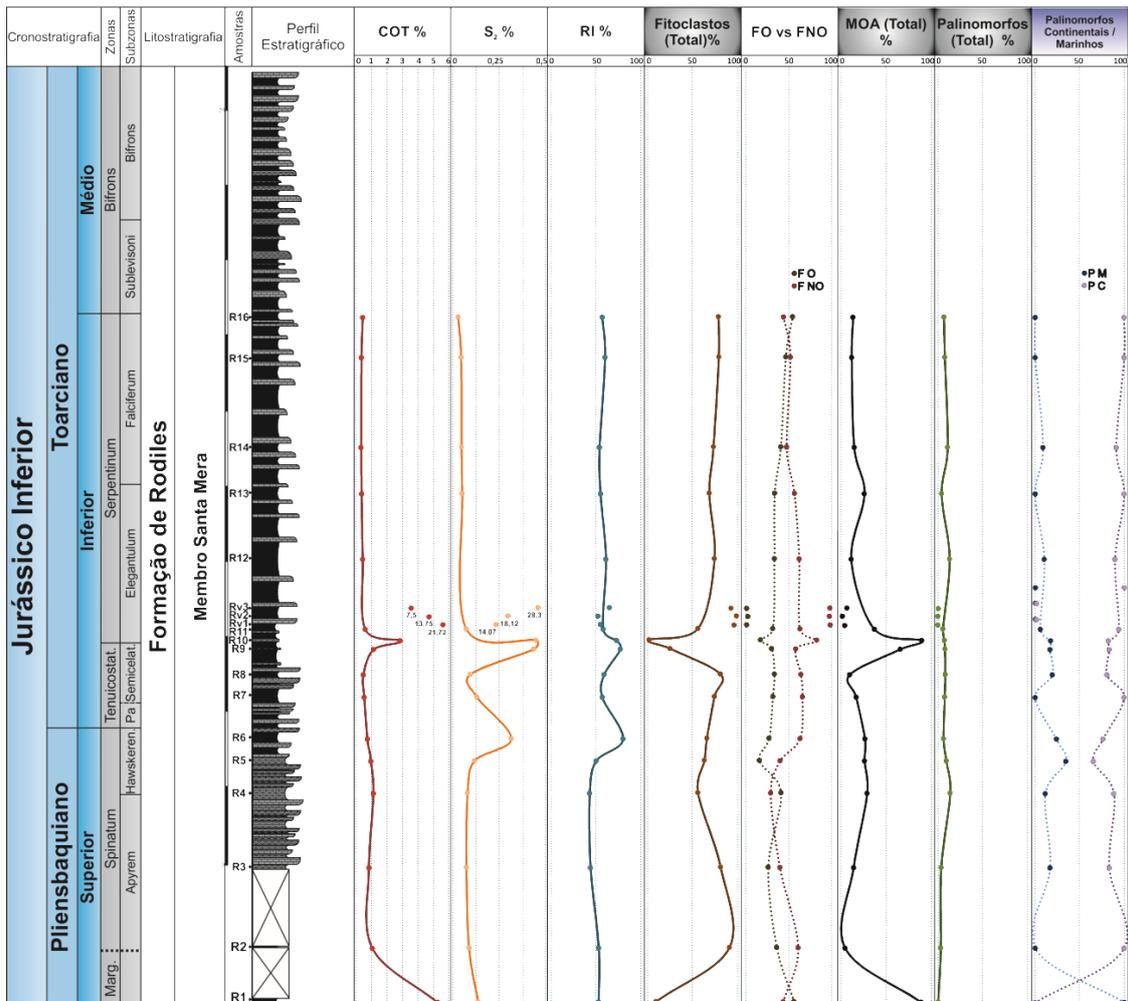


Figura V.6. Distribuição estratigráfica da matéria orgânica particulada de alguns subgrupos de palinofácies. COT: carbono orgânico total; S: enxofre; RI: resíduo Insolúvel; fitoclastos Total; FO/FNO: valor da razão entre o total de fitoclastos opacos e os não-opacos; MOA: matéria orgânica amorfa; palinomorfos total; palinomorfos marinhos e continentais em relação a palinomorfos total.

V.1.2.2. Palinofácies

A **análise visual** realizada na palinofácies indica que quase todas as amostras da sucessão são compostas por **MO de origem continental**, havendo **elevadas percentagens de fitoclastos** (Fig. V.6 e ver Tabela IV. 6) e também devido à **origem continental da MOA**, mais à frente discutido (Fig. V.7). Excepção feita para a

amostra R1 que é composta por **MO de origem marinha** devido às **elevadas percentagens de MOA g** e pela quase **ausência de fitoclastos e palinomorfos** (Fig. V.6 e ver Tabela IV. 6).

V.1.2.2.1. O papel dos fitoclastos e da matéria orgânica amorfa

O início da sucessão (amostra R1 – Zona Margaritatus) é dominado pela presença de **MOA g** com fluorescência baixa. Esta característica, aliada aos **baixos valores percentuais de fitoclastos e palinomorfos** (Fig. V.6 e ver Tabela IV. 6), mostram a **origem marinha** desta amostra, algo que é expectável com base nos trabalhos de (Borrego et al., 1996; Aurell et al., 2003) que caracterizam este intervalo estratigráfico como de **maior influência marinha**.

A partir desta amostra e até às **amostras R9, R10 e R11** as percentagens de **fitoclastos** são bastante **elevadas** (Fig. V.6 e ver Tabela IV. 6) sugerindo uma influência continental (descargas fluviais?) sazonal com a progradação desse material no ambiente deposicional (Tyson, 1995; Mendonça Filho & Menezes, 2001). Estes **não apresentam um domínio claro de nenhum subgrupo (FO e FNO)** (Fig. V.6). Dentro destes salientam-se as presenças de **FO Corr** e de **FNO NB degradados** respectivamente, um pouco à semelhança da BL, que poderá ser indício de uma tendência de selecção selectiva (ver discussão apresentada anteriormente em V.1.1.2.1)

Na **amostra R9**, com o aumento considerável dos valores de COT, ocorre uma **diminuição gradual da percentagem de fitoclastos**, acompanhada por um **aumento da MOA F** (Fig. V.6 e ver Tabela IV.6). Esta mudança acentua-se na **amostra R10** onde as percentagens de **MOA F são máximas** coincidindo com o valor **mínimo de fitoclastos** de toda a sucessão (Fig. V.6 e ver Tabela IV.6). Na **amostra R11** os percentuais destes dois grupos são similares às verificadas na **amostra R9** (Fig. V.6 e ver Tabela IV.6) evidenciando uma **diminuição progressiva destas condições de preservação de MO**. Este aumento acentuado do grupo MOA, nestas três amostras, estará relacionado com condições deficitárias de oxigénio do sistema, como será discutido seguidamente.

A partir desta amostra, o resto da sucessão volta a mostrar novamente as percentagens elevadas de fitoclastos com as mesmas características evidenciadas nas amostras da base da sucessão estudada (zonas Spinatum e Tenuicostatum) (Fig. V.6 e ver Tabela IV.6).

Tal como dito anteriormente, os valores máximos de MOA encontram-se nas **amostras R1, R9, R10 e R11**, coincidindo com os valores mais elevados de COT na sucessão. Na **amostra R1**, a **MOA g deriva da produção bacteriana e do ataque**

microbiológico de fitoplâncton e de compostos orgânicos degradados, respectivamente. Possui uma fluorescência heterogênea castanho-amarela, que segundo a Tabela V.1, poderá estar associada a condições de preservação em **ambiente redutor** (Tyson, 1995).

Tabela V.1. Escala de preservação qualitativa baseada num estudo de querogénio imaturo não oxidado. (Tyson, 1995).

Escala	Descrição
1	Querogénio não fluorescente (excepto por raros palinórfos). a) MOA muito rara ou ausente. b) MOA comum ou abundante.
2	A maioria dos palinórfos apresenta fluorescência. A matriz de MOA autóctone permanece predominantemente não fluorescente. a) Palinórfos exibem fluorescência entre o amarelo e o laranja claro b) Palinórfos exibem fluorescência amarela-esverdeada
3	A maioria dos palinórfos apresenta fluorescência. A matriz de MOA apresenta fluorescência fraca (aparência heterogênia de micropartículas).
4	Semelhante a 3, porém a matriz de MOA apresenta fluorescência heterogênia moderada (visível, porém inferior a dos palinórfos).
5	Semelhante a 3, porém a matriz mostra fluorescência heterogênia alta (semelhante a coloração dos palinórfos).
6	Matriz da MOA exibe fluorescência alta e mais homogênia (amarelo vivo). "Provavelmente parcialmente relacionada a factores que não os de preservação (MOA predominantemente microbiano em vez de derivada de fitoplâncton)".

Nas três restantes amostras onde a **MOA** é dominante, a sua proveniência não é, aparentemente, tão clara. A observação do plug de concentrado de querogénio realizado na amostra R9 (ver Cap. III) mostrou características de **proveniência continental**, através da observação de uma grande quantidade de vitrinite (Fig. V.7a – b e e – h) e ainda liptinite (cutículas com estruturas bem preservadas) (Fig. V.7c).

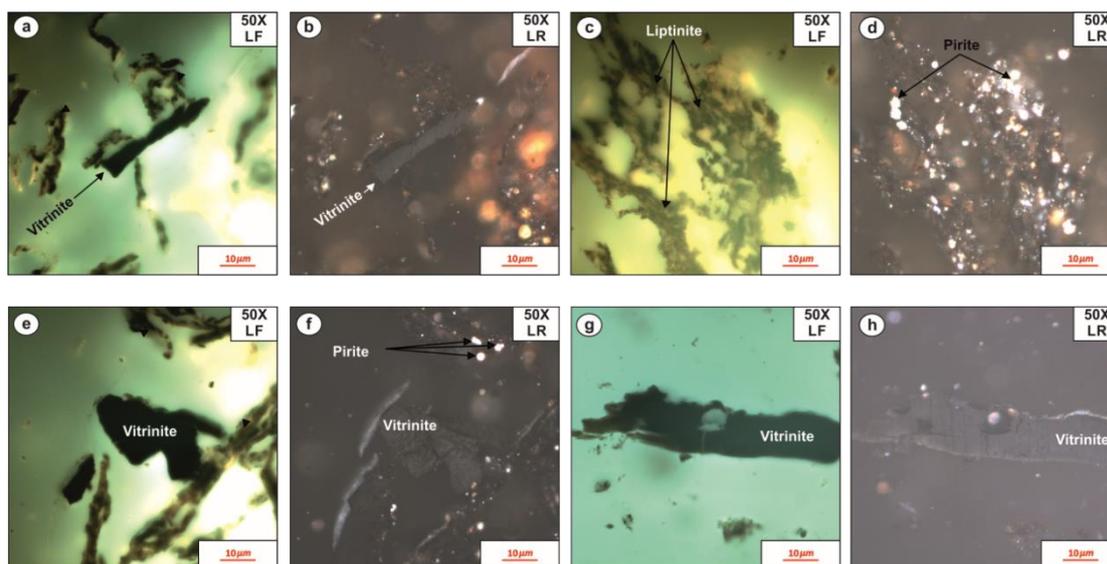


Figura V.7. Fotomicrografias de partículas diferentes de vitrinite e liptinite presentes na amostra R9 em luz reflectida (LR) e em fluorescência (LF).

Esta evidência, ainda mais tendo em conta a elevada preservação destes componentes continentais, parece denunciar um baixo processo de transporte e alguma proximidade da área fonte. Nestas condições, a MOA deverá ter uma **origem continental**, provavelmente **depositada num ambiente lagunar** e em **regime de alguma anoxia**, caso contrário, em regime óxico, as folhas não ficariam preservadas uma vez que nessas condições as cutículas descolam e os hidratos de carbono são geralmente destruídos devido à fragilidade dos tecidos. Outro dado, que merece ser salientado é a presença de fragmentos carbonosos nas camadas suprajacentes a este intervalo (**amostras Rv1, Rv2 e Rv3**) (Fig. V.6). Estes fragmentos devem ter sido preservados devido às condições de anoxia evidenciadas anteriormente. São compostos essencialmente por fitoclastos (valores acima dos 90%) contendo também baixos percentuais de MOA F (ver Tabela IV.6).

V.1.2.2.2. Palinomorfos

A sucessão apresenta valores bastante baixos neste grupo, porém a sua análise mostra-se de extrema importância para a corroboração dos dados anteriores. Devido à degradação dos componentes a identificação mais pormenorizada deste grupo, foi complicada, especialmente os esporomorfos que, com a exceção dos *Classopollis*, optou-se por contabilizá-los na sua totalidade (sem distinção de famílias ou tipos).

Através das observações da sucessão verifica-se que os palinomorfos provêm de duas fontes distintas, **marinha e continental**. A **amostra R1** mostra raros esporomorfos (essencialmente em contagem associada), apresentando uma baixa percentagem de **palinomorfos marinhos** (palinoforaminíferos) (Fig. V.6) característicos de **ambiente deposicional marinho e com alguma profundidade**. Nas restantes amostras (**R2 a R16**), os percentuais de esporomorfos (Fig. V.6) aumentam gradualmente assim como as suas ocorrências, existindo mesmo a presença de **esporomorfos dispostos em tétrades**, quer em contagem como em ocorrência em quase todas as amostras a partir da **R6, (excepto a R10)**, estas feições típicas de assembleias de palinomorfos fluviodeltáicas, estão sempre associadas a ambientes proximais e condições de baixa energia (ver discussão apresentada anteriormente em V.1.1.2.1). A mistura de palinomorfos marinhos e de água doce na sucessão (Fig. V.6) é ilustrada através das ocorrências simultâneas de **dinocistos**, **acritarcas**, **zigósporos** (provavelmente de **Zignemataceae**) e de **prasinófitas** do género *Tasmanites*. Durante a contagem visualiza-se a presença de acritarcas, que são cistos unicelulares de origem incerta e classificam-se em função da sua morfologia. Contudo, a sua abundância relativa em sedimentos de fácies marino-

marginais tem sugerido que provêm de organismos eurihalinos (Hancock & Fisher, 1981). As algas prasinófitas são organismos planctónicos e cosmopolitas (Tyson, 1995). Nas associações de palinomorfos fósseis com acritarcas e prasinófitas têm sido observadas algumas relações com as condições sedimentológicas, ecológicas e alterações hidrodinâmicas (Wall, 1965). Wall (1965) observou que os acritarcas eram predominantemente abundantes em fácies mais proximais, tendo tendencialmente diminuído em ambientes mais profundos, onde as prasinófitas tendem a ser mais abundantes, especialmente nas fácies mais anóxicas. No entanto, Tyson (1995) refere que não devem ser considerados como verdadeiramente indicadores de águas rasas. Nas amostras estudadas foram quantificados poucos exemplares destes (inferior a 9%), o que não permite observar se a sua abundância relativa reflecte uma relação com fácies mais proximais ou distais. Todavia, é de sublinhar que tanto **os acritarcas** como **as prasinófitas raramente ocorrem associados nas mesmas amostras**, excepção para a **amostra R8**. Os palinoforaminíferos (subgrupo zoomorfo) que foram observados (apesar dos baixos percentuais, inferior a 13% com excepção da **amostra R1** com 100%) são um indicador de ambiente marinho ou, pelo menos, de influência marinha.

A presença de zigósporos nas amostras **sugere que terão sido incorporados por descargas fluviais ou subida relativa do nível do mar**, já que as espécies actuais de Zignemataceae formam zigósporos em águas rasas, estagnadas e oxigenadas, onde a temperatura dos corpos de água podem subir rapidamente para formar zigósporos (Grenfell, 1995).

V.1.2.3. Biomarcadores

Das análises do betume por CG-EM foram registados componentes orgânicos e a sua interpretação mostra uma ausência de biomarcadores cíclicos (terpanos e esteranos), estando apenas presentes os acíclicos e isoprenóides em quase toda a sucessão, sendo que nas amostras das extremidades (**R1** e **R16**) não há vestígios de qualquer biomarcador. Este facto leva a que a interpretação desta bacia usando estes compostos não seja tão completa.

V.1.2.3.1. Maturação da matéria orgânica

A estranha ausência dos biomarcadores cíclicos na sucessão poderá ser a consequência da elevada maturação térmica comprovada pelas razões apresentadas seguidamente.

• **Relação de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares**

Através da análise das três fracções de HC (ver Tabela IV.7) (e à semelhança do procedimento realizado para as amostras de Alcabideque), é possível obter informações referentes à maturação térmica das amostras.

A relação entre a quantidade de HC saturados, aromáticos e polares reflecte o grau de maturação do óleo ou extracto orgânico. O **aumento da maturação térmica propicia a formação de HC saturados** e, portanto, quanto mais maduras forem as amostras, maiores as percentagens de HC saturados em relação aos restantes (ver Tissot & Welte, 1984). De acordo com a Fig. V.8 as amostras da sucessão estudada mostram, segundo este parâmetro, uma **maturação moderada** com excepção para as últimas cinco amostras (as que mais se aproximam dos HC polares). Esta demonstração da maturação da sucessão de Rodiles, aliás confirmada a partir dos dados de ICE e do valor da reflectância da vitrinite (ver IV.3), é também confirmada através do estudo de Borrego et al. (1996) para o Pliensbaquiano da mesma sucessão.

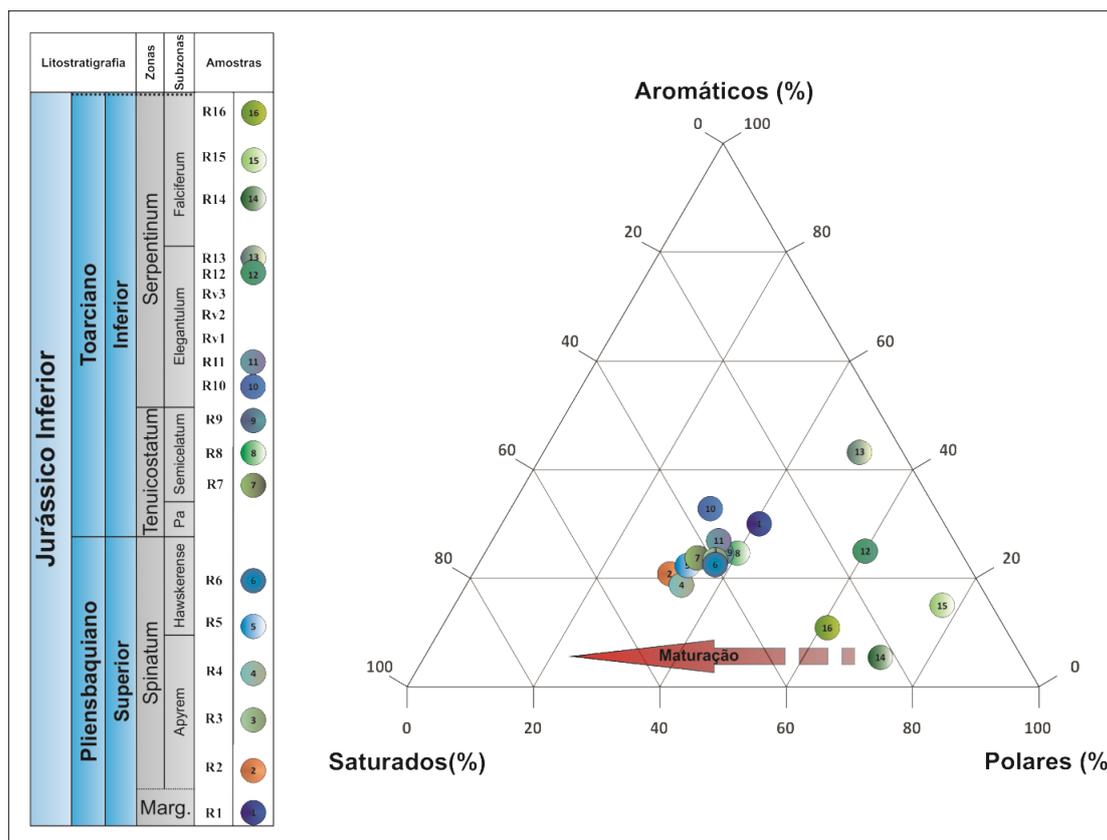


Figura V.8. Diagrama triangular (adaptado de Rohrback, 1983), ilustrando a distribuição das três fracções de HC (aromáticos, polares e saturados) para determinar a maturação da sucessão de Rodiles. Os valores destes compostos encontram-se na Tabela IV.7. Marg.= Margaritatus.

- **Relações de *n*-alcanos**

De acordo com Tissot & Welte (1984), com o **aumento da evolução térmica ocorre a quebra dos HC de alta massa molecular**, o que resulta no **aumento da abundância relativa dos *n*-alcanos na faixa de *n*-C15 a *n*-C17, comprometendo a interpretação da origem da MO**. Utilizando este princípio para determinar a maturação da sucessão verifica-se que esta se encontra com uma maturação elevada, já que os compostos de baixa massa molecular dominam claramente na sucessão (ver Anexo II.2).

Com o aumento da maturação a concentração de *n*-alcanos pares tende a aumentar, em detrimento das ímpares. Portanto, razões de **IPC maiores que 1 acusam MO imatura, e tendem para a unidade, conforme se aumenta a maturação** (Bray & Evans, 1961; Killips & Killips, 2005). Através da análise dos dados da Fig. V.9 verificou-se que a sucessão mostra no geral valores próximos a 1, **corroborando dados de maturação** obtidos anteriormente.

V.1.2.3.2. Indicadores químicos de ambiente deposicional e condições redox

Para determinar variações no ambiente deposicional e condições redox, e devido à inexistência de biomarcadores cíclicos usaram-se as relações: Pr/Fi e *n*-alcanos/isoprenóides.

- **Relação pristano/fitano**

De acordo com as premissas teóricas expostas em V.1.1.1.1, através dos dados obtidos na Fig. V.9 existiriam 5 amostras acumuladas em período de anoxia (entre as **amostras R10 a R15**), porém (e como já visto anteriormente), a razão Pr/Fi provavelmente deverá reflectir a relação entre seus precursores e a química dos ambientes deposicionais e não somente as condições óxicas ou anóxicas de um sedimento (ver, por exemplo, Ten Haven et al., 1987; Mello et al., 1988). Segundo Borrego et al. (1996) quando há um decréscimo dos valores desta razão (**Pr/Fi abaixo de 1**) em intervalos ricos em MO associados a **valores baixos de IPC e elevados valores de Pr/*n*-C17 e Fi/*n*-C18** poderá ser indicador de um **ambiente deficiente em oxigénio**. Por outro lado, Didyk et al. (1978) propuseram uma relação directa entre a razão Pr/Fi e a oxidação do ambiente deposicional. Valores desta razão menores que 1, indicariam deposição anóxica, particularmente quando **acompanhadas pela alta quantidade** de porfirina e de **enxofre**. Analisando a sucessão nestes parâmetros verificamos que é na **amostra R10** que isto acontece (Fig. V.9), o que corrobora os

dados obtidos na geoquímica orgânica (**COT e enxofre elevados**) e na palinofácies (**as maiores percentagens de MOA**).

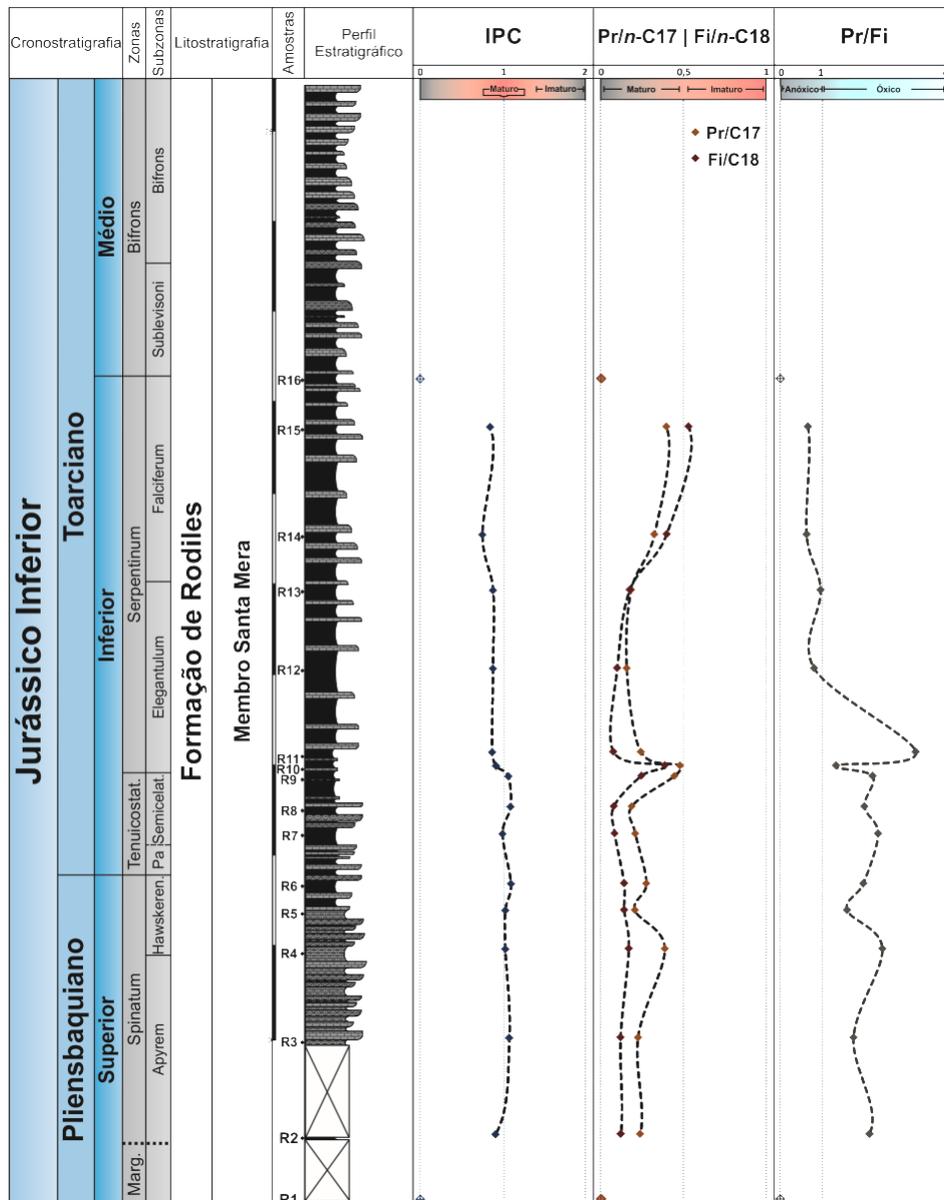


Figura V.9. Distribuição vertical dos resultados de biomarcadores usados neste trabalho relativamente à BA. Razão entre *n*- alcanos leves e pesados, razão entre o *n*-C17 e o *n*-C27, razão entre o Tric C20 e o Tric C23, razão entre o hopano (H30) e o esterano (C27 $\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\alpha$ R), a razão entre o Pr e o Fi e o índice de gamacerano (Gam/ H30). As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.8.

Marg.= Margaritatus.

- **Relação *n*-alcanos/isoprenóides**

A relação entre os isoprenóides e *n*-C17 e *n*-C18 são capazes de sugerir origem, grau de biodegradação e maturação da MO. **Pr/*n*-C17 e Fi/*n*-C18 > 1** sugerem **MO imatura** (Peters & Moldowan, 1993). Através dos dados obtidos e apresentados

na Fig. V.9 verifica-se que estes valores são baixos (menores que 1), mostrando mais uma vez a elevada maturação da sucessão.

Relativamente à origem da MO, se a relação $Pr/n-C17$ e $Fi/n-C18$ utilizada em diagramas binários revela informações relativas aos ambientes deposicionais, indicando o tipo de aporte de MO, assim sendo, se apresentar **elevados valores de $Pr/n-C17$** indicam MO de origem terrestre, enquanto, que **elevados valores de $Fi/n-C18$** acusam MO de origem marinha (Peters & Moldowan, 1993). Assim sendo, podemos verificar a partir da Fig. V.10 que a grande parte das amostras se encontram no campo **MO Mista (transição)** demonstrando a deposição em ambiente marinho pouco profundo.

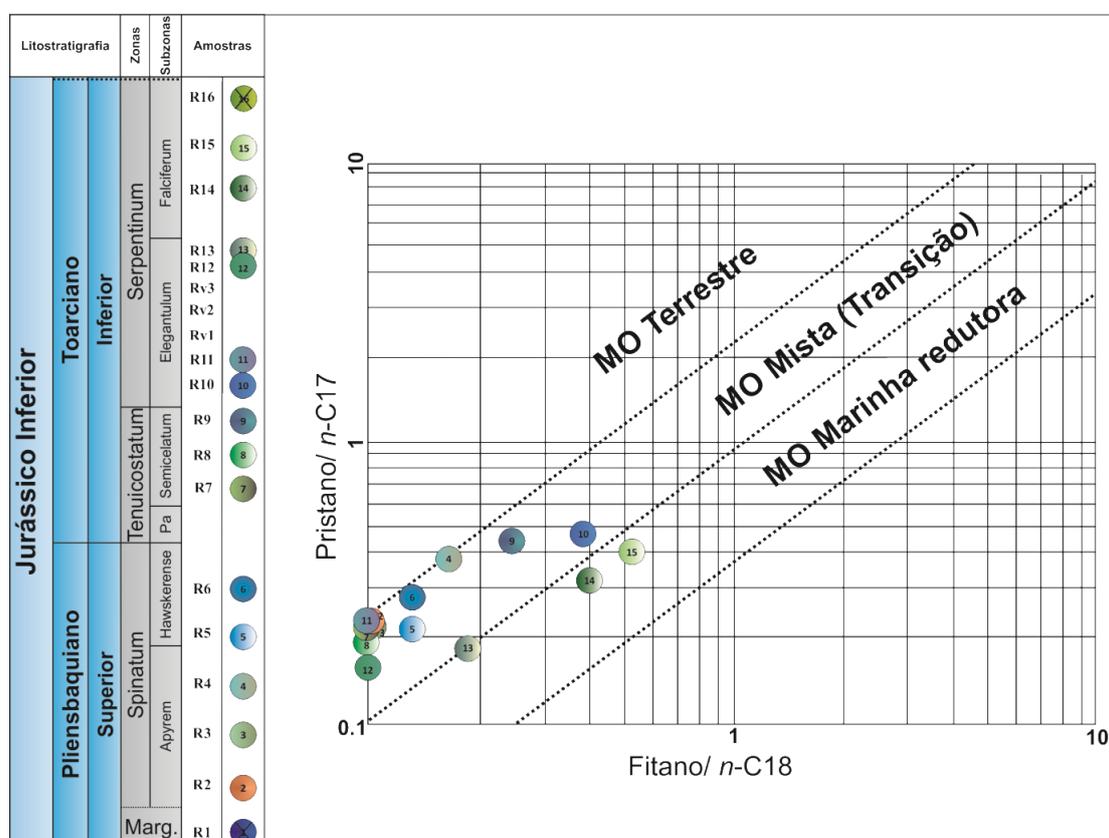


Figura V.10. Diagrama binário (adaptado de Shanmugam, 1985) relacionando as razões $Pr/n-C17$ e $Fi/n-C18$ para as amostras da BA. As áreas utilizadas nestas razões encontram-se na Tabela IV.8. Marg.= Margaritatus.

V.2. Interpretação Paleoambiental do Toarciano inferior na Bacia Lusitânica e na Bacia das Astúrias

A análise sedimentológica dos dois perfis estudados, tal como o demonstrado por vários autores (ver, por exemplo, Valenzuela, 1988; García-Ramos et al., 1992; Duarte, 1991, 1995, 1997; Gómez & Goy, 2011; Pittet et al., 2014), mostra que o Pliensbaquiano terminal-Toarciano inferior é dominado por uma sedimentação margo-

calcária de origem marinha, bem controlada temporalmente por amonóides. Apesar das distâncias entre as duas bacias, e das distintas condições paleoambientais e de organização sequencial (ver referências acima citadas), as semelhanças deposicionais são evidentes no que diz respeito à origem da **MO** presente nos dois sistemas, que é essencialmente de **origem continental**. Este facto traduz, em ambos os casos, ambientes marinhos pouco profundos, epicontinentais, justificados pelos próprios mapas de fácies e esquemas paleogeográficos conhecidos (Ziegler, 1990; Duarte, 1997; Stampfli & Borel, 2002, 2004; Gómez & Goy, 2011; Osete et al., 2011).

Considerando a MO, e independentemente da variabilidade sedimentológica vertical observada em cada um dos dois sectores, é na base da Zona Serpentinum (=Levisoni) que se registam os maiores contrastes. Tal como o evidenciado em Gómez & Goy (2011), a BA mostra na transição entre as **duas primeiras zonas do Toarciano uma maior riqueza em MO** (COT máximo de 3,2% em Gómez & Goy, 2011; máximo de 2,85% no presente trabalho), embora, e contrariamente ao registado em bacias europeias mais setentrionais (ver, por exemplo, Röhl et al., 2001; Schmid-Röhl et al., 2002), este tipo de sedimentação se restrinja na BA à parte basal da Zona Serpentinum. Esta sedimentação marinha, apoiada na expressiva ocorrência de nectónicos (amonóides e belemnites; ver Gómez et al., 2008; García Joral et al., 2011) e associada claramente ao EOA – T (Jenkyns, 1988; Jenkyns & Clayton, 1997), **contrasta** claramente com a deposição das **Margas Chocolate** que caracterizam o enchimento da Zona Levisoni na parte mais setentrional da BL. Os baixíssimos valores de COT, já anteriormente identificados para outras posições da BL (ver Duarte et al., 2004a, 2004b; Oliveira et al., 2006; Hesselbo et al., 2007), correspondem nas Margas Chocolate a um **resíduo orgânico materializado por elevadas percentagens de fitoclastos e de esporomorfos dispostos em tétrades e aglomerados**, dados apoiados também nas relações entre os vários biomarcadores (presença de *n*-alcanos de maior massa molecular, *n*-C17/*n*-C27, Tric C20/Tric C23, Tetra 24/Tric C26, hopano/esterano e no diagrama triangular dos esteranos regulares C27, C28 e C29). Este registo orgânico, tal como o anteriormente enfatizado neste trabalho, comprova claramente o carácter mais **proximal da sedimentação**, num contexto lutítico de baixa expressão carbonatada. Este argumento corrobora com a quase ausência de outros marcadores marinhos (essencialmente, fósseis de invertebrados) indo igualmente ao encontro das interpretações paleoambientais admitidas para a génese dos CNP, unidade que se sobrepõe às Margas Chocolate (ver Duarte & Soares, 1993, Duarte, 1997; Duarte & Soares, 2002; Duarte et al., 2004a, 2004b; Pittet et al., 2014). Mais ainda, o tipo de conteúdo orgânico presente nas Margas Chocolate parece denunciar uma **alta taxa de sedimentação**, num regime francamente superior ao

registado na BA, tal como é sustentado pelo registo dos amonóides (Duarte, 1997; Duarte & Soares, 2002; Comas-Rengifo et al., 2013; Pittet et al., 2014).

V.2.1. Eventos Locais versus Globais

O Triásico Superior e o Jurássico Inferior são caracterizados por perturbações globais causadas pela actividade das erupções associadas ao CAMP (ver Marzoli et al., 1999; Whiteside et al., 2007) e pelo *rift* do Tétis Alpino, associado a vários pulsos magmáticos regionais durante o final do Triásico até ao Jurássico Médio (Mohn et al., 2010; Decarlis et al., 2013) com o *break-up* oceânico a ocorrer na região dos Apeninos no Pliensbaquiano – Toarciano (Ratschbacher et al., 2004).

No que concerne ao EOA – T, a presença de MO materializada por **COT elevados apenas é visível nas bacias epicontinentais** da Grã-Bretanha, França e Alemanha, sendo que estes **valores tendem a diminuir à medida que nos afastamos para sul dessas bacias** (Fig. V11; ver, por exemplo, Küspert, 1982; Jenkyns, 1985, 1988; Jenkyns & Clayton, 1997; Röhl et al., 2001; van de Schootbrugge et al., 2005; Sabatino et al., 2009, 2013). Esta evidência é demonstrada particularmente nos sectores estudados onde a posição paleogeográfica das duas bacias e suas estruturações tectónicas independentes condicionaram a deposição e preservação de MO. O presente trabalho mostra que a **BA apresenta valores mais elevados de COT quando comparados com os da BL**, sendo que estes valores são bastante mais baixos que os das bacias acima referidas, ficando claro que a BA se coloca como o sector mais meridional com alguma abundância em MO, tal como é demonstrado para outras bacias da Península Ibérica e norte de África (ver Bassoulet et al., 1991; Jiménez et al., 1996; Hesselbo et al., 2007; Bodin et al., 2010; Gómez & Goy, 2011). Estes dados mostram claramente que o registo de MO na transição entre as duas zonas do Toarciano inferior está muito limitado do ponto de vista regional, o que terá McArthur (2007) e McArthur et al. (2008) a considerar este evento, não como à escala global, mas sim como carácter regional.

O **modelo que explica melhor esta diferença na deposição e preservação de MO** nas bacias da Europa é apresentado por van de Schootbrugge et al. (2005), que **aponta uma combinação de uma circulação restrita com uma camada superficial de água com baixa salinidade que terá causado um aumento da estratificação da coluna de água** (Praus & Riegel, 1989; Littke et al., 1991; Sælen et al., 1996). Esta camada de água deverá ser o resultado da fusão do gelo existente então nos polos, como resultado da fase de aquecimento reconhecida para o Toarciano inferior polar (Bailey et al., 2003; Gómez et al., 2008; Suan et al., 2010).

Apesar da ausência de MO na BL, situação que poderia indicar a ausência do EOA – T, existem registos paleoambientais que mostram evidências de alterações climáticas, sendo que estes registos também se manifestam em vários pontos não só na Europa como no resto do Globo. As **análises isotópicas** realizadas nos sedimentos dos vários locais (quer na secções estudada, como em outros locais da BL) **mostram excursões isotópicas negativas na passagem entre as zonas Tenuicostatum (=Polymorphum) e Serpentinum (=Levisoni)** (Duarte, 1998; Duarte et al., 2004a, 2007; Hesselbo et al., 2007; Pittet et al., 2014), confirmando grandes perturbações no ciclo do carbono (Hesselbo et al., 2007; Suan et al., 2008a, 2008b, 2010; Mattioli et al., 2009; entre outros).

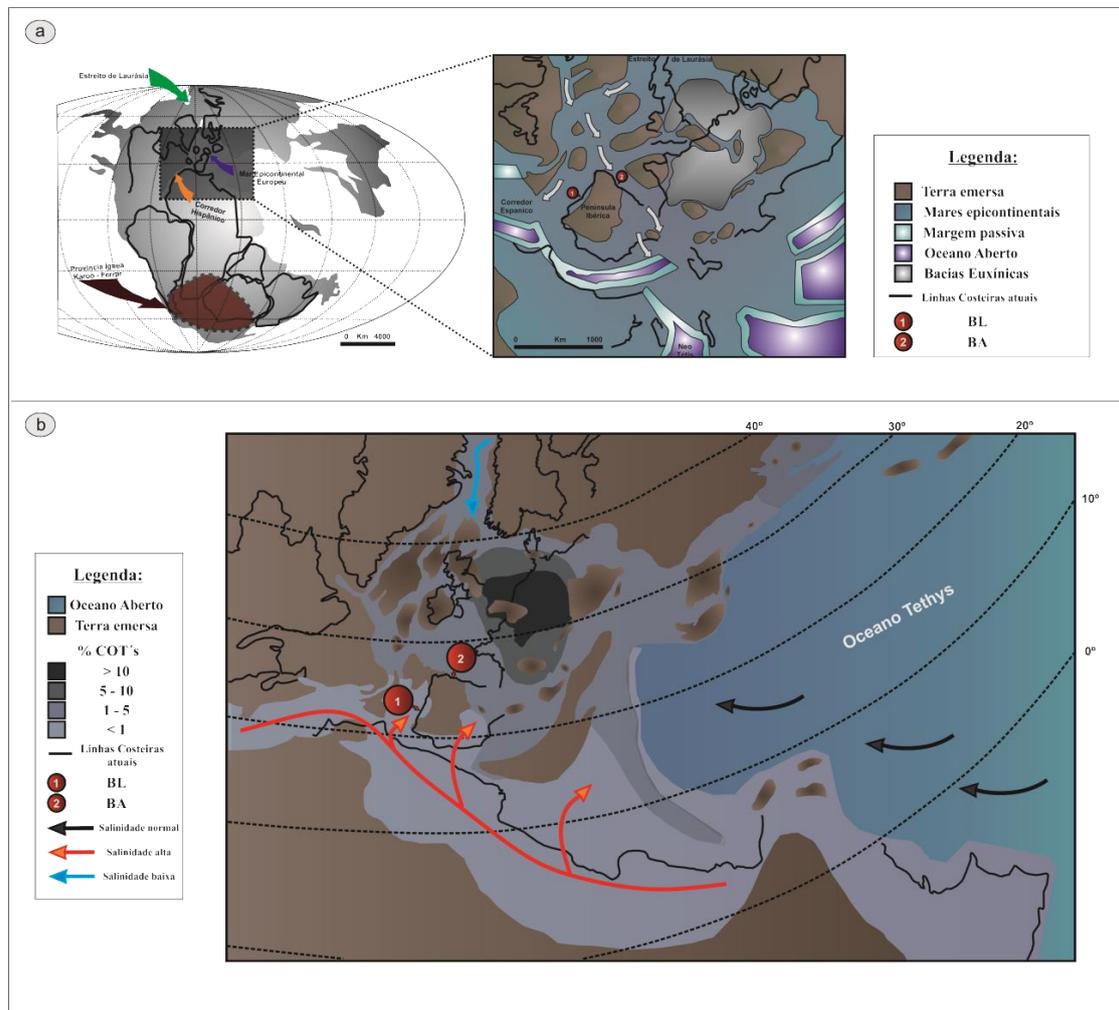


Figura V.11. **a** - Mapa paleogeográfico global do Toarciano, evidenciando os mares epicontinentais, as massas emersas, os corredores Hispânicos e da Laurásia, a província ígnea Karoo-Ferrar, a bacia Euxínica, as margens passivas e ainda o Oceano aberto com a localização dos dois perfis estudados (adaptado de Gómez & Goy, 2011). **b** - Distribuição do COT na parte ocidental do Tétis e região do pré-Atlântico, com a localização dos dois perfis estudados (adaptado de van de Schootbrugge et al., 2005).

O trabalho de Hesselbo et al. (2007), baseado num conjunto de dados isotópicos de carbono sob carbonato e fragmentos de fósseis vegetais do Toarciano inferior de Peniche, veio demonstrar que este episódio não se circunscreveu apenas aos ambientes marinhos (EOA – T; Jenkyns, 1988), tendo-se alargado à própria atmosfera. Estas evidências parecem indicar que a atmosfera sofreu um aumento da concentração de dióxido de carbono e de outros possíveis gases de efeito de estufa, situação que poderia ser explicada pela actividade vulcânica na província ígnea do Karro – Ferrar (Jourdan et al., 2007), ainda assim, e tal como explicado anteriormente, a origem desta perturbação atmosférica não é ainda consensual (ver, por exemplo, Hesselbo et al., 2000; McElwain et al., 2005).

Por outro lado, dados isotópicos de oxigénio realizados em braquiópodes e belemnites vieram demonstrar que o período entre o final do Pliensbaquiano e o início do Toarciano foi sujeito igualmente a grandes variações climáticas (Suan et al., 2008a; Oliveira et al., 2009). Este vasto período de modificação paleoambiental terá estado na base da ruptura faunística ocorrida no planeta em torno dos 183 milhões de anos. Evidências desta alteração na biosfera são igualmente registadas em diversos sectores da Bacia Lusitânica, entre braquiópodes, ostracodos (Mouterde & Ruget, 1984; Pinto et al., 2007; Cabral et al., 2013; Comas-Rengifo et al., 2013) e o nanoplâncton calcário (Perilli & Duarte, 2006; Mattioli et al., 2009), assim como na BA (Gómez & Goy, 2010, 2011; García Joral et al., 2011; Fraguas et al., 2012).

Por outro lado, apesar da baixa expressão de **MO na base da Zona Levisoni** da BL, a presença de esporomorfos dispostos em tétrades e aglomerados, bem como as evidências de biomarcadores (acima referidos), evidenciam uma **clara alimentação continental** no processo de deposição, em condições de baixo nível marinho, tal como é demonstrado para a unidade suprajacente às Margas Chocolate (os CNP; ver Duarte & Soares, 1993, 2002; Duarte, 1997, 2007; Duarte et al., 2004a; Correia et al., 2013). As grandes variações de fácies encontradas neste intervalo de tempo na BL, onde se incluem os corpos lenticulares característicos de fluxos gravíticos no 2.º Mbr da série margo-calcária de Peniche (ver Wright & Wilson, 1984; Duarte, 1997; Duarte & Soares, 2002), mostram que o **levantamento do maciço granítico das Berlenhas estará relacionada com todo este reajustamento da bacia** (ver Duarte, 1997), processo igualmente apoiado no reconhecimento de paleosismitos na região da Arrábida (ver Kullberg et al., 2001).

Em todo este contexto deposicional, em que as Margas Chocolate se restringem à região norte da BL (Duarte, 1997; Pittet et al., 2014), a contribuição da

MO continental, à semelhança do modelo de fácies sugerido por Duarte & Soares (1993) para os CNP, só pode ter uma **proveniência a partir do limite NE da bacia**, tal como é evidenciado pela Fig. V.12, enquadrada num modelo deposicional para o Pliensbaquiano terminal – Toarciano inferior, que inclui todas as variáveis estudadas, bem como as interpretações paleoambientais de Duarte (1997) e Pittet et al. (2014) (Fig. V.13). Tendo em consideração todos os dados apresentados, o **aumento brusco da fracção detritica em todo o Toarciano inferior da BL**, concretamente na Zona Levisoni, justificado a SO da BL pelo soerguimento do bloco hercínico das Berlengas e reactivação principal de outros alinhamentos estruturais, parece **contrariar a subida do nível do mar mais global** (Haq et al., 1987; Hallam, 2001), contribuindo para uma destabilização das vertentes e cursos de água e conseqüente fluxo gravítico de sedimentos continentais em direcção ao depocentro da bacia.

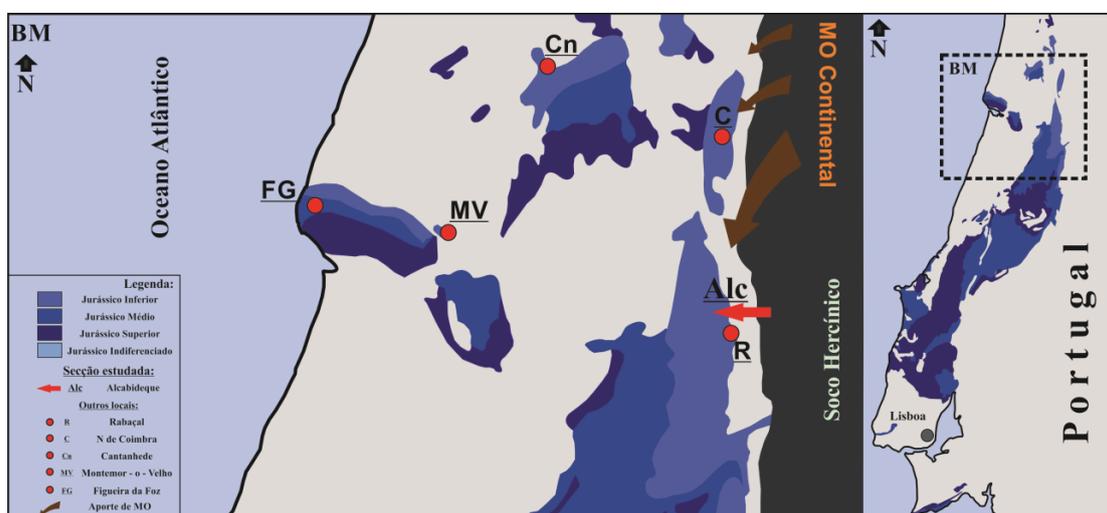


Figura V.12. Provável proveniência da MO a partir do quadrante NE, justificando a existência das Margas Chocolate apenas nas porções mais setentrionais da BL.

O modelo apresentado para a BL, que evidencia aspectos sedimentares locais à bacia, contrasta claramente com o modelo mais global apresentado para o mesmo período da BA (Fig. V.14), em conformidade com todas as interpretações anteriormente publicadas (ver Gómez et al., 2008; Gómez & Goy, 2011) .

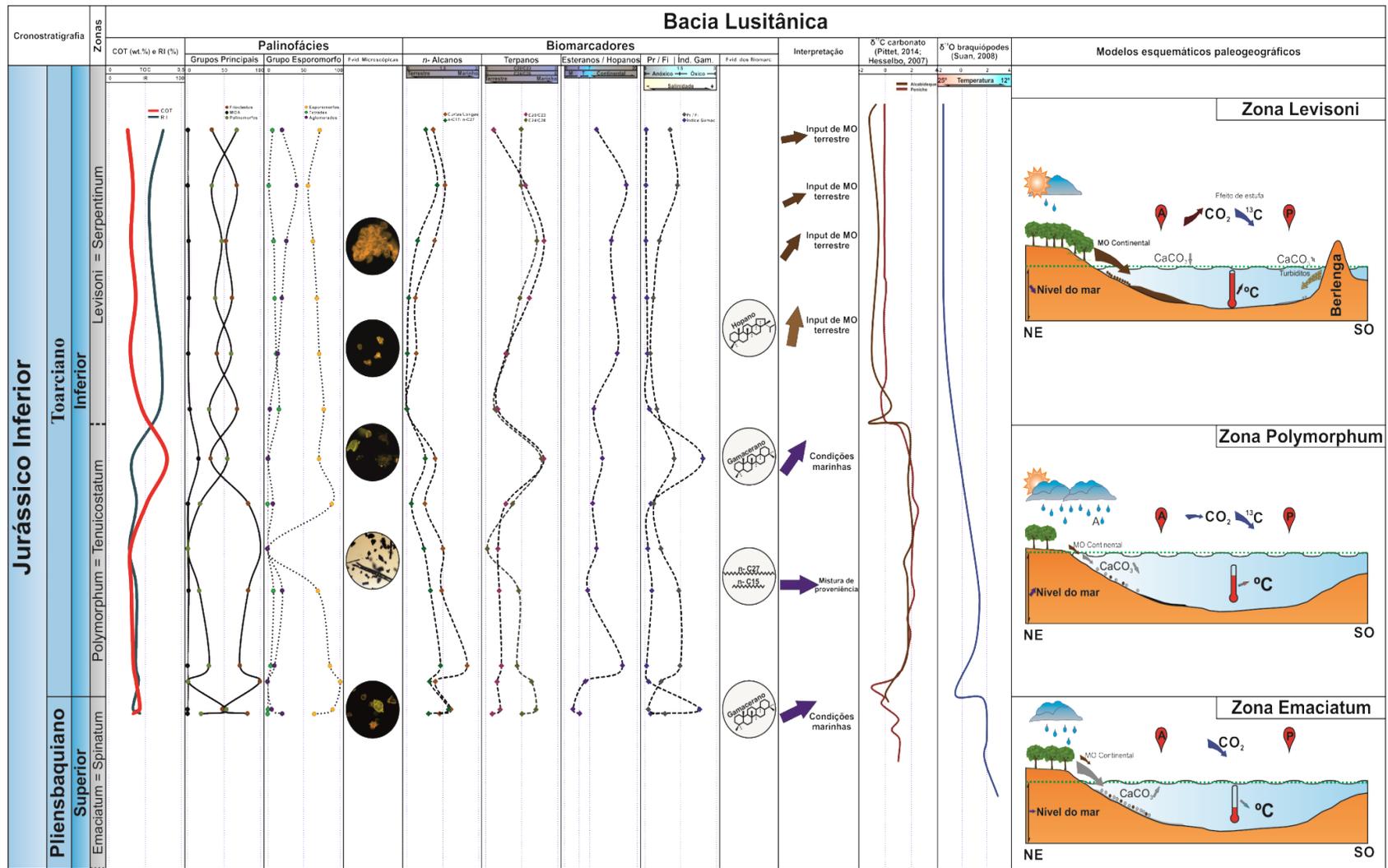
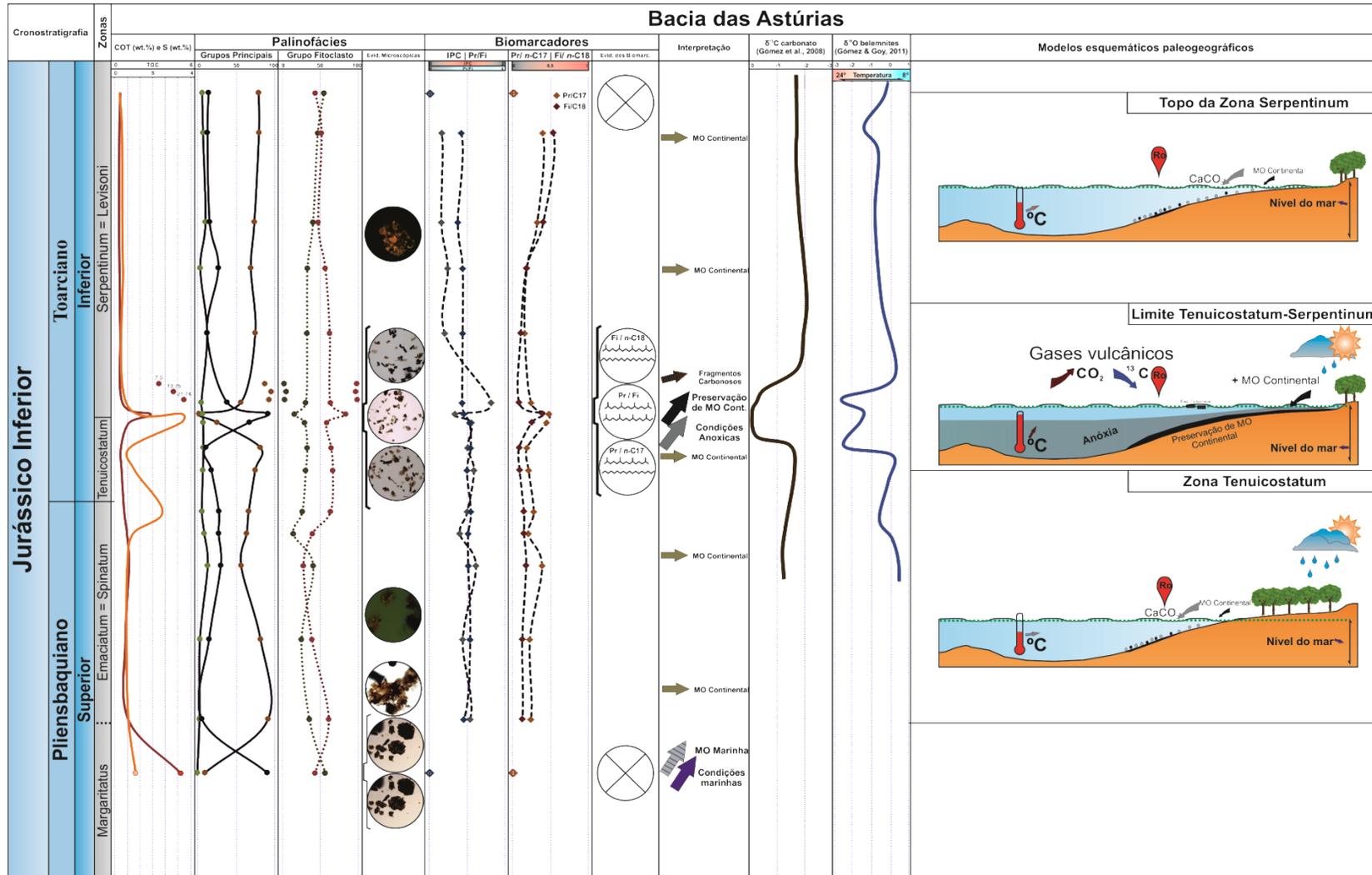


Figura V.13. Principais variações da MO analisada ao longo do Pliensbaquiano terminal – base da Zona Levisoni do sector de Alcabideque e proposta do modelo deposicional. $\delta^{13}\text{C}$ carbonato modificado de Pittet et al. (2014) e Hesselbo et al. (2007); $\delta^{18}\text{O}$ braquiópodes modificado de Suan et al. (2008a). A = Alcabideque; P= Peniche.





Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

VI. Conclusões

A análise dos resultados de geoquímica orgânica e de palinofácies obtidos no estudo do Pliensbaquiano superior – Toarciano inferior dos perfis de Alcabideque e de Rodiles, permitiu chegar a novas e importantes conclusões paleoambientais.

Apesar das diferenças expectáveis em relação aos valores de COT, mais abundante na BA (máximo de 2,85% na passagem entre as zonas Tenuicostatum – Serpentinum, contra o máximo de 0,41% no mesmo limite registado na BL), ficaram evidentes, e pela primeira vez, as **semelhanças na MO depositada, essencialmente de origem continental**.

O exame microscópico das 33 amostras analisadas (14 amostras no perfil de Alcabideque e 19 amostras no perfil de Rodiles) demonstrou que as sucessões sedimentares estudadas apresentam os fitoclastos como o grupo mais abundante, atingindo valores máximos de 99,68% em Alcabideque e 99,06% em Rodiles; no caso deste perfil, os elementos deste grupo apresentam-se frequentemente alterados, oxidados e mesmo amorfizados. O registo do grupo MOA é o menos representativo em ambas as sucessões, apesar dos valores máximos observados na Zona Margaritatus (88,03%) e no limite Tenuicostatum – Serpentinum (82,85%) do perfil de Rodiles, facto que coincide com os valores máximos de COT. Uma característica igualmente evidenciada no perfil de Alcabideque, com o valor máximo de MOA (14,92%) a ocorrer no topo da Zona Polymorphum. Os palinomorfos estão presentes em quase todas as amostras (excepção de uma amostra no perfil de Alcabideque e as amostras de fragmentos carbonosos analisados no perfil de Rodiles), representando distintos quantitativos e diversos tipos de associações, sendo que no perfil de Rodiles apresenta valores mais baixos quando comparados com os valores do perfil de Alcabideque, podendo pontualmente atingir os 66,76%. Este grupo mostra uma grande importância nesta secção e parece dar uma resposta consistente às dúvidas existentes quanto à origem das Margas Chocolate. A presença de elevadas percentagens de palinomorfos continentais em toda esta unidade, estando dispostos por vezes em tétrades e aglomerados, suportam a ideia de **proximidade relativamente à área fonte**. Salienta-se ainda a presença de elevados percentuais de palinomorfos marinhos (dinocistos e acritarcas) nos topos das zonas Emaciatum (topo do Pliensbaquiano superior) e Polymorphum (topo do Mbr MCFL).

Os dados de biomarcadores mostram-se algo inconclusivos na secção da BA, em que apenas foram registados os *n*-alcanos e os isoprenóides, havendo inclusive ausência total de qualquer biomarcador nas amostras da base e do topo do perfil. Ainda assim, e recorrendo à análise das fracções de HC foi possível inferir uma elevada maturação da sucessão, dado confirmado pelo IPC, pelas relações entre o Pr/*n*-C17 e Fi/*n*-C18 e ainda pelos dados obtidos através da reflectância de vitrinite e ICE.

As relações de Pr/ *n*-C17 e Fi/*n*-C18 confirmaram ainda a proveniência da MO (inserindo-se nos campos de MO mista e MO terrestre) depositados em ambientes marinhos pouco profundos (facto que pode ser constatado através da visualização do padrão de distribuição dos *n*-alcanos), dados também corroborados pela palinofácies. Finalmente e numa tentativa de relacionar os dados existentes com questões climáticas usou-se o IPC, as relações o Pr/*n*-C17, Fi/*n*-C18 e o Pr/Fi para confirmar o possível intervalo de anoxia relacionado com o EOA – T, os resultados obtidos corroboram **a existência de condições de anoxia na passagem Tenuicostatum – Serpentinum**, que coincide com os valores mais elevados de MOA e COT. Em contrapartida, a sucessão de estudo da BL revelou resultados muito mais abrangentes quanto a aspectos conclusivos, dadas as relações perfeitas com os dados de palinofácies e de outras variáveis sedimentares. Para eliminar qualquer incerteza relacionada com a maturação das amostras, os dados de fracções de HC usados inferiram uma maturação baixa. As relações usadas para mostrar a proveniência da MO (*n*-C17/*n*-C27; Tric C20/Tric C23; Tetra 24/Tric C26; hopano/esterano) **evidenciaram uma origem continental**, particularmente mais relevante a partir da **Zona Levisoni**. Um facto igualmente demonstrado através do diagrama triangular que ilustra a percentagem dos esteranos regulares C27, C28, C29, com a maioria das amostras a aproximarem-se do campo do C29. O índice de gamacerano mostrou dois momentos de possível salinidade elevada, facto que coincide com maior expressão de palinomorfos marinhos (dinocistos em particular).

No presente estudo de MO dos referidos perfis de referência, é evidente a importância da palinofácies e dos biomarcadores na avaliação das condições deposicionais. Apesar da pequena distribuição espacial em cada uma das bacias, o trabalho aqui apresentado, permite enquadrar a dinâmica sedimentar destes sectores particulares da BL e da BA que, com o auxílio de outros trabalhos anteriores (ver referências citadas no capítulo V), melhoram bastante o conhecimento das condições deposicionais, num intervalo de extrema importância à escala global como é o EOA – T. O estudo da MO permite confirmar outras interpretações e destacar algumas constatações:

No caso do perfil de Rodiles é confirmado o registo de MO na Zona Margaritatus e no limite Tenuicostatum – Serpentinum, preservado sob condições disóxicas - anóxicas na bacia. As associações de palinofácies da Zona Margaritatus, mesmo que limitadas a uma amostra, evidenciam um ambiente mais profundo quando comparado com os outros intervalos estudados, indicando um domínio claro de MOA de origem marinha, enquanto o resto da sucessão, evidência uma MOA de origem

continental com características de ambientes mais proximal. Salienta-se ainda o elevado efeito térmico nesta secção.

No caso do perfil de Alcabideque é confirmado o baixo registo de MO em toda a sucessão (à semelhança de todos os locais na bacia para este intervalo), sendo evidente o aumento do aporte sedimentar e conseqüente aumento de MO de origem continental no limite Polymorphum – Levisoni, situação que estará relacionada com eventos de carácter tectono-estrutural da bacia. A presença muito localizada das Margas Chocolate apenas nas porções mais setentrionais da BL e devido aos percentuais elevados de esporomorfos dispostos em tétrades e aglomerados (indicadores de elevada proximidade da área fonte) bem como de todos os biomarcadores de proveniência, sugere-se uma área fonte a partir do flanco NE desta área.

Através deste estudo, verifica-se novamente que caracterização da MO é de extrema importância para definição de questões deposicionais e paleoambientais num contexto de uma bacia sedimentar. A interpretação dos diferentes componentes orgânicos de acordo com várias técnicas deve ser sempre analisada com bastante cautela, já que, e como observado neste trabalho condições paleoambientais distintas podem apontar para o mesmo indicador e assim enganar o observador. Para finalizar, com este trabalho surgem algumas questões, que poderão constituir desafios futuros. Destes, destaca-se a realização de uma amostragem mais abrangente espacialmente nos diversos locais na BL, onde as Margas Chocolate aflorem para se determinar o local mais preciso do aporte sedimentar e para se confirmar os resultados obtidos neste trabalho.

Para terminar, reconhece-se neste trabalho (e mais uma vez), a importância da integração de parâmetros ópticos, geoquímicos e sedimentológicos para o estudo da MO. Embora o estudo do conteúdo orgânico de unidades sedimentares seja cada vez menos considerada como apenas uma ferramenta utilizada para reconhecimento de unidades com potencial de geração de HC, mostra-se neste trabalho como a MO oferece respostas muito úteis em questões paleoambientais e de ambientes deposicional com recurso a técnicas de petrografia e geoquímica orgânica. Apesar de todas as evidências dadas no passado em unidades com MO da BL, seria uma mais valia introduzir algumas destas técnicas em Portugal, de modo a melhorar e expandir o conhecimento nesta área.



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

Bibliografia

Mestrado em Geociências – Área de especialização em Geologia do Petróleo
Junho, 2015

- Alonso, J. L., Pulgar, F. J., García-Ramos, J. C., Barba, P., 1996. Tertiary basins and Alpine tectonics in the Cantabrian Mountains. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (eds.), Tertiary Basins of Spain: The Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Cambridge University Press, Cambridge, 214-227.
- Aquino Neto F. R., Restle A., Connan J., Albrecht P. A., Ourisson G., 1982. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters*, 23, 2027-2030.
- Aquino Neto F. R., Trendel J. M., Restle A., Connan J., Albrecht P. A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: Bjorøy, M. et al. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, Sons, New York, 659-667.
- Arthur, M. A., H. C. Jenkyns, H. J. Brumsack, S. O. Schlanger, 1990. Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic-carbon-rich Cretaceous sequences. In: Ginsburg, R. N., Beaudoin, B. (eds.) *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*. Nato Asi Series, 304, 75-119.
- Aurell, M., Meléndez, G., Bádenas, B., 2002. East Iberian basins. In: Gibbons, W., Moreno, T. (eds.), *The Geology of Spain*. Geological Society, 223-229.
- Aurell, M., Robles, S., Rosales, I., Quesada, S., Meléndez, A., Bádenas, B., García-Ramos, J.C., 2003. Transgressive/regressive cycles and Jurassic paleogeography of northeast Iberia. *Sedimentary Geology*, 162, 239-271.
- Azerêdo, A. C., 1993. Jurássico Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica): análise de fácies, micropaleontologia, paleogeografia. Tese de Doutoramento, Dep. Geologia Faculdade de Ciências, Lisboa, 366pp..
- Azerêdo, A. C., 1998. Geometry and facies dynamics of Middle Jurassic carbonate ramp sandbodies, West-Central Portugal. In: Wright, V. P., Burchette, T. (eds.), *Carbonate Ramps*. Geological Society, Special Publication, 149, 281-314.
- 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*, Oxford, 49, 1339-1370.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H. e Manuppella, G., 2003. Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal*. Instituto Geológico e Mineiro, 43pp..
- 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.
- Bádenas, B., Armendáriz, M., Rosales, I., Aurell, M., Piñuela, L., García-Ramos, J. C., 2013. Origen de los black shales del Pliensbachiano inferior de la Cuenca Asturiana (España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 26, 41-54.
- Barrón, E., Comas-Rengifo, M. J., Duarte, L. V., 2013. Palynomorph succession of the Upper Pliensbachian – Lower Toarcian of the Peniche section (Portugal). *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, 55-61.
- Bassoullet, J. P., Lachkar, G., Baudin, F., Benshili, K., Blanc, P., Boutakiout, M., Depêche, F., Elmi, S., Ruget, C., 1991. Stratigraphie intégrée dans le Toarcien du Maroc (rides sud-riifaines et Moyen Atlas). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 162, 825-839.
- Baudin, F., 2005. A Late Hauterivian short-lived anoxic event in the Mediterranean Tethys: The 'Faraoni event'. *Comptes Rendus Geoscience*, 337, 1532-1540.

- Bailey, T. R., Rosenthal, Y., McArthur, J. M., van de Schootbrugge, B., Thirlwall, M. F., 2003. Paleooceanographic changes of the Late Pliensbachian-Early Toarcian interval: a possible link to the genesis of an Oceanic Anoxic Event. *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 307-320.
- Bodin, S., Mattioli, E., Fröhlich, S., Marshall, J. D., Boutib, L., Lahsini, S., Redfern, J., 2010. Toarcian carbon isotope shifts and nutrient changes from the Northern margin of Gondwana (High Atlas, Morocco, Jurassic): palaeoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 297, 377-390.
- Borrego, A. G., Hagemann, H. W., Blanco, C. G., Valenzuela, M., Suárez De Centi, C., 1996. The Pliensbachian (Early Jurassic) "anoxic" event in Asturias, northern Spain: Santa Mera Member, Rodiles Formation. *Organic Geochemistry*, 25, 295-309.
- Bostick, N. H., 1971. Thermal alteration of clastic organic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks. *Geoscience & Man*, Baton Rouge, 3, 83-92.
- Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., Philp, R. P., 1978. Natural background of alkanes in the aquatic environment. In: Hutzinger, O., van Lelyveld, L. H., Zoeteman, B. C. (eds.), *Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects*, 69-86.
- Brassell, S. C., Wardroper, A. M., Thomson, I. D., Maxwell, J. R., Eglinton, G., 1981. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, 290, 693-696.
- Bray, E. E., Evans, E. D. 1961. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Büggisch, W., 1991. The global Frasnian-Famennian 'Kellwasser event'. *Geologische Rundschau*, 80, 49-72.
- Bustin, R. M. 1988. Sedimentology and characteristics of dispersed organic matter in Tertiary Niger Delta: origin of source rocks in a deltaic environment. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72, 277-298.
- Cabral, M. C., Loureiro, I., Duarte, L. V., Azerêdo, A. C., 2013. The record of the Metacopina (Ostracoda, Crustacea) extinction in the Toarcian of Rabaçal, Coimbra region. *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, 63-68.
- Carmichael, S. K., Waters, J. A., Suttner, T. J., Kido, E., Dereuil, A. A., 2014. A new model for the Kellwasser Anoxia Events (Late Devonian): Shallow water anoxia in an open oceanic setting in the Central Asian Orogenic Belt. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 399, 394-403.
- Coccioni R., Nesci O., Tramontana M., Wezel F.C., Moretti E., 1987. Descrizione di un livello-guida "radiolaritico-bituminoso-ittiolitico" alla base delle Marne a Fucoidi nell'Appennino Umbro-Marchigiano. *Bollettino Società Geologica Italiana*, 106, 183-192.
- Cohen, A. S., Coe, A. L., Harding, S. M., Schwark, L., 2004. Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering. *Geology*, 32, 157-160.
- Comas-Rengifo, M. J., Goy, A., 2010. Caracterización biocronoestratigráfica del Sinemuriense Superior y el Pliensbachense entre los afloramientos de la Playa Vega y Lastres (Asturias). In: García-Ramos, J. C., V Congreso del Jurásico de España. Guía de la excursión A. Museo del Jurásico de Asturias, Colunga, 10-18.

- Comas-Rengifo, M. J., Duarte, L. V., García Joral, F., Goy, A., 2013. Los braquiópodos del Toarciense Inferior (Jurásico) en el área de Rabaçal-Condeixa (Portugal): distribución estratigráfica y paleobiogeografía. *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, 37-42.
- Combaz, A., 1964. Les palinofácies. *Revue de Micropaléontologie*, 7, 205-218.
- Connan, J., Restle, A., Albrecht, P., 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin. In: *Advances in Organic Geochemistry*, 12, 1-17.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D., Albrecht, P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach. In: Leythausen, D., Rullkötter, J (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 29-50.
- Correia, G. G., Duarte, L. V., Pereira, A., Silva, R. L. 2012. Outcrop Spectral Gamma-Ray applications to the Sinemurian- Pliensbachian organic-rich facies of the Lusitanian Basin (Portugal). *Journal of Iberian Geology*, 38, 373-388.
- Correia, G. G., Duarte, L. V., Pereira, A., 2013. Evidências paleogeográficas e correlação estratigráfica através da utilização da espectrometria de raios gama no Toarciano inferior de diferentes sectores da Bacia Lusitânica. *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, 89-93.
- Cranwell P. A., 1978. Extractable and bound lipid components in a fresh water sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1523-1532.
- Decarlis, A., Dallagiovanna, G., Lualdi, A., Maino, M., Seno, S., 2013. Stratigraphic evolution in the Ligurian Alps between Variscian heritages and the Alpine Tethys opening: A review. *Earth-Science Reviews*, 125, 43-68.
- Dera, G., Neige, P., Dommergues, J. L., Fara, E., Laffont, R., Pellenard, P., 2010. High-resolution dynamics of Early Jurassic marine extinctions: the case of Pliensbachian–Toarcian ammonites (Cephalopoda). *Journal of the Geological Society*, 167, 21-33.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R., Brassel, S. C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Dietz, R. S., Holden, J. C., 1970. The breakup of Pangaea. *Scientific American*, 223, 30-41.
- Dimuccio, Luca A., Duarte, L. V., Cunha, L., 2014. Facies and Stratigraphic Controls of the Palaeokarst Affecting the Lower Jurassic Coimbra Group, Western Central Portugal. Conference: Strati 2013, *Geology*, 787-791.
- Duarte, L. V., 1991. Os Margo-calcários do Toarciano na região de Rabaçal-Condeixa: Caracterização sedimentológica e evolução sequencial. *Memórias e Notícias*, Coimbra, 112, 15-36.
- Duarte, L. V., 1994. La sédimentation cyclique manecalcaire dans le Toarcien du Bassin Lusitanien (Portugal Central). *Geobios*, 17, 663-669.
- Duarte, L. V., 1995. O Toarciano da Bacia Lusitaniana. *Estratigrafia e Evolução Sedimentogenética*. Tese de doutoramento (não publicada), Centro de Geociências, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 349 pp.. +14 ests.
- Duarte, L. V., 1997. Facies analysis and sequential evolution of the Toarcian-Lower Aalenian series in the Lusitanian Basin (Portugal). *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, 83, 65-94.
- Duarte, L. V., 1998. Clay minerals and geochemical evolution in the Toarcian - Lower Aalenian of the Lusitanian Basin (Portugal). *Cuadernos de Geologia Iberica*, 24, 69-98.

- Duarte, L.V., 2007. Lithostratigraphy, sequence stratigraphy and depositional setting of the Pliensbachian and Toarcian series in the Lusitanian Basin (Portugal). In: Rocha A, R. (ed.) The Peniche section (Portugal). Contributions to the definition of the Toarcian GSSP. International Subcommission on Jurassic Stratigraphy. 17-23.
- Duarte, L. V., Krautter, M., Soares, A. F., 2001. Bioconstructions a spongiaires siliceux dans le Lias terminal du Bassin lusitanien (Portugal): stratigraphie, sedimentologie et signification paleogeographique. Bulletin de la Société Géologique de France, 172, 637-646.
- Duarte, L. V., Soares, A. F., 1993. Eventos de natureza tempestítica e turbidítica no Toarciano inferior da Bacia Lusitaniana (Sector Norte). Cadernos de Geografia, Coimbra 12, 89-95.
- Duarte, L. V., Soares, A. F., 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). Comunicações do Instituto Geológico Mineiro, 89, 135-154.
- Duarte, L. V., Perilli, N., Dino, R., Rodrigues, R. e Paredes, R., 2004a. Lower to Middle Toarcian from the Coimbra region (Lusitanian Basin, Portugal): Sequence stratigraphy, calcareous nannofossils and stable-isotope evolution. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, 100, 115-127.
- Duarte, L. V., Wright, V. P., Lopez, S. F., Elmi, S., Krautter, M., Azerêdo, A. C., Henriques, M. H., Rodrigues, R., Perilli, N., 2004b. Early Jurassic carbonate evolution in the Lusitanian Basin (Portugal): facies, sequence stratigraphy and cyclicity. In: Duarte, L. V., Henriques, M. H. (eds.), Carboniferous and Jurassic Carbonate Platforms of Iberia. 23rd IAS Meeting of Sedimentology Field Trip Guide Book, Coimbra, 1, 45-71.
- 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 1, 39-43.
- Duarte, L. V., Oliveira, L. C. V., Rodrigues, R., 2007. Carbon isotopes as a sequence stratigraphic tool: examples from the Lower and Middle Toarcian marly limestones of Portugal. Boletín Geológico y Minero 118, 3-17.
- 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. Geol. Acta 8, 325-340.
- Duarte, L. V., Silva, R.L., Mendonça Filho, J.G., Oliveira, L.C., 2010a. Evidências geoquímicas do Jurássico Inferior de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal): Estado de arte e perspectiva futuras. In: Flores, D., Marques., (eds.), Saídas de Campo do X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/ XVI Semana de Geoquímica, Memórias, 15, 3-24.
- Duarte, L. V., Silva, R. L., Oliveira, L. C., Comas-Rengifo, M. J., Silva F., 2010b. Organic-Rich facies in the Sinemurian and Pliensbachian of the Lusitanian Basin, Portugal: Total organic carbon distribution and relation to transgressive-regressive facies cycles. Geologica Acta, 8, 325-340.
- Duarte, L. V., Silva, Ricardo L., Mendonça Filho, João G., Poças Ribeiro, N., Ferreira, R., 2011. Case Studies (Dispersed Organic Matter). Lusitanian Basin: Geological setting, stratigraphy and organic matter record in the Lower Jurassic hemipelagic deposits of the Lusitanian Basin, In: ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter, ICCP Training program Commission I, 107-118.

- Duarte, L. V., Silva, Ricardo L., Mendonça Filho, João G., Poças Ribeiro, N., Chagas, R. B., 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., 2013. Variação do COT e Pirólise Rock-Eval do Jurássico Inferior da região de S. Pedro de Moel (Portugal). Potencial de geração de hidrocarbonetos. 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, 107-111.
- Eglinton, G., 1973. Chemical fossils: a combined organic geochemical and environmental approach. *Pure and Applied Chemistry*, 34, 611 - 632.
- Elmi, S., 2006. Pliensbachian/Toarcian boundary: the proposed GSSP of Peniche (Portugal). *Volumina Jurassica*, 4, 5-16.
- Encarnación, J., Fleming, T. H., Elliot, D. H., Eales, H. V., 1996. Synchronous emplacement of Ferrar and Karoo dolerites and the early breakup of Gondwana. *Geology*, 24, 535-538.
- Erba, E., Bartolini, A., Larson, R. L., 2004. Valanginian Weissert oceanic anoxic event. *Geology*, 32, 149-152.
- Ferreira, R. Mendonça Filho, J. G., Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça, J. O., 2010a. Variação organofaciológica na sucessão rica em matéria orgânica do Pliensbaquiano de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Actas X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa/XVI Semana de Geoquímica, Memórias (Porto)*, 14, 301-308.
- Ferreira, R., Mendonça Filho, J. G., Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça, J. O., 2010b. Hydrocarbon generation potential of the Pliensbachian organic-rich series of Peniche (Lusitanian Basin, Portugal): An organopetrographic and thermal maturation assessment integrated analysis. II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference, Extended Abstracts, 116-120.
- Fisher, M. J., 1980. Kerogen distribution and depositional environments in the Middle Jurassic of Yorkshire U.K. In: Bharadwaj, D. C., Singh, H. P., Tiwari, R. S. (eds.) *Proceedings of the 4th International Palynological Conference, Lucknow 1976-1977*, 2, 574-580.
- Fraguas, A., Comas-Rengifo, M. J., Gómez, J. J., Goy, A., 2012. The calcareous nannofossil crisis in Northern Spain (Asturias province) linked to the Early Toarcian warming-driven mass extinction. *Marine Micropaleontology*, 58-71.
- Frimmel, A., Oschmann, W., Schwark, L., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Shale, SW Germany I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution. *Chemical Geology*, 206, 199-230.
- García Joral, F., Gómez, J. J., Goy, A., 2011. Mass extinction and recovery of the Early Toarcian (Early Jurassic) brachiopods linked to climate change in northern and central Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 302, 367-380.
- García-Ramos, J.C., Valenzuela, M., Suárez de Centi, C., 1992. Icnofósiles, procesos sedimentarios y facies en una rampa carbonatada del Jurásico de Asturias, *Sociedad Geológica de España. Reunión monográfica sobre Biosedimentación. Universidad de Oviedo*, 5-89.
- García-Ramos, J. C., 1997. La sucesión jurásica de la Cuenca Asturiana: entorno paleogeográfico regional y relaciones tectónica-sedimentación. *Comunicaciones del IV Congreso del Jurásico de España, Alcañiz*, 13-14.

- García-Ramos, J. C., Piñuela, L., 2010. La ritmita de calizas y margas del Pliensbachiense. In: García-Ramos, J. C., V Congreso del Jurásico de España, Guía de la excursión A: Las sucesiones margo-calcáreas marinas del Jurásico Inferior y las series fluviales del Jurásico Superior. Acanalados de la playa de Vega (Ribadesella), 21-40.
- García-Ramos, J. C., Piñuela, L., Rodríguez-Tovar, F. J., 2011. Post-workshop field trip guide of the XI International Ichnofabric Workshop. Museo del Jurásico de Asturias (Muja), 89.
- Gelpi, E., Oró, J., 1968. Gas Chromatographic – Mass Spectrometric Analysis of Isoprenoid Hydrocarbons and Fatty Acids in Shark Liver Oil products. *Jaocs*, 45: 144-147.
- Gómez, J. J., Goy, A., Canales, M. L., 2008. Seawater temperature and carbon isotope variations in belemnites linked to mass extinction during the Toarcian (Early Jurassic) in Central and Northern Spain. Comparison with other European sections. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 258, 28-58.
- Gómez, J. J., Goy, A., 2010. Early Toarcian (Early Jurassic) mass extinction linked to warming in Northern and Central Spain. Comparison with other sections of Western Europe. *Earth Science Frontiers (Special publication)*, 17, 374-375.
- Gómez, J. J., Goy, A., 2011. Warming-driven mass extinction in the Early Toarcian (Early Jurassic) of northern and central Spain. Correlation with other timeequivalent European sections. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 306, 176-195.
- Goossens, H., Due, A., Leew, J. W., Schenck, P. A., Brassel, S. C., 1984. Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442.
- Gorin, G. E., Steffen, D., 1991. Organic facies as a tool for recording eustatic variations in marine fine-grained carbonates – example of the Berriasian stratotype at Berrias (Ardèche, SE France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 85, 303-320.
- Goy, A., Gómez, J. J., Herrero, C., Suárez-Vega, L. C., 1997. El Toarciense inferior en el sector comprendido entre Rodiles y Lastres (Asturias). IV Congreso Jurásico España, 81-82.
- Grenfell, H. R., 1995. Probable fósil zygnematacean algal spore genera. Review of *Palaeobotany and Palynology*, 84, 201-220.
- Hallam, A., 2001. A review of the broad pattern of Jurassic sea-level changes and their possible causes in the light of current knowledge. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 167, 23-37.
- Han, J., Calvin, M. 1969. Hydrocarbon Distribution oh Algae and Bacteria, and Microbial Activity in Sediments. *Process National Academy of Sciences*, 64, 436-443.
- Hancock, N. J., Fisher, M. J., 1981. Middle Jurassic North Sea deltas with particular reference to Yorkshire. In: Illing, L.V., Hobson, G.D. (eds.), *Petroleum Geology of the Continental Shelf of North-West Europe*, 186-195.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., Vail, P. R., 1987. Chronology of Fluctuating Sea Levels Since the Triassic. *Science*, 1156-1167.
- Hernández, J. M., 2000. Sedimentología, Paleogeografía y relación tectónica/sedimentación de los sistemas fluviales, aluviales y palustres de la cuenca rift de Aguilar (Grupo Campóo, Jurásico superior-Cretácico inferior de Palencia, Burgos, Cantabria). Tese de doutoramento, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea.

- Hesselbo, S. P., Gröcke, D. R., Jenkyns, H. C., Bjerrum, C. J., Farrimond, P., Morgans Bell H. S., Green, O. R., 2000. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event, *Nature*, 406, 392-395.
- Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Duarte, L. V., Oliveira, L. C., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, 253, 455-470.
- Hiscott, R. N., Wilson, R. C., Gradstein, F. M., Pujalte, V., García-Mondejar, J., Boudreau, R. R., Wishart, H. A., 1990. Comparative stratigraphy and subsidence history of Mesozoic rift basins of North Atlantic. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 60-76.
- Huang, W. Y., Meinschein, W. G., 1979. "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.
- Hunt, J. M., 1995. *Petroleum geochemistry and geology*. W.H. Freeman and Company, New York, 743 pp..
- Instituto Geológico y Minero de España, 1994. Mapa Geológico de la Península Ibérica, Baleares y Canarias: Madrid, Spain, Instituto Tecnológico Geominero de España, scale 1: 1000000.
- Ivanov, M. V., 1981. The global biochemical sulphur cycle, in: Likens, G.E. (eds.), *Some perspectives of the major biogeochemical cycles*, *Scope Report*, 17, 61-78.
- Jeng, W. L., 2006. Higher plant n- alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry*, 102, 242-251.
- Jenkyns, H. C., 1980. Cretaceous anoxic events: From continents to oceans. *Journal of the Geological Society of London*, 137, 171-188.
- Jenkyns, H. C., 1985. The Early Toarcian and Cenomanian– Turonian anoxic events in Europe: Comparisons and contrasts. *Geologische Rundschau*, 74, 505-518.
- Jenkyns, H. C., 1988. The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: Stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. *American Journal of Science*, 288, 101-151.
- Jenkyns, H. C., 2010. The geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, 30.
- Jenkyns, H.C., Clayton, C.J., 1997. Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. *Sedimentology*, 44, 687-706.
- Jenkyns, H. C., Jones, C. E., Gröcke, D. R., Hesselbo, S. P., Parkinson, D. N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *Journal of the Geological Society of London*, 159, 351-378.
- Jiménez, A. P., Jiménez de Cisneros, C., Rivas, P., Vera, J. A., 1996. The Early Toarcian Anoxic Event in the Westernmost Tethys (Subbetic): paleogeographic and paleobiogeographic significance. *Journal of Geology*, 104, 399-416.
- Jourdan, F., Féraud, G., Bertrand, H., Watkeys, M. K., Renne, P. R., 2007. Distinct brief major events in the Karoo large igneous province clarified by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages on the Lesotho basalts, *Lithos*, 98, 195-209.

- Julivert, M., 1960. Estudio geológico de la Cuenca de Beleño, valles altos del Sella, Ponga, Nalón y Esla, de la Cordillera Cantábrica. *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España*, 71, 364.
- Julivert, M., Ramírez del Pozo, J., Truyols, J., 1971. La reseau de failles et la ciuverture post-hercynienne dans les Asturies. In: *Historie Structurale du Golfe de Gascogne*. Institut Français du Pétrole, 1, 28.
- Killops, S. D., Killops, V. J. 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*. 2nd ed, 393 pp..
- Kullberg, J. C., Oloriz, F., Marques, B., Caetano, P. e Rocha, R. B., 2001. Flat-pebble conglomerates: a local marker for Early Jurassic seismicity related to syn-rift tectonics in the Sesimbra área (Lusitanian Basin, Portugal). *Sedimentology*, 139, 49-70.
- 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: R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J.C. Kullberg, (eds.). *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. Escolar Editora, Lisboa, 989-1141pp..
- Küspert, W., 1982. Environmental changes during oil shale deposition as deduced from stable isotope ratios. In: Einsele, G., Seilacher, A. (eds.), *Cyclic and Event Stratification*, 482-501.
- Leckie, D. A., Chaitanya, S., Bloch, J., Wilson, M., Wall, J., 1992. An anoxic event at the Albian–Cenomanian boundary: the Fish Scale Marker Bed, northern Alberta, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 92, 139-166.
- Leckie, R. M., T. J. Bralower, R. Cashman., 2002. Oceanic anoxic events and plankton evolution: Biotic response to tectonic forcing during the mid-Cretaceous. *Paleoceanography*, 17, 1041.
- Lepvrier, C., Martínez-García, E., 1990. Fault development and stress evolution of the post-Hercynian Asturian basin (Asturias and Cantabria, northwestern Spain). *Tectonophysics*, 184, 345-356.
- Lerche, I., McKenna, T. E., 1991. Pollen translucency as a thermal maturation indicator. *Journal of Petroleum Geology*, 14, 19-36.
- Littke, R., Rotzal, H., Leythaeuser, D., Baker, D.R., 1991. Organic facies and maturity of Lower Toarcian Posidonia Shale in Southern Germany (Schwäbische Alb). *Erdöl, Kohle Erdgas Petrochemie/Hydrocarbon Technology*, 44, 407-414.
- Little, C. T., Benton, M. J., 1995. Early Jurassic mass extinctions. A global long-term event. *Geology*, 23, 495-498.
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M., Durand B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A. S., Brassel, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., 1982. Chemical fossil: the geological fate of steroids. *Science*, 217, 491-504.
- Malod, J. A., Mauffret, A., 1990. Iberian plate motions during the mesozoic. *Tectonophysics*, 184, 261-278.
- Manuppella, G., Azerêdo, A. C., 1996. Contribuição para o conhecimento da geologia da região de Sesimbra. *Comunicações do Instituto Geológico Mineiro*, 82, 37-50.

- Marshall, J. E., 1991. Quantitative spore colour. *Journal of the Geological Society*, 148, 223-233.
- Martínez Alvarez, J. A., 1968. Consideraciones respecto a la zona de fractura ("Falla cantábrica") que se desarrolla desde Avilés (Asturias) hasta Cervera de Pisuegra (Palencia). *Acta Geologica Hispanica*, 3, 142-144.
- Martínez-García, E., 1981. El Paleozoico de la Zona Cantábrica Oriental (Noroeste de España). *Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo*, 11, 95-127.
- Martínez-García, E., 1983a. Permian mineralizations in the Cantabrian Mountains (North-West Spain). In: Schneider H. J. (eds), *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*, 259-274.
- Martínez-García, E., 1983b. El Pérmico de la Región Cantábrica. In: C. Martínez Díaz (Coordinator), *Carbonífero y Pérmico de España*. Instituto Geológico y Minero de España, 389-402.
- Martínez-García, E., Tejerina, L., 1985. Fluorspar deposits associated with Carboniferous and Permian rocks in Asturias and Leon (NW Spain). In: *International Congress of Stratigraphy and Geology of the Carboniferous*, 4, 467-478.
- Marzoli, A., Renne, P. R., Piccirillo, E. M., Ernesto, M., Bellieni, G., De Min, A., 1999. Extensive 200 millionyear- old continental flood basalts of the central Atlantic magmatic province. *Science*, 284, 616-618.
- Matos, V., Mendonça Filho, J. G., Pena dos Reis, R., Pimentel, N., 2011. Estudos de palinofácies e fácies orgânica de uma sequência sedimentar do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica, Portugal. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 19, 163-188.
- Mattioli, E., Pittet, B., Pettpierre, L., Mailliot, S., 2009. Dramatic decrease of palagic carbonate production by nannoplanton across the Early Toarcian anoxic event (T-OAE). *Global Planet. Change*, 65, 134-145.
- Mattioli, E., Plancq, J., Boussaha, M., Duarte, L. V., Pittet, B., 2013. Calcareous nanofossil biostratigraphy: new data from the Lower Jurassic of the Lusitanian Basin. *Comunicações Geológicas*, 100, Especial I, 69-76.
- McArthur, J. M., 2007. Comment on "Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal)". In: Hesselbo, S. P., Jenkyns, H. C., Duarte, L. V., Oliveira, L. C. (eds.), *Earth and Planetary Science Letters*, 259, 634-639.
- McArthur, J. M., Algeo, T. J., van de Schootbrugge, B., Li, Q., Howart, R. J., 2008. Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography*, 23, 22.
- McElwain, J. C., Wade-Murphy, J., Hesselbo, S., 2005. Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. *Nature*, 435, 479-482.
- Mello, M. R., 1988. *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins*. Tese de Doutorado, Unidade de Química Orgânica, Universidade de Bristol, 240 pp..
- Mello, M. R., Gagjianeone, P. C., Brassell, S. C., Maxwell, J. R., 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205-223.

- Mello, M. R., Telnaes, N., Gaglianone, P. C., Chicarelli, M. I., Brassell, S. C., Maxwell, J. R., 1988b. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. In: Matavelli, L., Novelli, L. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, 31-45.
- Mello, M. R., Telnaes, N., Maxwell, J. R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: Hue, A. Y. (eds.), *Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, 233-72.
- Mendonça Filho, J.G., 1999. Aplicação de estudos de palinofácies e fácies Orgânica em rochas do Paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Tese de Doutorado (não publicada), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 338 pp..
- Mendonça Filho, J. G., 2010. Geoquímica do Petróleo. In: Flores, D., Marques, M. (eds.), XVI Semana de Geoquímica/X Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, *Memórias*, 16, 3-56.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R. 2001. Curso de Palinofácies e Fácies Orgânica (Não publicado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 114.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., Oliveira, A. D., Carvalho, M. A., Sant'Anna, A. J., Souza, J. T., 2010a. Palinofácies. In: Carvalho, I.S. (eds.), *Paleontologia. Interciência*, 379-413.
- Mendonça Filho, J. G., Chagas, R. B., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., Silva, F. S., Sabadini-Santos, E., 2010b. Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté Basin, Southern Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84, 166-178.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., Oliveira, A. D., Souza, J. T., Santos, V. S., Arienti, L. M., 2010c. Aplicação da Faciologia Orgânica no Modelo Sedimentológico-Estratigráfico do Oligo-Mioceno e Mioceno da Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 18, 9-34.
- Mendonça Filho, J. G., Silva, T. F., Silva, R. L., Duarte, L. V., Poças Ribeiro, N., 2013. Distribuição dos biomarcadores hopanóides e sua relação com a matéria orgânica nas séries jurássicas de S. Pedro de Moel, Bacia Lusitânica (Portugal). 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, 101-105.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., 2014a. Chapter 4: Techniques used in the kerogen study. In Flores, D., Marques, M. (eds.) ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter. International Committee for Coal and Organic Petrology, 25-34.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., 2014b. Chapter 5: Organic composition (Palynofacies Analysis). In Flores, D., Marques, M. (eds.) ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter. International Committee for Coal and Organic Petrology, 35-81.
- Mohn, G., Manatschal, G., Müntener, O., Beltrando, M., Masini, E., 2010. Unravelling the interaction between tectonic and sedimentary processes during lithospheric thinning in the Alpine Tethys margins. *International Journal of Earth Science*, 99, 75-101.
- Moldowan J. M., Seifert W. K., Gallegos E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255-1268.

- Moldowan, J. M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915-926.
- Moldowan, J. M., Lee, C. Y., Sundararaman, P., Salvatori, R., Alajbeg, A., Gjucic, B., Demaison, G., Slougui, J. N., Watt, D. S., 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic basin (Italy and Yugoslavia). In: Moldowan, J. M., Albrecht, P., Philp, R. P., (eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, 370-401.
- Morard, A., Guex, J., Bartolini, A., Morettini, E., De Wever, P., 2003. A new scenario for the Domerian- Toarcian transition. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 174, 351-356.
- Mouterde, R., Ruget, C., 1984. Le passage Domerien-Toarcien dans le Lias portugais. In: *Volume d'hommage géologue G. Zbyszewski*. Editions Recherche sur les civilisations, 203-211.
- Mouterde, R., Dommergues, J. L., Meister, C., Rocha, R. B., 2007. Atlas des fossiles caractéristiques du Lias portugais. III a, Domérien (Ammonites). *Ciências Terra*, 16, 67-111.
- Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I., 1986. Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Organic Geochemistry*, 10, 825-829.
- Oliveira, L. C., Rodrigues, R., Duarte, L. V., Lemos, V., 2006. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em componentes moleculares e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14, 207-234.
- Oliveira, L. C., Duarte, L. V., Lemos, V. B., Comas-Rengifo, M. J., Perilli, N., 2007. Bioestratigrafia de nanofósseis calcários e correlação com as zonas de amonites do Pliensbaquiano-Toarciano basal (Jurássico inferior) de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). In: Carvalho, I. S. et al. (eds.), *Paleontologia: Cenários de Vida*. Proc. XIX Congresso Brasileiro de Paleontologia, 411-420.
- Oliveira, L.C., Duarte, L.V., Silva, R.L., Rodrigues, R., 2009. Belemnite $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ record of the Lusitanian Basin Pliensbachian carbonate series (Portugal). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, A969 (abstract).
- Osete, M. L., Gómez, J. J., Pavón-Carrasco, F. J., Villalaín, J. J., Palencia, A., Ruiz-Martinez, V. C., Heller, F., 2011. The evolution of Iberia during the Jurassic from palaeomagnetic data. *Tectonophysics*, 502, 55-65.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., 1982. Predictive microbial biochemistry-from molecular fossils to prokaryotic membranes. *Trends in Biochemical Science*, 7, 236-239.
- Palain, C., 1976. Une serie detritique terrigene. Les «Gres de Silves»: Trias et Lias inferieur du Portugal. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, n.º 25, 377pp..
- Pálffy, J., Smith, P. L., 2000. Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo - Ferrar flood basalt volcanism. *Geology*, 28, 747-750.
- Parrish, J. T., Curtis, R. L., 1982. Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic areas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 40, 31-66.
- Parrish, J. T., 1993. Climate of the supercontinent Pangaea. *Journal of Geology*, 101, 215-233.

- Parry, C. C., Whitley, P. K., Simpson, R. D., 1981. Integration of palynological and sedimentation methods in facies analysis of the Brent Formation. In: Illing, L.V., Hobson, G.D. (eds.), *Petroleum Geology of the Continental Shelf of North West Europe*, 205-15.
- Peakman, T. M., ten Haven, H. L., Rechka, J. R., de Leeuw, J. W., Maxwell, J. R., 1989. Occurrence of (20R)- and (20S)-D8(14) and D14 5a(H)-sterenes and the origin of 5a(H),14b(H),17b(H)-steranes in an immature sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2001-2009.
- Pearce, C. R., Cohen, A. S., Coe, A. L., Burton, K. W., 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. *Geology*, 36, 231-234.
- Perilli, N., Duarte, L. V., 2006. Toarcian nannobiohorizons from the Lusitanian Basin (Portugal) and their calibration against ammonite zones. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, 112, 417-434.
- Peters, K. E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 70, 318-329.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17, 47-61.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363pp..
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M., 2004. *The Biomarker guide*, 2nd Ed, vol.1, Biomarkers and isotopes in the Environment and Human History – 2nd ed. Cambridge University Press.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M. 2005. *The Biomarker Guide*, 2nd Ed, vol 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, Cambridge University Press, 1155 pp..
- Phelps, M., 1985. A refined ammonite biostratigraphy for the Middle and Upper Carixian (ibex and davoei zones, Lower Jurassic) in North-West Europe and stratigraphical details of the Carixian-Domerian boundary. *Geobios*, 18, 321-362.
- Philp, R. P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers Application and Spectra*. Methods in Geochemistry and Geophysics. Elsevier, 23, 294 pp..
- Philp, R. P., Gilbert, T. D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 10, 73-84.
- Philp, R. P., Oung, J., Lewis, C. A., 1988. Biomarker determinations in crude oils using a triple-stage quadrupole mass spectrometer. *Journal of Chromatography A*, 446, 3-16.
- Pinto, S., Cabral, M. C., Duarte, L. V., 2007. Preliminary data on ostracods fauna from the Lower Toarcian of Peniche. *Ciências da Terra*, 16, 37-43.
- Pittet, B., Suan, G., Lenoir, F., Duarte, L.V., Mattioli, E., 2014. Carbon isotope evidence for sedimentary discontinuities in the lower Toarcian of the Lusitanian Basin (Portugal): Sea level change at the onset of the Oceanic Anoxic Event. *Sedimentary Geology*, 303, 1-14.

- Poças Ribeiro, N., Mendonça Filho, J. G., Duarte, L. V., Silva, R. L., Mendonça, J. O., Silva, T. F., 2013. Palynofacies and organic geochemistry of the Sinemurian carbonate deposits in the western Lusitanian Basin (Portugal): Coimbra and Água de Madeiros formations. *International Journal of Coal Geology* 111, 37-52.
- Powell, A. J., 1992. Dinoflagellate cysts of the Triassic System. In: Powell, A. J. (eds.), *A stratigraphic index of dinoflagellate cysts*. Chapman and Hall, 1-6.
- Prauss, M., Riegel, W., 1989, Evidence from phytoplankton associations for causes of black shale formation in epicontinental seas: *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie. Monatshefte*, 11, 671-682.
- Price, G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth Science Reviews* 48, 183-210.
- Pujalte, V., 1988. La cuenca lacustre de Aguilar de Campoo (Jurásico superior) y sus relaciones con la falla transcorrente de Ventaniella. *Instituto Geológico y Minero de España*, 9: 135-144.
- Pulgar, J. A., Alonso, J. L., Espina, R. G., Marín, J. A., 1999. La deformación alpina en el basamento varisco de la Zona Cantábrica. *Trabajos de Geología*, 21, 283-294.
- Quesada, S., Robles, S., 1995. Distribution of organic facies in the Liassic carbonate ramps of the Western Basque–Cantabrian (Northern Spain). *Field Trip Guide of the 17th International Meeting on Organic Geochemistry*.
- Quesada, S., Robles, S., Rosales, I., 2005. Depositional architecture and transgressive–regressive cycles within Liassic backstepping carbonate ramps in the Basque–Cantabrian Basin, northern Spain. *Journal of the Geological Society*, 162, 531-548.
- Ratschbacher, L., Dingeldey, C., Miller, C., Hacker, B. R., McWilliams, M. O., 2004. Formation, subduction, and exhumation of Penninic oceanic crust in the Eastern Alps: time constraints from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Tectonophysics*, 394, 155-170.
- 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 a la Geologie Generale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal, 114pp..
- Ribeiro, A., Silva, J. B., Cabral, J., Dias, R., Fonseca, P., Kullberg, M. C., Terrinha, P. e Kullberg, J. C., 1996. *Tectonics of the Lusitanian Basin*. Final Report, Proj. Milupobas, Contract no JOU-CT94-0348, ICTE/GG/GeoFCUL; 126, Lisboa.
- Ribeiro, A., 2002. *Soft plate and impact tectonics*, Springer-Verlag, 324 pp..
- Risatti, J. B., Rowland, S. J., Yon, D. A., Maxwell, J. R., 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids—XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments. In: Schenck, P. A., de Leeuw, J. W., Lijmbach, G.W. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. *Organic Geochemistry*, 6, 93-104.
- Robles, S., Pujalte, V., Valles, J.C., 1989. Sistemas sedimentarios del Jurásico de la parte occidental de la Cuenca Vasco-Cantábrica. *Cuadernos de Geología Iberica*, 13, 185-198.
- Robles, S., Pujalte, V., Hernández, J. M., Quesada, S., 1996. La sedimentación aluviolacustre de la Cuenca de Cires (Jurásico superior-Berriasiense de Cantabria): un modelo evolutivo de las cuencas lacustres ligadas a la etapa temprana del rift Nord-Ibérico. *Cuadernos de Geología Iberica*, 21, 227-251.

- Rocha, R. B., Soares, A. F., 1984. Algumas reflexões sobre a sedimentação jurássica na orla meso-cenozóica ocidental de Portugal. *Memórias e Notícias, Univ. Coimbra* 97, 133-142.
- Rocha, R. B., 2007. The Peniche section (Portugal). *Contributions to the definition of the Toarcian Global Stratotype Section and Point (GSSP). International Subcommission Jurassic Stratigraphy*, 66.
- Röhl, H. J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A., Schwark, L., 2001. The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 165, 27-52.
- Rohrback, B. G., 1983. Crude oil geochemistry of the Gulf of Suez. In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, et al. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, John Wiley and Sons, 39-48.
- Rowland, S. J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry*, 15, 9±16.
- Rullkötter, J., Marzi, R., 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in Toarcian shale from northern Germany. In: Mattavelli, L., Novelli, I., (eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Oxford Pergamon Press, 639-645.
- Sabatino, N., Neri, R., Bellanca, A., Jenkyns, H., Baudin, F., Parisi, G., Masetti, D., 2009. Carbon-isotope records of the Early Jurassic (Toarcian) oceanic anoxic event from the Valdorbia (Umbria–Marche Apennines) and Monte Mangart (Julian Alps) sections: palaeoceanographic and stratigraphic implications. *Sedimentology* 56, 1307-1328.
- Sabatino, N., Vlahović, I., Jenkyns, H.C., Scopelliti, G., Neri, R., Prtoljan, B., Velić, I., 2013. Carbon-isotope record and palaeoenvironmental changes during the early Toarcian oceanic anoxic event in shallow-marine carbonates of the Adriatic carbonate platform in Croatia. *Geological Magazine*, 150, 1085-1102.
- Sanchez de la Torre, L., 1982. El Cretacico de Asturias-Leon. In: Garcia, A. (ed.), *El Cretacico de España Lia*, 25-47.
- Sælen, G., Doyle, P., Talbot, M. R., 1996. Stable-isotope analysis of belemnite rostra from the Whitby Mudstone Fm., England: Surface water conditions during deposition of a marine black shale. *Palaio*, 11, 97-117.
- Schlanger, S. O., Jenkyns, H. C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*, 55, 179-184.
- Schoell, M., Schouten, S., Damsté, J. S., Leeuw, J. W., Summons, R. E., 1994. A molecular organic carbon isotope record of Miocene climate changes. *Science*, 263, 1122-1125.
- Schmid-Röhl, A., Röhl, H. J., Oschmann, W., Frimmel, A., Schwark, L., 2002. Palaeoenvironmental reconstruction of Lower Toarcian epicontinental black shales (Posidonia Shale, SW Germany): global versus regional control. *Geobios*, 35, 13-20.
- Seifert, W. K., 1975. Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments. In: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 32, 1-49.
- Seifert, W. K., Moldowan J. M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77–95.
- Seifert, W. K., Moldowan, J.M., 1981. Paleoreconstruction by biological markers. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 783-794.

- Seifert, W. K., Moldovan, J. M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R. B., (eds.), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, 261-290.
- Silva, F., Duarte, L. V., Oliveira, L. C., Comas-Rengifo, M. J., Rodrigues, R., 2006. A Formação de Vale das Fontes no sector norte da Bacia Lusitânica (Portugal): caracterização e avaliação preliminar da distribuição do Carbono Orgânico Total. In: Mirão, J., Balbino, A. (eds.), *Actas do VII Congresso Nacional de Geologia*, 2, 669-672.
- Silva, F., Duarte, L. V., Oliveira, L. C., Rodrigues, R., Comas-Rengifo, M. J., 2007. Caracterização do Carbono Orgânico Total e pirólise *Rock-Eval* no intervalo Sinemuriano superior-Pliensbaquiano do sector norte da Bacia Lusitânica (Portugal). In: Gomes, E.P., Alencão, A.M. (eds.), *Livro de Actas do VI Congresso Ibérico de Geoquímica*, 564-567.
- Silva, F., Duarte, L. V., Oliveira, L.C, Rodrigues, R., Comas-Rengifo, M. J., 2010. Contribution to the knowledge of petroleum generative potential of Late Sinemurian – Pliensbachian of the Lusitanian basin – northern sector (Portugal). In: Pena dos Reis, R, Pimentel, N. (eds.), *II Central & North Atlantic Conjugate Margins Conference. Extended Abstracts*, 3, 256-260.
- Silva, R. L., Duarte, L. V., Azerêdo, A. C., Mendonça Filho, J. G., 2011a. Contributos sedimentológicos e geoquímicos para a modelação dos sistemas petrolíferos portugueses: as séries jurássicas ricas em matéria orgânica da Bacia Lusitânica (Portugal). *Modelação de Sistemas Geológicos, Laboratório de Radioactividade Natural da Universidade de Coimbra*, 383-391.
- Silva, R. L., Duarte, L. V., Comas-Rengifo, M. J., Mendonça Filho, J. G., Azerêdo, A. C., 2011b. 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). *Chemical Geology* 283, 177-184.
- Silva, R. L., Mendonça Filho, J. G., Da Silva, F. S., Duarte, L. V., Silva, T. F., Ferreira, R., Azerêdo, A. C. 2012. Can biogeochemistry aid in the palaeoenvironmental/early diagenesis reconstruction of the ~187 Ma (Pliensbachian) organic- rich hemipelagic series of the Lusitanian Basin (Portugal). *Bulletin of Geosciences*, 87(2), 373-382.
- Silva, R. L., Duarte, L. V., Mendonça Filho, J. G., 2013. Optical and geochemical characterization of Upper Sinemurian (Lower Jurassic) fossil wood from the Lusitanian Basin (Portugal). *Geochemical Journal*, 47, 489-498.
- 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.
- Soares, A. E., Duarte, L. V., 1995. A organização da Bacia Lusitaniana. O ciclo Trias-Caloviano e o espectro das influências tectónicas e eustáticas. *Actas do IV Congresso Nacional de Geologia, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Universidade do Porto, Memórias* 4, 139-142.
- Soares, A. E., Duarte, L. V., 1997. Tectonic and eustatic signatures in the Lower and Middle Jurassic of the Lusitanian Basin. *IV Congreso de Jurásico de España, Abstracts Volume*, 111-114.
- Stampfli, G. M., Borel, G. D., 2002. A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic ocean isochrones. *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 17-33.

- Stampfli, G. M., Borel, G. D., 2004. The Transmed transects in space and time: constraints on the paleotectonic evolution of the Mediterranean domain. In: Cavazza, W., Roure, F. M., Spakman, W., Stampfli, G. M., Ziegler, P. A. (eds.), *The Transmed Atlas-The Mediterranean Region from Crust to Mantle*. Springer, Berlin Heidelberg, 53-80.
- Staplin, F. L., 1969. Sedimentary organic matter, organic metamorphism and oil and gas occurrence. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 17, 47-66.
- Suan, G., Mattioli, E., Pittet B., Mailliot, S., Lecuyer, C., 2008a. Evidence for major environmental perturbation prior to and during the Toarcian (Early Jurassic) oceanic anoxic event from the Lusitanian Basin. *Paleoceanography* 23.
- Suan, G., Pittet, B., Bour, I., Mattioli, E., Duarte, L.V., Mailliot, S., 2008b. Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: Consequences for its possible causes. *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 666-679.
- Suan, G., Mattioli, E., Pittet, B., Lecuyer, C., Sucherasmarx, B., Duarte, L.V., Philippe, M., Reggiani, L., Martineau, F., 2010. Secular environmental precursors to Early Toarcian (Jurassic) extreme climate changes. *Earth and Planetary Science Letters*, 290, 448-458.
- Suárez-Ruiz, I., 1988. Caracterización, Clasificación y Estudio de la Evolución de la Materia Orgánica Dispersa (MOD) en el Jurásico de Asturias y Cantabria. Tese de doutoramento, Universidad de Oviedo, 372 pp..
- Suárez-Ruiz, I., Prado, J. G., 1995. Characterization of Jurassic black shales from Asturias (Northern Spain): Evolution and petroleum potential. In: Snape, C. (ed.), *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, Kluwer Academic Publications, 387-393.
- Suárez-Vega, L. C., 1974. Estratigrafía del Jurásico en Asturias. *Cuadernos de Geología Ibérica*, Madrid, 3, 1-368.
- Svensen, H., Planke, S., Chevalier, L., Malthé-Sørensen, A., Corfu, F., Jamveit, B., 2007. Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming. *Earth and Planetary Science Letters*, 256, 554-566.
- Svensen, H., Corfu, F., Polteau, S., Hammer, Ø., Planke, S., 2012. Rapid magma emplacement in the Karoo Large Igneous Province *Earth and Planetary Science Letters*, 325-326, 1-9.
- Taylor, G. H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C. F., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*; Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704 pp..
- Taylor, T. N., Taylor, E. L., 1993. *The biology and evolution of fossil plants*. Prentice Hall, 982 pp..
- Ten Haven, H. L., 1986. Organic and inorganic geochemical aspects of Mediterranean Late Quaternary sapropels and Messinian evaporitic deposits. Tese de doutoramento, Utrecht University, 203 pp..
- Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Schenck, P. A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, Northern Apennines (Italy): I: hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2181-2191.
- Ten Haven, H. L., Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E., Zumberge, J. E., 1987. Application of Biological Markers in the Recognition of Paleohypersaline Environments. In: Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R., (eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society, 40, Special Publication, 123-130.

- Ten Haven, H. L., Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E., Zumberge, J. E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments. In: Kelts, K., Fleet, A., Talbot, M., (eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society, 40, Special Publication, 123-130.
- Trendel J. M., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P., 1982. Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄ - C₂₇) in sediments and petroleum. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 304-306.
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence* (Second revised edition), 699 pp..
- Treibs, A., 1934. The occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the upper Triassic. *Angewandte Chemie*, 509, 103-114.
- Tsikos, H., Jenkyns, H. C., Walsworth-Bell, B., Petrizzo, M. R., Forster, A., Kolonic, S., Erba, E., Premoli Silva, I., Baas, M., Wagner, T., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian–Turonian Oceanic Anoxic Event: correlation and implications based on three key localities. *Journal of the Geological Society*, 161, 711-719.
- Tyson, R. V., 1987. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. In: Brooks, J., Fleet, A. J., (eds.), *Marine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special Publication, Blackwell Scientific Publications, 26, 47-67.
- Tyson, R. V., 1989. Late Jurassic palynofacies trends, Piper and Kimmmeridge Clay Formations, UK onshore and northern North Sea. *The British Micropalaeontological Society*, 135-172.
- Tyson, R. V., 1993. Palynofacies Analysis. In: Jenkins, D.J., (eds.), *Applied micropaleontology*. Kluwer Academic Publishers, 153-191.
- Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies*. Chapman, Hall, Londres, 615pp..
- Valenzuela, M., García-Ramos, J. C., Gonzalez Lastra, J. A., Suárez De Centi, C., 1985. Sedimentación cíclica margocalcareá de plataforma en el Lias de Asturias. *Trabajos de Geología*, 15, 45-52.
- Valenzuela, M., García-Ramos, J. C., Sukez De Centi, C., 1986. The Jurassic sedimentation in Asturias (N Spain). *Trabajos de Geología*, 16, 121-132.
- Valenzuela, M., 1988. *Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía del Jurásico de Asturias*. Tese de doutoramento, Departamento de Geología, Universidade de Oviedo, 433 pp..
- van de Schootbrugge, B., McArthur, J. M., Bailey, T. R., Rosenthal, Y., Wright, J. D., Miller, K. G., 2005. Toarcian anoxic event: An assessment of global using belemnite C isotope records. *Paleoceanography* 20, 1-12.
- Vera, J. A., 2004. *Geología de España, Sociedad Geológica de España, Instituto Geológico y Minero de España*, 890 pp..
- Vincent, A. J., 1995. Palynofacies analysis of Middle Jurassic sediments from the Inner Hebrides. Tese de doutoramento (não publicada), University of Newcastle upon Tyne. 475 pp..
- Virgili, C., Suárez-Vega, L. C., Rincón. R., 1971. Le Mesozoique des Asturies (Nord de l'Espagne). In: *Histoire Structurale du Golfe de Gascogne*, 4, 1-20.
- Wall, D., 1965. Microplankton, pollen and spores from the Lower Jurassic in Britain. *Micropalaeontology*, 11, 151-90.

- Waples, D. W., Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration, 9, 91.
- Whiteside, J. H., Olsen, P. E., Kent, D. V., Fowell, S. J., Et-Touhami, M., 2007. Synchrony between the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic mass extinction event? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 244, 345-367.
- Wilson, R. C., Hiscott, R. N., Willis, M. G. e Gradstein, F. M., 1989. The Lusitanian Basin of West Central Portugal: Mesozoic and Tertiary Tectonic, Stratigraphic, and Subsidence History. In: Tankard, A. J., Balkwill, H. (eds.), *Extensional tectonics and stratigraphy of the North Atlantic margins*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 46, 341-361.
- Wright, V. P., Wilson, R. C., 1984. A carbonate submarine-fan sequence from the Jurassic of Portugal. *Journal of Sedimentary Petrology* 54, 394-412.
- Ziegler, A. M., 1990. Phytogeographic patterns and continental configurations during the Permian period. In: Mc Kerrow, W.S., Scotese, C. R., *Palaeozoic palaeogeography and biogeography*. Geological Society of London, Memoir, 12, 363-379.

Websites consultados:

Google Earth., 2014. Consultado em Setembro de 2014 em Google Earth: <http://www.Google.com>



Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

Anexo I. Palinofácies

(Percentuais e Estampas)

Anexo I.1 Percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados

Distribuição da Amostragem		Fitoclastos																				Matéria Orgânica Amorfa					Palinórfos						Palinórfos Total						
		Opacos				Não Opacos												Fitoclastos Total	Resinas	MOA Heter. Fluorescente	MOA Heter. Não Fluorescente	MOA Total	Esporórfos				Micro. Contin.	Microplâncton Marinho											
		Alongado	Equidimensional	Coroído	Pseudomorfo	Opacos Total	Bioestruturados			Perfurados		Bioest. Total	Não Bioestruturados		Não Bioestrut. Total	Não Opaco Total	Cutículas						Membranas	Esporórfos	Tétrades	Aglomerados		Indeterminados	Zigósporos	Dinocistos	Acritarcas	Prasinófitas		Indefinidos					
Levisoni	A14	1.15	0.86	12.32	0.00		14.33	1.72	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00			0.00	0.00	1.72	13.75	1.43	15.76					17.48						0.57		0.00	0.29	32.66	0.00	0.00
	A13	6.73	2.14	22.94	0.00	31.38	5.20	0.92	0.00	0.00	0.31	0.00	1.83	0.00	8.26	22.94	1.83	24.77	33.03	1.53	0.00	0.61	66.97	0.00	0.00	0.00	0.31	18.35	0.61	13.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	32.72
	A12	6.12	4.59	14.07	0.00	24.77	1.83	0.31	0.00	0.00	1.83	0.00	0.61	0.31	4.89	17.74	1.53	19.27	24.16	3.06	0.00	0.31	52.29	0.66	0.00	0.00	1.53	29.36	3.98	12.23	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	46.18	
	A11	5.48	1.44	21.33	0.00	28.24	1.44	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	1.73	0.29	3.75	25.94	0.00	25.94	29.68	1.73	0.00	0.86	60.52	0.00	0.00	0.00	2.02	25.65	3.75	7.49	0.00	0.29	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	37.46	
	A10	4.64	2.14	14.64	0.00	21.43	0.71	0.00	0.00	0.00	1.79	0.00	1.07	0.00	4.64	10.71	1.07	11.79	16.43	0.00	0.00	1.79	39.64	1.59	0.00	0.00	1.07	42.50	7.14	8.57	0.00	0.36	0.00	0.71	0.00	0.00	59.29		
Polymorphum Semicelatium	A9	10.20	12.83	29.61	0.00	52.63	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.33	3.62	4.93	8.55	8.88	3.95	0.00	1.97	67.43	0.32	0.00	0.00	3.29	22.70	4.61	0.99	0.00	0.00	0.66	0.33	0.00	0.00	0.00	29.28		
	A8	3.59	1.10	11.05	0.00	15.75	0.55	0.00	0.00	0.00	1.10	0.00	0.28	0.00	1.93	11.60	1.10	12.71	14.64	0.00	0.00	0.55	30.94	0.63	0.00	0.00	14.92	39.23	0.55	0.28	0.00	1.10	11.05	1.93	0.00	0.00	54.14		
	A7	13.84	10.38	20.13	0.00	44.34	0.31	0.00	0.00	0.00	0.94	0.00	0.63	0.00	1.89	33.65	1.89	35.53	37.42	0.00	0.00	0.94	82.70	3.31	10.50	1.10	0.63	14.78	0.00	1.26	0.00	0.00	0.31	0.00	0.31	0.00	16.67		
	A6	10.19	9.55	45.54	0.00	65.29	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	1.27	32.80	0.32	33.12	34.39	0.00	0.00	0.00	99.68	3.29	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	A5	12.74	7.32	33.76	0.00	53.82	0.32	0.00	0.00	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	1.59	22.93	1.59	24.52	26.11	1.27	0.00	1.59	82.80	1.07	0.00	0.00	1.59	10.83	1.27	3.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	15.61		
Emac. Hawsk.	A4	10.84	3.72	30.03	0.00	44.58	0.31	0.00	0.00	0.93	0.00	1.55	0.31	3.10	21.05	0.31	21.36	24.46	2.17	0.00	0.00	71.21	2.02	0.00	0.00	0.00	24.77	1.24	2.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	28.79		
	A3	14.19	6.27	29.04	0.00	49.50	0.99	0.00	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	1.98	43.56	3.63	47.19	49.17	0.33	0.00	0.00	99.01	1.53	0.00	0.00	0.66	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33		
	A2	5.93	5.08	9.32	0.00	20.34	0.56	0.00	0.00	0.00	0.28	1.41	0.85	0.00	3.11	9.04	9.32	18.36	21.47	3.67	0.00	1.69	47.18	0.31	0.00	0.00	0.00	47.46	0.28	0.28	0.00	0.00	1.41	0.56	0.00	0.00	52.82		
A1	7.47	9.09	21.75	0.00	38.31	0.97	0.65	0.00	0.00	0.97	0.00	0.65	0.00	3.25	29.87	10.06	39.94	43.18	0.00	0.00	0.32	81.82	0.57	0.00	0.00	0.00	12.34	0.00	3.90	0.00	0.97	0.00	0.97	0.00	0.79	18.18			

Anexo I.1.1. Percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados identificados pela técnica de palinofácies na Bacia Lusitânica.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)

Distribuição da Amostragem		Estratigrafia		Amostras		Fitoclastos																								Materia Orgânica Amorfa				Palinóforos										Palinóforos Total	
						Opacos				Não Opacos																MOA Total				Esporóforos		Micro. Contin.		Microplâncton Marinho		Zoomóforos									
						Bioestruturados Degradados	Bioestruturados Não Degradados	Lustrados	Estritados	Bandados	Perfurados	Bioest. Total	Não Bioestruturados			MOA Total	MOA Opaco Total	Cutículas		Membranas	Fitoclastos Total	Resinas	MOA Heter. Fluorescente	MOA Heter. Não Fluorescente	Esporóforos	Tetraedros	Aglomerados	Indeterminados	Zigósporos	Dinocistos	Actinórcas	Prasinófitas	Paine/Guaminifera	Ovoe/ Fragmentos	Indófnidos										
Serpentinum (SP)	Falciferum	R16	6.05	5.73	31.53								0.32	43.63	0.00			2.87	0.32																	0.00	0.00	0.64	0.00	0.64	0.00	4.46	23.57	6.37	0.32
		R15	7.42	5.48	24.52	0.00	37.42	0.00	1.94	0.65	0.00	0.00	1.29	0.00	2.26	0.00	6.13	28.06	6.13	0.97	35.16	41.29	0.00	0.00	0.97	79.68	0.00	10.00	2.58	12.58	6.77	0.00	0.32	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.74
		R14	7.37	3.53	19.23	0.00	30.13	0.00	1.28	0.00	0.00	0.96	0.00	0.96	0.00	3.21	26.92	4.81	0.00	31.73	34.94	4.49	0.00	4.17	73.72	0.00	12.50	2.88	15.38	9.62	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.90	
		R13	3.82	1.91	17.52	0.00	23.25	0.00	1.27	0.00	0.00	1.27	0.32	1.27	0.00	4.14	30.25	4.78	0.00	35.03	39.17	4.78	0.00	1.91	69.11	0.00	24.20	2.55	26.75	4.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.14	
		R12	6.71	3.02	15.10	0.00	24.83	0.00	2.68	0.34	0.00	0.34	3.69	1.68	0.34	9.06	34.56	3.02	0.00	37.58	46.64	0.67	0.00	2.68	74.84	0.00	12.08	0.00	12.08	11.07	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.34	0.34	0.34	0.00	0.00	13.09		
	Elegantulum (EL)	R11	6.33	2.67	7.33	1.33	17.67	1.33	2.67	0.00	0.00	4.00	0.00	1.33	0.33	9.67	22.67	3.00	0.33	26.00	35.67	2.33	0.00	0.67	56.33	0.00	38.00	0.00	38.00	4.00	0.33	0.67	0.00	0.33	0.00	0.33	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	5.67	
		R10	0.00	0.00	0.32	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.58	0.00	0.00	1.58	1.58	0.00	0.00	0.00	1.89	0.00	90.85	0.00	90.85	5.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.95	0.00	7.26				
		R9	1.97	0.66	4.61	0.33	7.57	0.00	1.32	0.33	0.00	0.99	0.00	0.66	0.00	3.29	9.54	1.97	0.00	11.51	14.80	2.63	0.00	0.33	25.33	0.00	66.78	0.00	66.78	6.25	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.33	0.00	7.89				
		R8	5.36	4.42	16.40	0.95	27.13	2.84	5.99	0.32	0.00	4.73	0.32	2.21	0.00	16.40	28.71	4.42	2.84	35.96	52.37	1.26	0.00	0.63	81.39	0.00	10.09	0.32	10.41	5.36	0.63	0.00	0.63	0.00	0.63	0.00	0.63	0.00	0.32	0.00	8.20				
		R7	4.30	2.32	13.58	3.31	23.51	0.99	3.64	0.00	0.00	3.64	0.99	0.33	0.00	9.60	34.11	1.66	4.30	40.07	49.67	0.00	0.00	1.66	74.83	0.00	17.55	0.00	17.55	6.95	0.33	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	1.52	0.00	7.62				
Spinatum	Hawskerense	R6	6.36	1.52	10.00	0.00	17.88	0.91	6.06	1.21	0.00	0.00	1.21	0.61	2.12	0.30	12.42	26.06	3.64	0.00	29.70	42.12	0.00	0.00	6.36	66.36	0.00	27.27	0.00	27.27	4.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.52	0.00	6.36			
		R5	4.55	1.30	3.90	0.00	9.74	0.32	4.55	0.00	0.00	1.30	0.65	0.97	0.00	7.79	14.94	2.60	0.00	17.53	25.32	0.00	0.00	28.57	63.64	0.00	26.62	0.32	26.95	6.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	0.65	1.95	0.00	9.42				
	Apyren	R4	9.09	2.19	11.91	0.00	23.20	0.00	0.63	0.63	0.00	0.00	0.63	0.94	0.63	0.00	3.45	7.84	4.70	0.00	12.54	15.99	0.00	0.00	17.24	56.43	0.00	24.14	5.64	29.78	12.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.31	13.79			
		R3	7.17	3.43	10.59	0.00	21.18	0.00	3.74	1.56	0.31	0.00	1.87	0.93	0.62	0.00	9.03	13.08	9.97	0.00	23.05	32.09	0.00	0.00	28.35	81.62	0.00	14.64	0.00	14.64	13.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.31	0.00	3.74					
		R2	8.12	4.64	20.29	0.00	33.04	0.00	5.22	2.03	0.58	0.00	2.90	1.74	1.45	0.29	14.20	31.88	9.86	0.00	41.74	55.94	0.00	0.00	2.61	91.59	0.58	2.32	2.32	5.22	2.03	0.00	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.19			
Marg.	R1	2.25	0.64	1.93	0.64	5.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	0.32	0.96	3.22	0.00	0.00	3.22	4.18	0.00	0.00	9.65	0.00	0.32	89.71	90.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.32					
Fragmentos Carbonosos																																													
SP	EL	Rv3	0.00	0.00	0.32	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.32	91.99	0.00	0.00	91.99	92.31	0.64	0.00	0.00	93.41	0.32	0.00	5.77	5.77	0.32	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64					
		Rv2	0.63	0.31	0.63	0.00	1.57	2.51	13.79	0.00	0.00	0.00	1.57	0.00	0.31	0.00	18.18	79.31	0.00	0.00	79.31	97.49	0.00	0.00	99.06	0.00	0.00	0.94	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
		Rv1	0.00	0.00	0.33	0.00	0.33	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.65	91.50	3.59	0.00	95.10	95.75	0.33	0.00	0.00	96.41	0.00	0.00	3.59	3.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					

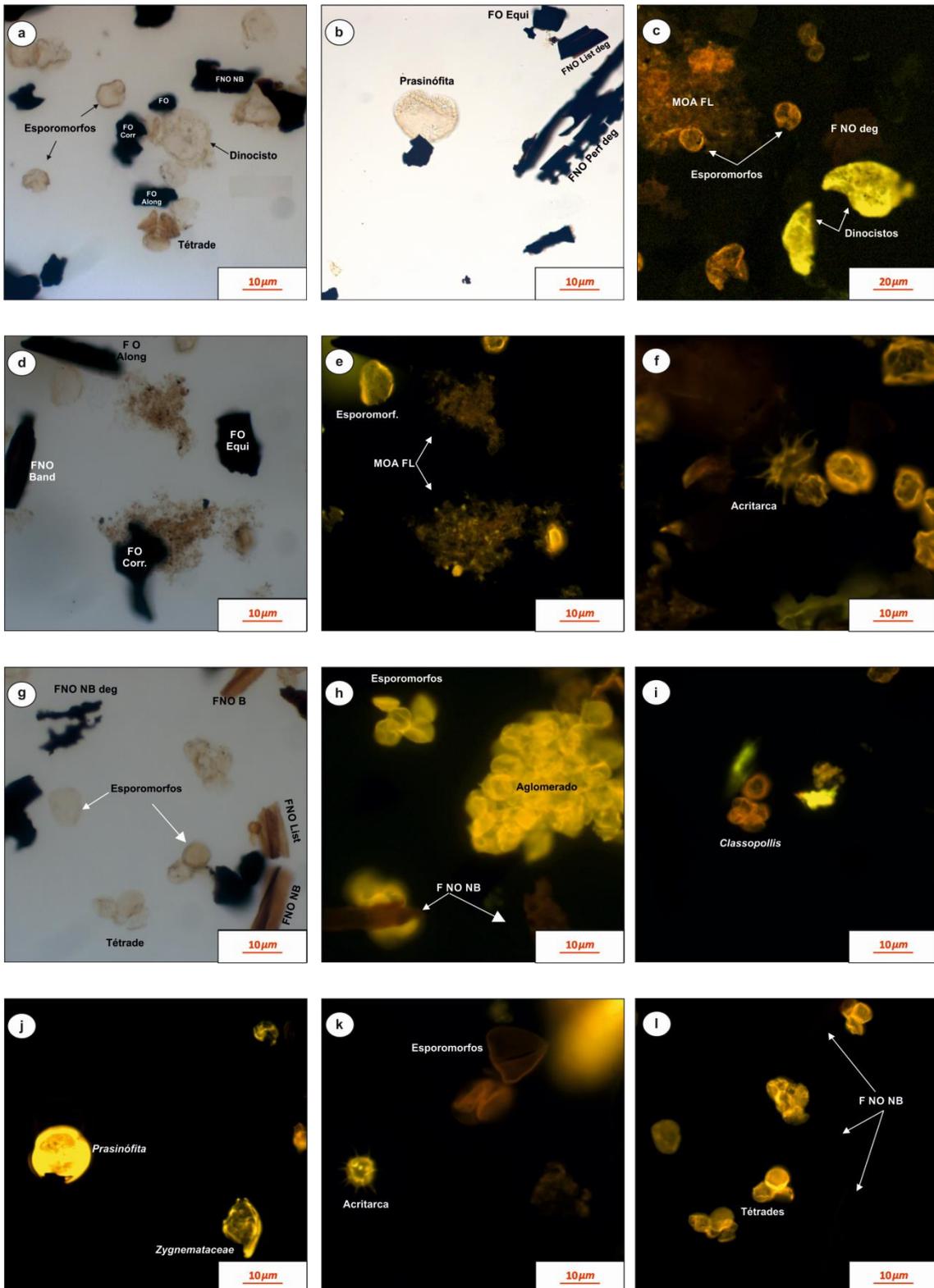
Anexo I.1.2. Percentagens relativas dos componentes orgânicos particulados identificados pela técnica de palinofácies na Baía das Astúrias.

Anexo I.2. Estampas

Estampa 1 (Bacia Lusitânica)

- a. Associação de fitoclastos opacos alongados e corroídos, esporomorfos, uma tétrede de esporomorfos e um dinocistos (*Nannoceratopsis senex*). Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra A2.
- b. Associação de uma alga Prasinófito, fitoclasto opaco equidimensional, fitoclastos não-opacos bioestruturados listrado e perfurado (degradado). Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra A3.
- c. Associação de esporomorfos, MOA fluorescente e dinocistos (*Nannoceratopsis gracilis*). Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A8.
- d. Associação de fitoclastos opacos corroídos, alongado e equidimensional, fitoclasto não-opaco bioestruturado bandado, MOA fluorescente e esporomorfos. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra A8.
- e. Associação de fitoclastos opacos corroídos, alongado e equidimensional, fitoclasto não-opaco bioestruturado bandado, MOA fluorescente e esporomorfos. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A8.
- f. Associação de um acritarcas, esporomorfos e MOA fluorescente. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A8.
- g. Associação de uma tétrede de esporomorfos, esporomorfos, fitoclastos opacos, fitoclastos não-opacos não bioestruturados degradados, fitoclasto não-opaco bioestruturado degradado e fitoclastos não-opacos bioestruturados listrados. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra A12.
- h. Associação de fitoclastos não-opacos não bioestruturado com fluorescência, esporomorfos e um aglomerado de esporomorfos. Luz azul incidente, aumento de 20x, amostra A12.
- i. Tétrede (provavelmente de *classopollis*) e grão individual de esporomorfos da família *Classopollis*. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A9.
- j. Associação de uma alga Prasinófito e um Zigósporo de algas verdes (*Zygnemataceae*), Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A5.
- k. Associação de um acritarca e esporomorfos. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A8.
- l. Associação de fitoclastos não-opacos não bioestruturado com fluorescência, esporomorfos e tétredes de esporomorfos. Luz azul incidente, aumento de 20x, amostra A12.

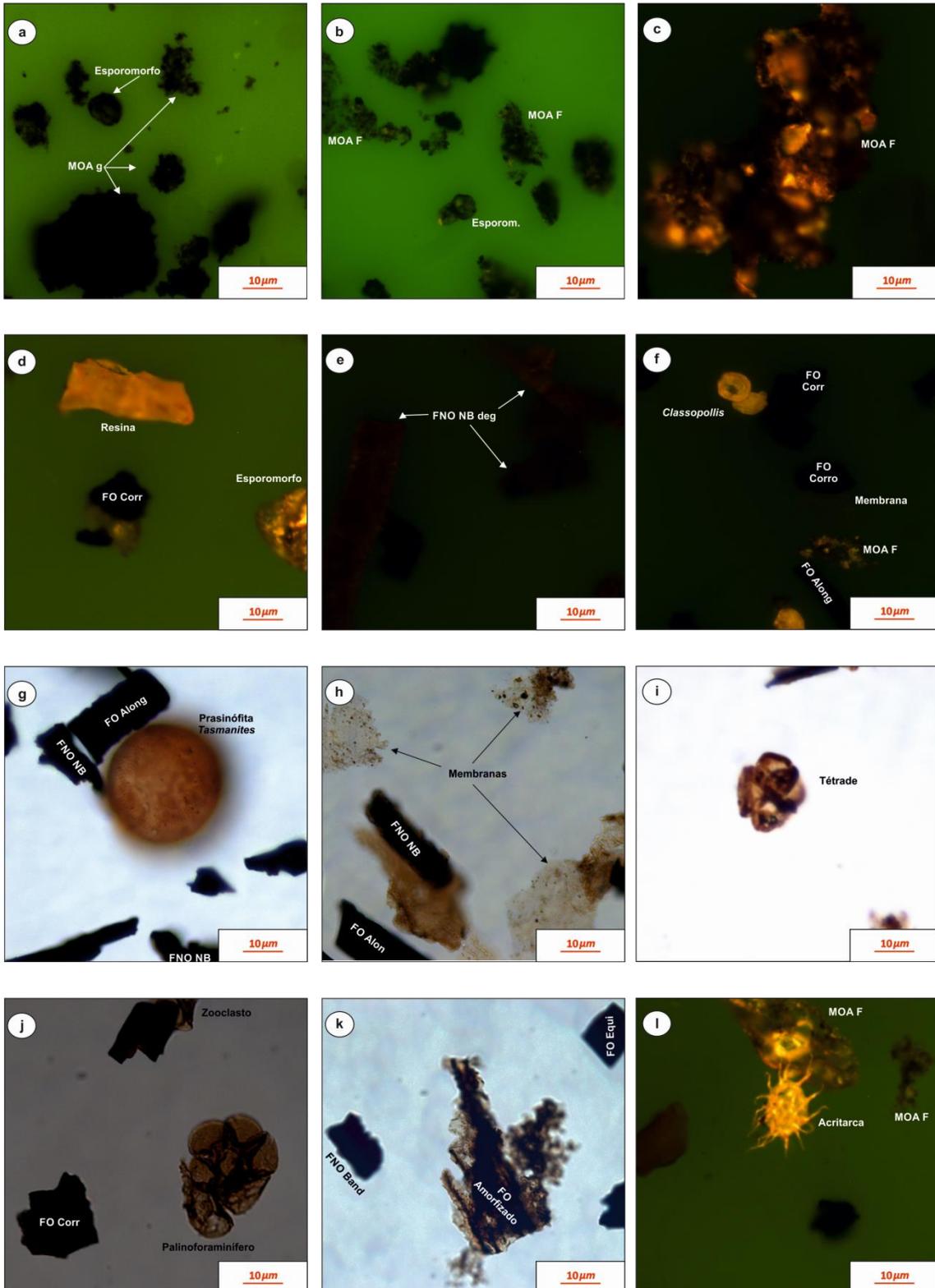
Estampa 1



Estampa 2 (Bacia das Astúrias)

- a. Associação de um esporomorfo e MOA em grumos densos heterogénia não fluorescente. Luz azul incidente, aumento de 20x, amostra R1.
- b. Associação de MOA heterogénia fluorescente, um esporomorfo. Luz azul incidente, aumento de 20x, amostra R2.
- c. MOA heterogénia fluorescente. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra R3.
- d. Associação de uma resina, fitoclastos opacos corroídos e um esporomorfo. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra R4.
- e. Associação de fitoclastos não-opacos não bioestruturados degradado com fluorescência. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra Rv2.
- f. Associação de um grão individual de esporomorfos da família *Classopollis*, fitoclastos opacos corroídos e alongados, MOA heterogénia fluorescente e uma membrana. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra R12.
- g. Associação de uma alga Prasinófito do género *Tasmanites*, fitoclasto opaco alongado e fitoclastos não-opacos não bioestruturados. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R8.
- h. Associação de membranas, fitoclasto opaco alongado e fitoclastos não-opacos não bioestruturados. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R13.
- i. Tétrade de esporomorfos. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R9
- j. Associação de um palinoforaminífero, fitoclasto opaco corroído e um zooclasto. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R12.
- k. Associação de fitoclasto não-opaco bioestruturado bandado degradado, fitoclasto opaco equidimensional e fitoclasto amorfizado. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R14.
- l. Associação de fitoclasto não-opaco não bioestruturado, fitoclasto opaco corroído, um acritarca e MOA heterogénia fluorescente. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra R7.

Estampa 2



Estampa 3

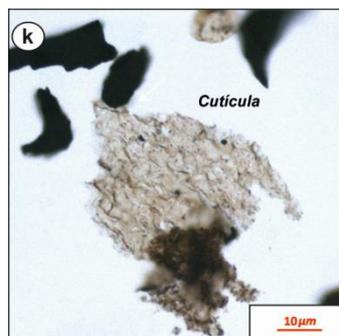
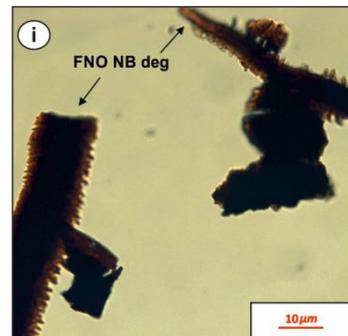
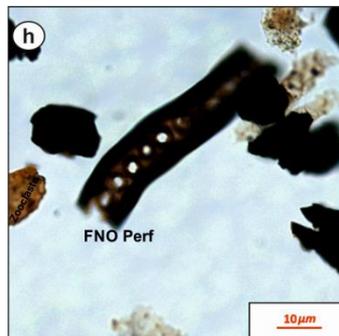
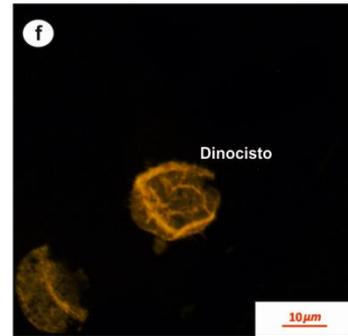
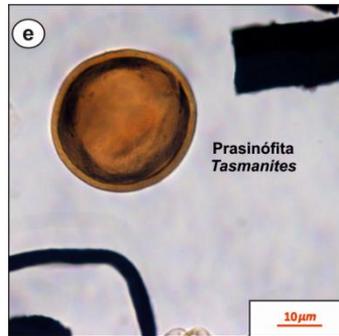
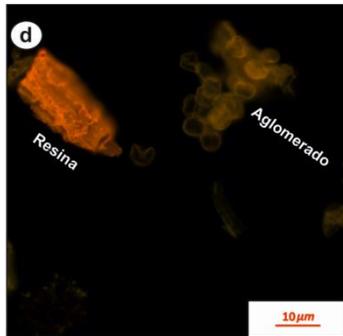
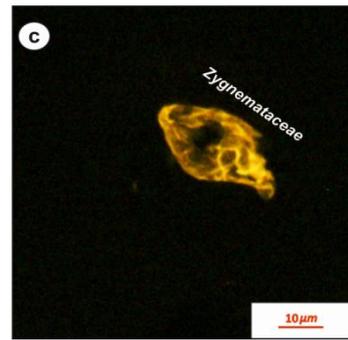
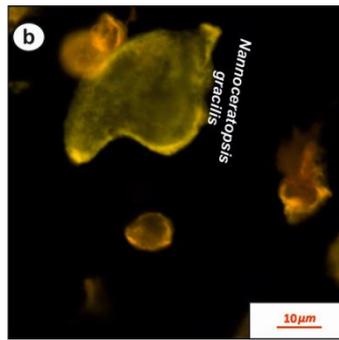
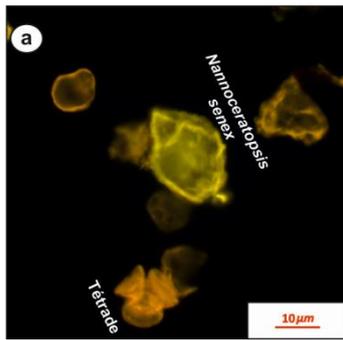
Bacia Lusitânica

- a. Associação de esporomorfos, uma tétrade de esporomorfos e um dinocisto (*Nannoceratopsis senex*). Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A2.
- b. Associação de esporomorfos e dinocistos (*Nannoceratopsis gracilis*). Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A8.
- c. Zigósporo de algas verdes (*Zygnemataceae*). Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A7.
- d. Associação de um aglomerado de esporomorfos e uma resina com fluorescência intensa. Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra A10.
- e. Associação de uma alga Prasinófito do género *Tasmanites* e fitoclastos opacos. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra A11.
- f. Dinocisto. Luz azul incidente, aumento 40x, amostra A1.

Bacia das Astúrias

- g. Dinocisto. Luz branca transmitida, aumento de 100x, amostra R6.
- h. Associação de um fitoclasto não-opaco bioestruturado perfurado não degradado, fitoclastos opacos, um zooclasto e membrana. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R3.
- i. Associação de fitoclastos não-opacos não bioestruturados degradados, fitoclastos não-opaco não bioestruturado e um fitoclasto não-opaco bioestruturado bandado. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra Rv2.
- j. Zigósporo de algas verdes (*Zygnemataceae*). Luz azul incidente, aumento de 40x, amostra R11.
- k. Associação de fitoclastos opacos e uma cutícula em amorfização. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R13.
- l. Associação de MOA heterogénia fluorescente e um zooclasto. Luz branca transmitida, aumento de 40x, amostra R9.

Estampa 3





Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologias
Departamento de Ciências da Terra

Anexo II. Biomarcadores

(Fragmentogramas de massas)



Mestrado em Geociências – Área de especialização em Geologia do Petróleo
Junho, 2015

Fragmentogramas de massas m/z 85 (*n*-alcanos):

Pico	Composto	Fórmula molecular
<i>n</i> -C15	pentadecano	C15H32
<i>n</i> -C16	hexadecano	C16H34
<i>n</i> -C17	heptadecano	C17H36
Pr	2,6,10,14 – tetrametilpentadecano	C19H40
<i>n</i> -C18	octadecano	C18H38
Fi	2,6,10,14 – tetrametilhexadecano	C19H42
<i>n</i> -C19	nonadecano	C19H40
<i>n</i> -C20	eicossano	C20H42
<i>n</i> -C21	heneicosano	C21H44
<i>n</i> -C22	docosano	C22H46
<i>n</i> -C23	tricosano	C23H48
<i>n</i> -C24	tetracosano	C24H50
<i>n</i> -C25	pentacosano	C25H52
<i>n</i> -C26	hexacosano	C26H54
<i>n</i> -C27	heptacosano	C27H56
<i>n</i> -C28	octacosano	C28H58
<i>n</i> -C29	nonacosano	C29H60
<i>n</i> -C30	triacontano	C30H62
<i>n</i> -C31	hentriacontano	C31H64
<i>n</i> -C32	dotriacontano	C32H66
<i>n</i> -C33	tritriacontano	C33H68
<i>n</i> -C34	tetratriacontano	C34H70
<i>n</i> -C35	pentatriacontano	C35H72

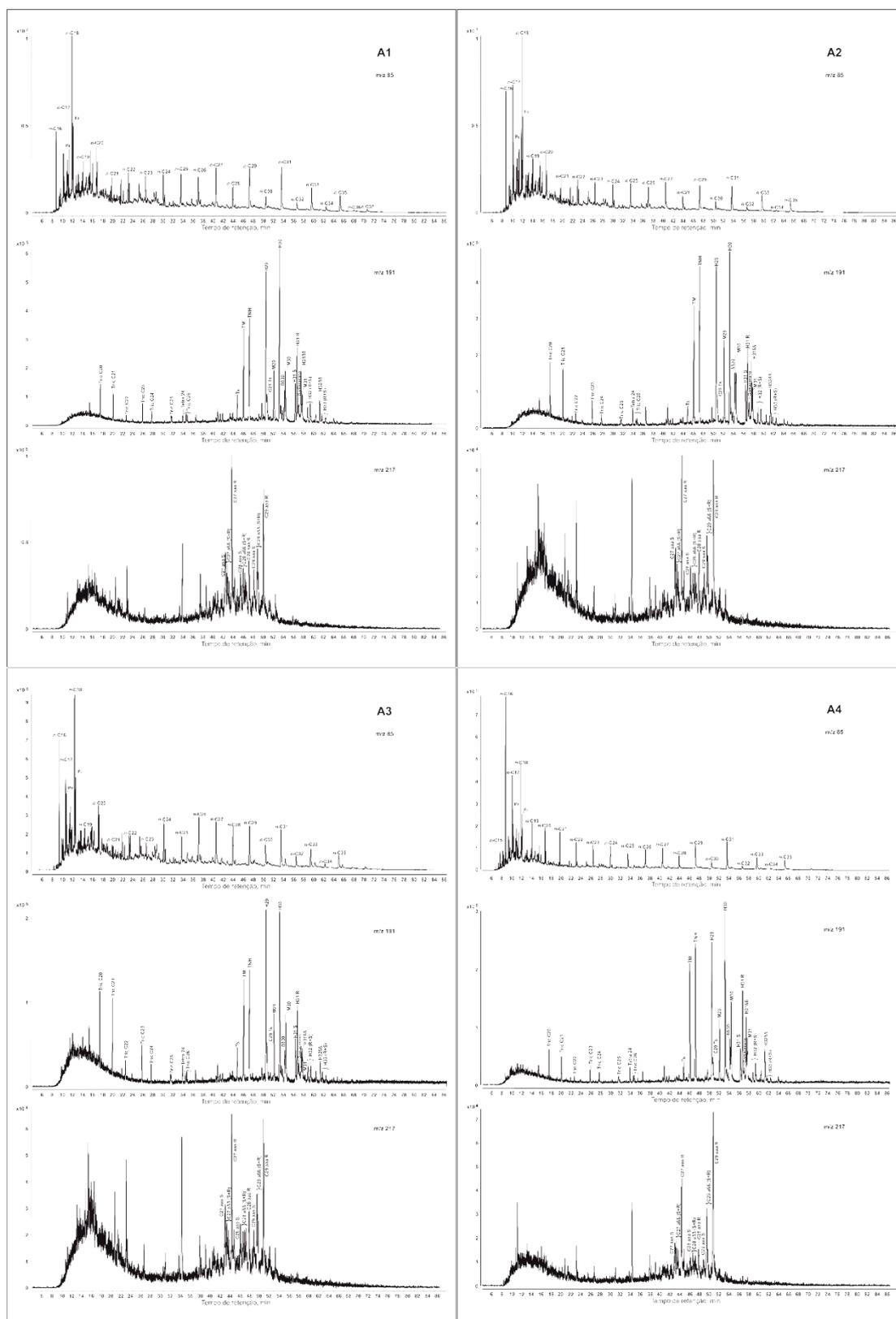
Fragmentogramas de massas m/z 191 (terpanos):

Pico	Composto	Fórmula molecular
Tric C20	Terpano tricíclico em C20	C20H36
Tric C 21	Terpano tricíclico em C21	C21H38
Tric C 22	Terpano tricíclico em C22	C22H40
Tric C23	Terpano tricíclico em C23	C23H42
Tric C24	Terpano tricíclico em C24	C24H44
Tetra 24	Terpano tetracíclico em C24	C24H42
Ts	18 α (H)-22,29,30- trisnorneohopano	C27H46
TM	17 α (H)-22,29,30- trisnorhopano	C27H46
TNH	17 β (H)-22,29,30- trisnorhopano	C27H46
H 29	17 α , 21 β (H) – 30- norhopano	C29H50
C 29TS	17 α , 21 β (H) – 30- norhopano	C29H50
M 29	17 β , 21 α (H) – 30- normoretano	C29H50
H 30	17 α , 21 β (H) – 30- hopano	C30H52
$\beta\beta$ 30	17 β , 21 β – hopano	C30H52
M 30	17 β , 21 α (H) – hopano (moretano)	C30H52
H 31 (S ou R)	17 α , 21 β (H) – homohopano (22S -22R)	C31H54
Gamacerano	Gamacerano	C30H52
H 31 $\beta\beta$	17 β (H), 21 β (H) - homohopano	C31H54
M 31	17 β , 21 α (H) – homohopano (moretano)	C31H54
H 32 (S ou R)	17 α , 21 β (H) – bishomohopano (22S -22R)	C32H56
H $\beta\beta$ 32	17 β (H), 21 β (H) - homohopano	C32H56
H 33 (S ou R)	17 α , 21 β (H) – trishomohopano (22S -22R)	C33H58

Fragmentogramas de massas m/z 217 (esteranos):

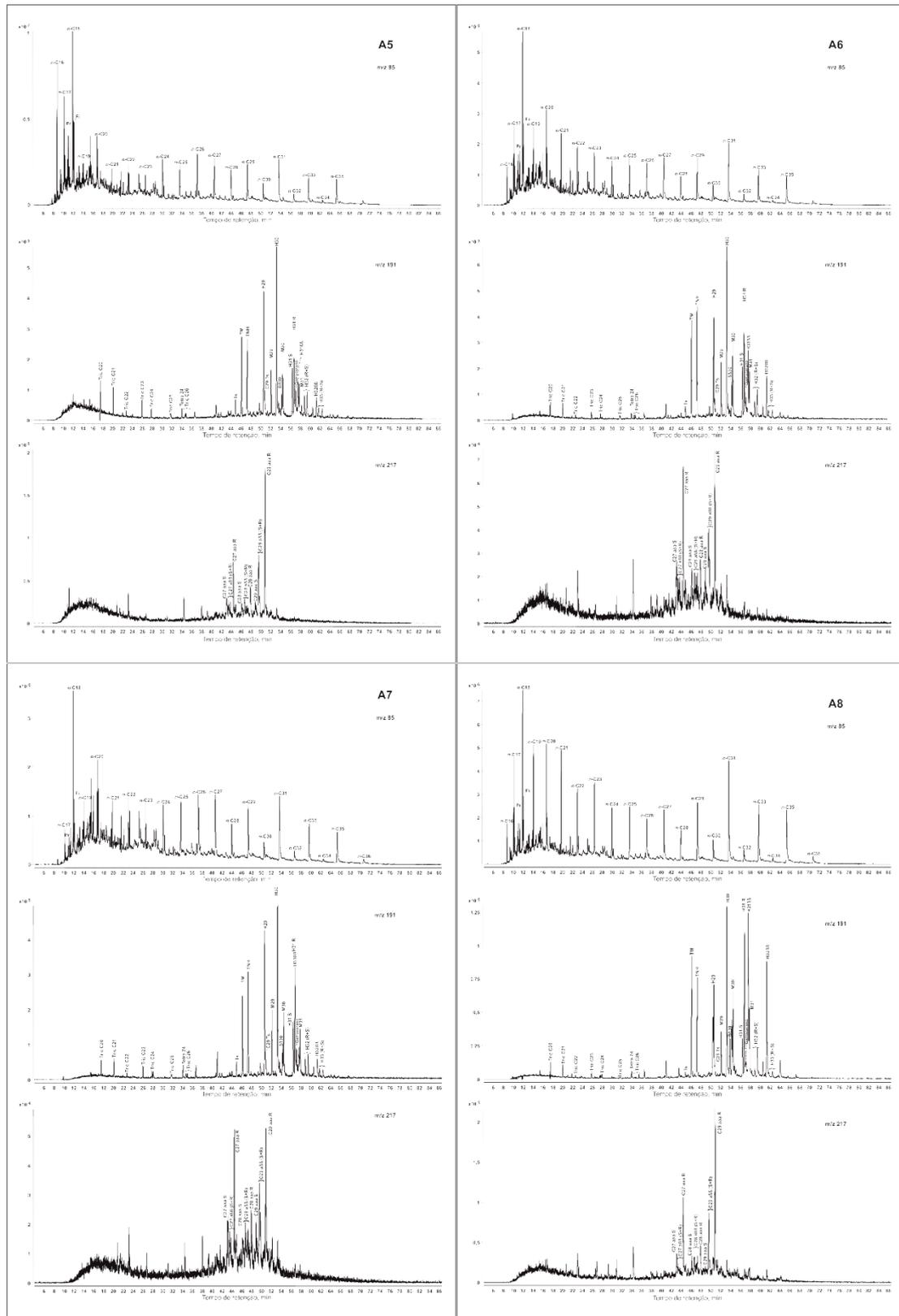
Pico	Composto	Fórmula molecular
C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – colestano (20S)	C27H48
C27 $\alpha\beta\beta$ (S)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – colestano (20S)	C27H48
C27 $\alpha\beta\beta$ (R)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – colestano (20R)	C27H48
C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – colestano (20R)	C27H48
C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – metil colestano (20S)	C28H50
C28 $\alpha\beta\beta$ (S)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – metil colestano (20S)	C28H50
C28 $\alpha\beta\beta$ (R)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – metil colestano (20R)	C28H50
C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – metil colestano (20R)	C28H50
C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – etil colestano (20S)	C29H52
C29 $\alpha\beta\beta$ (S)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – etil colestano (20S)	C29H52
C29 $\alpha\beta\beta$ (R)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) – etil colestano (20R)	C29H52
C29 $\alpha\alpha\alpha$ R	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – etil colestano (20R)	C29H52

Anexo II.1 Fragmentogramas de Massas (Bacia Lusitânica)



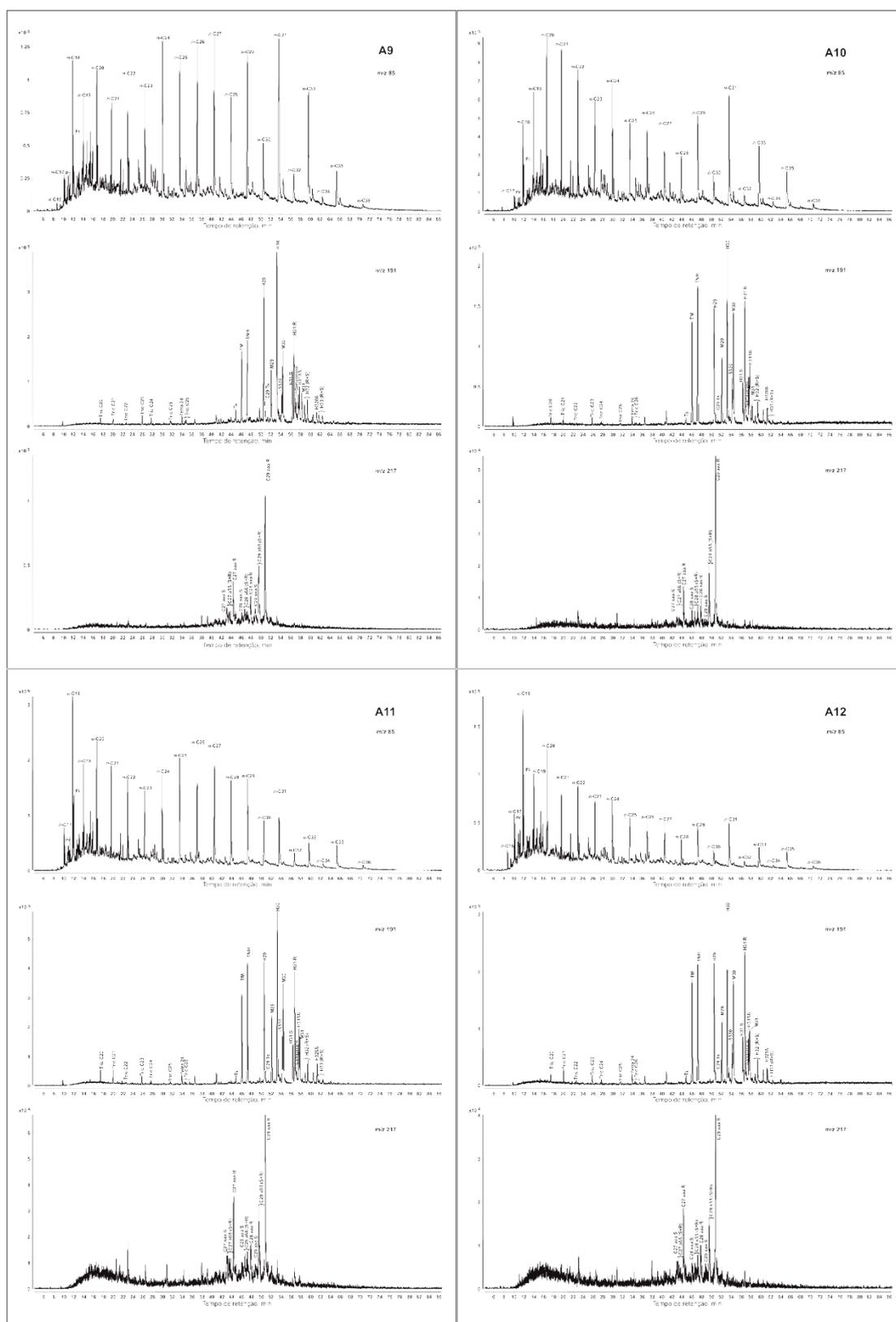
Fragmentogramas de massas m/z 85, 191 e 217 das amostras A1 a A4. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)



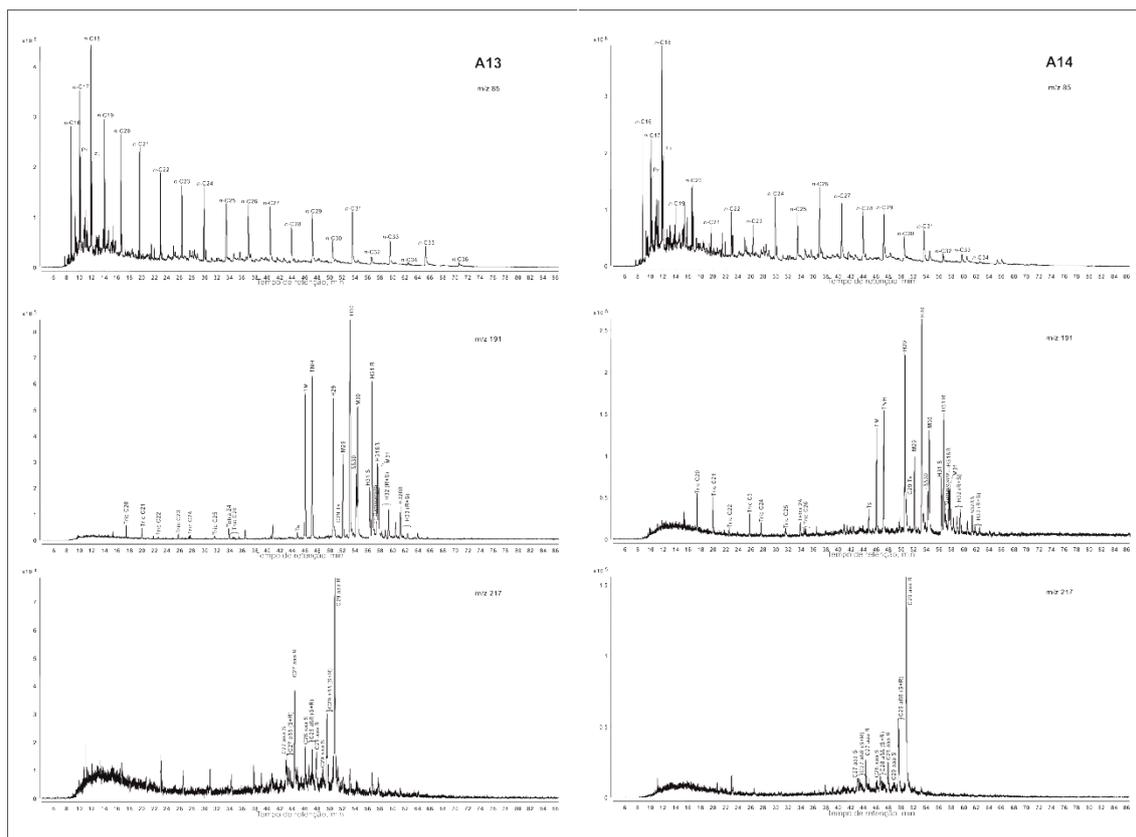
Fragmentogramas de massas m/z 85, 191 e 217 das amostras A5 a A8. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)



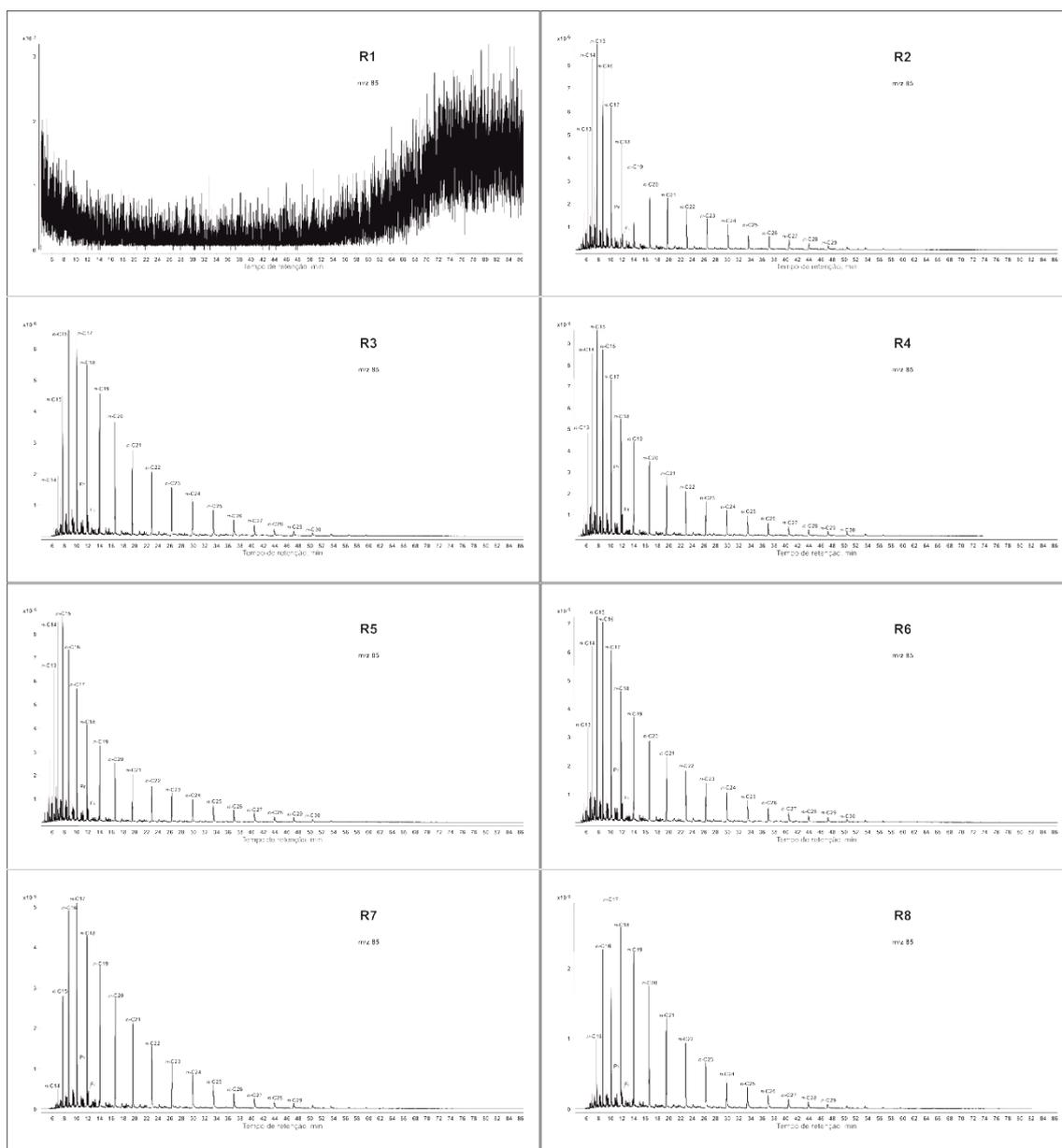
Fragmentogramas de massas m/z 85, 191 e 217 das amostras A9 a A12. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)



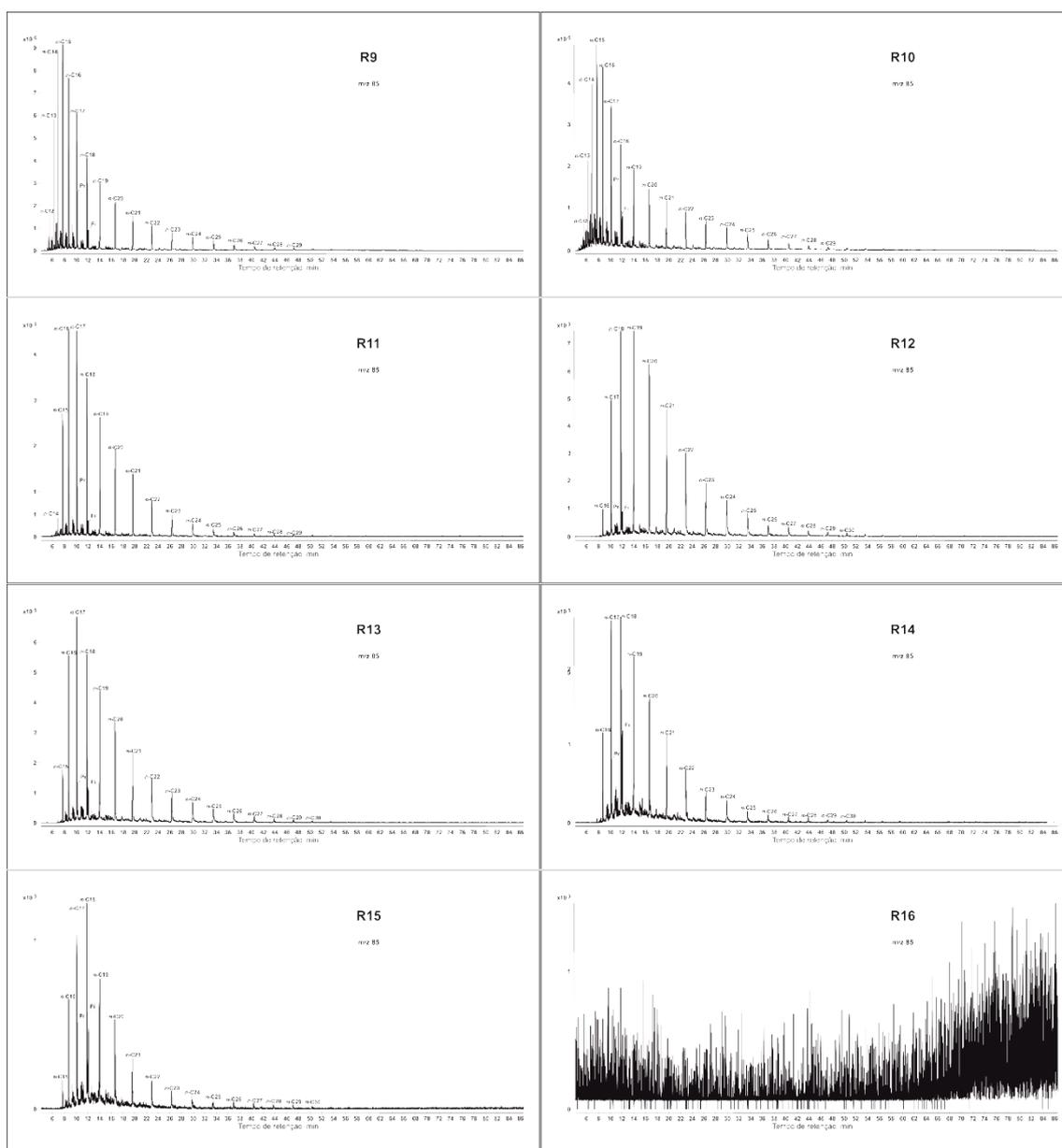
Fragmentogramas de massas m/z 85, 191 e 217 das amostras A13 a A14. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.

Anexo II.2 Fragmentogramas de Massas (Bacia das Astúrias)



Fragmentogramas de massas m/z 85 das amostras R1 a R8. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.

Estudo Organofaciológico e Biomarcadores do Evento Oceânico Anóxico do Toarciano inferior nas Bacias Lusitânica e Astúrias (Península Ibérica)



Fragmentogramas de massas m/z 85 das amostras R9 a R16. O eixo vertical refere-se à abundância dos compostos e o eixo horizontal refere-se ao tempo de retenção.