



uff Universidade
Federal
Fluminense



Dinâmica dos Oceanos e da Terra
Programa de Pós-Graduação - Universidade Federal Fluminense

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA**

DEISE DOS SANTOS TRINDADE RIBEIRO

**Estudo de razões de compostos químicos para análises
paleoambientais na Formação Codó, com base em amostras de
calha de poços do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.**

Niterói,
2019

DEISE DOS SANTOS TRINDADE RIBEIRO

Estudo de razões de compostos químicos para análises paleoambientais na Formação Codó, com base em amostras de calha de poços do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra - DOT, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador:
PROF. DR. ANTÔNIO FERNANDO MENEZES FREIRE

Niterói,
2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

R484e Ribeiro, Deise dos Santos Trindade
Estudo de razões de compostos químicos para análises paleoambientais na Formação Codó, com base em amostras de calha de poços do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba. / Deise dos Santos Trindade Ribeiro ; PROF. DR. ANTÔNIO FERNANDO M. FREIRE, orientador. Niterói, 2019.
92 p. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGDOT.2019.m.08666479701>

1. Formação Codó. 2. Bacia do Parnaíba. 3. Químioestratigrafia. 4. Proxies geoquímicos. 5. Produção intelectual. I. FREIRE, PROF. DR. ANTÔNIO FERNANDO M., orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. III. Título.

CDD -

DEISE DOS SANTOS TRINDADE RIBEIRO

Estudo de razões de compostos químicos para análises paleoambientais na Formação Codó, com base em amostras de calha de poços do Parque dos Gaviões, Bacia do Parnaíba.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra - DOT, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em 13 de novembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antônio Fernando Menezes Freire - Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Cleverson Guizan Silva
Universidade Federal Fluminense

Dr. José Mauro Ferreira Coelho
Empresa de Pesquisa Energética - EPE

Niterói,
2019

Ao meu amado filho Marcello Francesco.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar aqui os meus agradecimentos a todas as pessoas e instituições que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização desta pesquisa.

Primeiramente a Deus, por me dar força interior para superar os momentos difíceis da vida, por toda a proteção e por suprir todas as minhas necessidades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Fernando Menezes Freire pela aceitação de me orientar neste mestrado, por toda disponibilidade, apoio, paciência e pelo compartilhamento de conhecimento.

Ao Programa DOT/UFF, aos Docentes e funcionários, e à Universidade Federal Fluminense (UFF) pela oferecidos para o desenvolvimento do meu mestrado.

À Empresa de Pesquisa Energética (EPE) por permitir a realização deste trabalho, a todos os colegas de trabalho e superiores, mais especificamente, agradeço à Diretoria de Estudos do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (DPG), ao Gabinete da DPG, além de toda a querida equipe da DPG e em especial ao time do E&P.

À minha mãe Cecília Norma, meu exemplo de força, garra e dedicação, meu infinito agradecimento por todas as orações, incentivo ao estudo e ao trabalho, por me fazer sempre acreditar em mim mesma e por todo imenso carinho, amor e confiança na minha capacidade desde sempre.

Ao meu filho Marcello Francesco, por me ensinar sobre o mais profundo conceito de amor puro e incondicional.

Ao Leonardo Chianello por todo incentivo, apoio, carinho e companheirismo, e principalmente por estar comigo nos momentos de estresse nessa trajetória.

À minha família, minha irmã Denise, aos meus amigos, amigas e comadres pelo carinho e compreensão em minhas ausências.

Aos colegas conquistados durante o meu trajeto no curso de Mestrado, muito obrigada pelos ensinamentos, companhia e apoio.

Em memória do meu querido e saudoso pai José Carlos.

RESUMO

O registro paleodeposicional da Formação Codó, na Bacia do Parnaíba, marca o início da separação dos continentes Africano e Sul-americano, durante a passagem entre os estágios Aptiano e Albiano. A compreensão sobre este importante evento geológico mundial tem aumentado muito nas últimas décadas, porém ainda são poucos os trabalhos que utilizem dados de *proxies* relacionados às mudanças climáticas nesse período, nessa Bacia. Diante disso, esta Dissertação de Mestrado avaliou 62 amostras da Formação Codó, na Área do Parque dos Gaviões, na Bacia do Parnaíba, com o objetivo de inferir a origem dos sedimentos com base em estudos quimiostratigráficos. Para isso foram analisados diversos elementos químicos através de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* – EDXRF) e, posteriormente, selecionados *proxies* indicadores de contribuição terrestre ou marinha para entender o cenário paleodeposicional da área estudada. A obtenção de perfis geoquímicos, usando técnicas de fluorescência de raios X, tornou-se um procedimento padrão em muitos estudos sedimentares. Os conjuntos de dados resultantes não são apenas ferramentas importantes para reconstruções paleoambientais, mas também para correlações estratigráficas. Os *proxies* definidos para este trabalho foram Fe/Ca, Ti/Ca, Mg/Ca, Rb/Sr, Sr/Ca, indicadores de aporte terrígenos, e S/Cl, indicador de sedimentação marinha. De forma geral, os resultados obtidos sugerem que durante a passagem Aptiano-Albiano, a região estudada recebeu tanto aporte de sedimentos terrígenos quanto de sedimentos marinhos, mas em períodos distintos e recorrentes. Os *proxies* geoquímicos selecionados para este estudo foram também relacionados com as principais características geoquímicas individuais elementares e também com os principais eventos geológicos locais e globais. Esta Dissertação representa uma das primeiras abordagens quimioestratigráficas que revelam o registro nos sedimentos na Formação Codó, indicando boas perspectivas para estudos estratigráficos e paleodeposicionais.

Palavras-chave: Formação Codó, Bacia do Parnaíba, Quimioestratigrafia, *Proxies* geoquímicos, Razões de Elementos Químicos, Estudos Paleodeposicionais.

ABSTRACT

The paleo-depositional record of the Codó Formation, in the Parnaíba Basin, marks the beginning of the separation of the African and South American continents during the passage between the Aptian and Albian stages. Understanding of this important global geological event has increased greatly in recent decades, but there are still few studies that use data from proxies related to climate change in this period, in this Basin. Therefore, this Dissertation evaluated 62 samples from the Codó Formation, in the Parque dos Gaviões Area, in the Parnaíba Basin, with the objective of inferring the origin of the sediments based on chemostratigraphic studies. For this, several chemical elements were analyzed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) and, subsequently, selected terrestrial or marine contribution proxies to understand the paleo-depositional scenario of the studied area. Obtaining geochemical profiles using X-ray fluorescence techniques has become a standard procedure in many sedimentary studies. The resulting datasets are not only important tools for paleoenvironmental reconstructions, but also for stratigraphic correlations. The proxies defined for this work were Fe/Ca, Ti/Ca, Mg/Ca, Rb/Sr, Sr/Ca, terrestrial input indicators, and S/Cl, marine sedimentation indicator. In general, the results suggest that during the Aptian-Albian passage, the studied region received both terrestrial and marine sediments, but in distinct and recurrent periods. The geochemical proxies selected for this study were also related to the main individual elementary geochemical characteristics as well as the major local and global geological events. This Dissertation represents one of the first chemostratigraphic approaches that reveal the record in sediments in the Codó Formation, indicating good perspectives for stratigraphic and paleodepositional studies.

Word-key: Codó Formation, Parnaíba Basin, chemostratigraphy, geochemical proxies, chemical element ratios, paleodepositional studies.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Mapa Geológico – Bacia do Parnaíba. (ARAUJO, 2015) | 12 |
| Figura 2- Histórico Exploratório na Bacia do Parnaíba. (FERREIRA, 2017) | 14 |
| Figura 3- Campos de produção de Gás Natural na Bacia do Parnaíba. (FERREIRA, 2017)..... | 14 |
| Figura 4 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (ARAUJO, 2017). | 17 |
| Figura 5 - Dinâmica do intemperismo das rochas crustais nos processos exógenos (SOUSA, 2017). | 24 |
| Figura 6 - Localização Geográfica dos poços analisados (elaboração própria). | 36 |
| Figura 7 - Amostras na caixa original (elaboração própria). | 37 |
| Figura 8 - Caixas de amostras do poço 1-OGX-93-MA (elaboração própria). | 37 |
| Figura 9 - Separação de amostras (elaboração própria). | 38 |
| Figura 10 - Amostras após lavagem (elaboração própria)..... | 38 |
| Figura 11 - Exemplo de análise das rochas das amostras na lupa binocular (Fonte própria). | 39 |
| Figura 12 - Amostras na embalagem plástica (Fonte própria)..... | 40 |
| Figura 13 - Amostras no Liofilizador (Fonte própria). | 40 |
| Figura 14 - Geometria de excitação-deteção da EDXRF (MASSONI, 2009). | 42 |
| Figura 15 - EDXRF - Epsilon 1 – Panalytical (MALVERN PANALYTICAL, 2019)..... | 44 |
| Figura 16 - Porta amostras do equipamento Epsilon 1 - Panalytical (MALVERN PANALYTICAL, 2019). | 44 |
| Figura 17 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca. | 51 |
| Figura 18 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca..... | 52 |
| Figura 19 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Rb/Sr e S/Cl. | 53 |
| Figura 20 - Gráficos das principais razões i analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca..... | 54 |
| Figura 21 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca. | 55 |
| Figura 22 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Rb/Sr e S/Cl. | 56 |
| Figura 23 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca. | 57 |
| Figura 24 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca..... | 58 |
| Figura 25 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Rb/Sr e S/Cl. | 59 |
| Figura 26 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca..... | 60 |
| Figura 27 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca. | 61 |
| Figura 28 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Rb/Sr e S/C. | 62 |
| Figura 29 - Correlação entre Fe/Ca e Ti/Ca para as amostras analisadas..... | 64 |
| Figura 30 - Correlação entre Mg/Ca e Sr/Ca para as amostras analisadas. | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 - Correlação entre Sr/Ca e Ti/Ca para as amostras analisadas. | 68 |
| Figura 32 – Comportamento de crescimento e decréscimo de razões elementares nos poços OGX-110, OGX-49 e OGX-101. (elaboração própria) | 78 |
| Figura 33- Correlação de unidades quimioestratigráficas entre os poços OGX-110, OGX-49 e OGX-101. Notar que as unidades 1 e 2 estão presentes apenas no poço OGX-101, enquanto as unidades 6 a 11 estão presentes apenas no poço OGX-110. | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Classificação de proxies e seus elementos químicos. | 34 |
| Tabela 2- Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-110-MA | 46 |
| Tabela 3 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-93-MA | 47 |
| Tabela 4 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-101-MA | 48 |
| Tabela 5 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-49-MA | 49 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|---------------------------------|---|
| Ag | Prata |
| Al | Alumínio |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| As | Arsênio |
| Ba | Bário |
| BCMB | Bacia da Margem Continental Brasileira |
| Br | Bromo |
| C ₂ H ₆ S | Dimetil Sulfeto |
| Ca | Cálcio |
| CaCO ₃ | Carbonato de Cálcio |
| Cd | Cádmio |
| CENPES | Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello |
| Cl | Cloro |
| CNP | Conselho Nacional do Petróleo |
| Co | Cobalto |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| Cr | Cromo |
| Cu | Cobre |
| DOT | Dinâmica dos Oceanos e da Terra |
| EDXRF | Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>) |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| E-O | Leste-Oeste |
| Fe | Ferro |
| Ga | Gálio |
| GLP | Gás Liquefeito de Petróleo |
| H | Hidrogênio |
| H ₂ O | Água |
| K | Potássio |
| Km | Quilômetro |
| m ³ | Metro cúbico |
| MA | Maranhão |
| Mg | Magnésio |
| Mn | Manganês |
| Mo | Molibdênio |
| N | Nitrogênio |
| Na | Sódio |
| Nb | Nióbio |
| Nd | Neodímio |
| Ni | Níquel |
| NO-SE | Noroeste-Sudeste |
| P | Fósforo |
| Pb | Chumbo |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| PGN | Parnaíba Gás Natural |
| Rb | Rubídio |

| | |
|------------------|--|
| Re | Rênio |
| S | Enxofre |
| Sc | Escândio |
| SIN | Sistema Interligado Nacional |
| Si | Silício |
| SiO ₂ | Dióxido de silício |
| Sn | Estanho |
| SO-NE | Sudoeste-Nordeste |
| Sr | Estrôncio |
| Ti | Titânio |
| U | Urânio |
| UFF | Universidade Federal Fluminense |
| UPGN | Unidade de Processamento de Gás Natural |
| UTE | Usinas Termelétricas (UTE) |
| V | Vanádio |
| VGIP | Volume estimado de gas-in place |
| WDXRF | Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>) |
| Y | Ítrio |
| Yb | Ítérbio |
| Zn | Zinco |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 Apresentação e Objetivos | 11 |
| 2. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL - BACIA DO PARNAÍBA E A FORMAÇÃO CODÓ | 12 |
| 2.1 Histórico Exploratório da Bacia do Parnaíba | 12 |
| 2.2 Infraestrutura logística | 15 |
| 2.3 Contexto Geológico | 16 |
| 2.4 Caracterização da Formação Codó | 20 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 22 |
| 3.1 Histórico da Prospecção Geoquímica no Brasil | 22 |
| 3.2 Fundamentos de Geoquímica e Composição das Rochas | 22 |
| 3.3 Processos Exógenos: Intemperismo e Erosão | 23 |
| 3.4 <i>Proxies</i> geoquímicos em estudos paleoambientais | 28 |
| 3.4.1 <i>Proxies</i> de condições redox | 29 |
| 3.4.2 <i>Proxies</i> de aporte terrígeno | 31 |
| 3.4.3 <i>Proxies</i> de produtividade marinha | 32 |
| 3.4.4 <i>Proxy</i> de sedimentos marinhos | 34 |
| 3.4.5 <i>Proxies</i> de salinidade | 34 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 4.1 Preparo de amostras para análises | 35 |
| 4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF) | 41 |
| 5. RESULTADOS | 45 |
| 5.1 Análise Química Semi-quantitativa através de EDXRF | 45 |
| 5.2 Tratamento dos Dados | 50 |
| 5.2.1 Principais Razões utilizadas na determinação dos Parâmetros Geoquímicos | 50 |
| 5.2.2 Listagem das Principais correlações entre Razões selecionadas. | 63 |
| 6. DISCUSSÕES | 69 |
| 6.1 Interpretação das Razões e de seus elementos químicos relacionados. | 69 |
| 7. CONCLUSÃO | 81 |
| 8. BIBLIOGRAFIA | 83 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação e Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo principal identificar e interpretar razões de elementos químicos mais relevantes para análises paleoambientais e paleodeposicionais realizadas em rochas sedimentares da Formação Codó, na Bacia do Parnaíba, em quatro poços localizados na área gaseífera denominada como Parque dos Gaviões, no Estado do Maranhão, Bacia do Parnaíba. Visa também aplicar conceitos de geoquímica com uso de *proxies* de elementos principais na análise de dados da formação, utilizando-se para isso, informações dos poços e de análises de amostras de calha dos poços pioneiros investigados, através de equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* - EDXRF).

Além disso, a análise desses *proxies* possibilita inferências sobre a evolução geológica da Bacia do Parnaíba, dentro da área estudada, visando identificar variações de aportes continentais, dentro da Formação Codó.

Como objetivo secundário, pretende-se compreender o cenário deposicional da Formação Codó nesta Bacia, um importante registro de grandes mudanças climáticas e ambientais impactadas pelo início da abertura do Oceano Atlântico Equatorial.

Este trabalho, embasado pela integração dos dados obtidos com o que já existe disponível na literatura, visa contribuir com o conhecimento sobre os processos geológicos da Bacia do Parnaíba.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL - BACIA DO PARNAÍBA E A FORMAÇÃO CODÓ

Este item apresenta o levantamento bibliográfico sobre as principais características geológicas da Bacia do Parnaíba, tais como sua evolução e estratigrafia, com foco na Formação Codó.

A Bacia do Parnaíba está localizada na região nordeste ocidental do território brasileiro, ocupando uma área sedimentar de aproximadamente 670 mil km². Está distribuída pelos estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará (Figura 1) (ANP,2017).

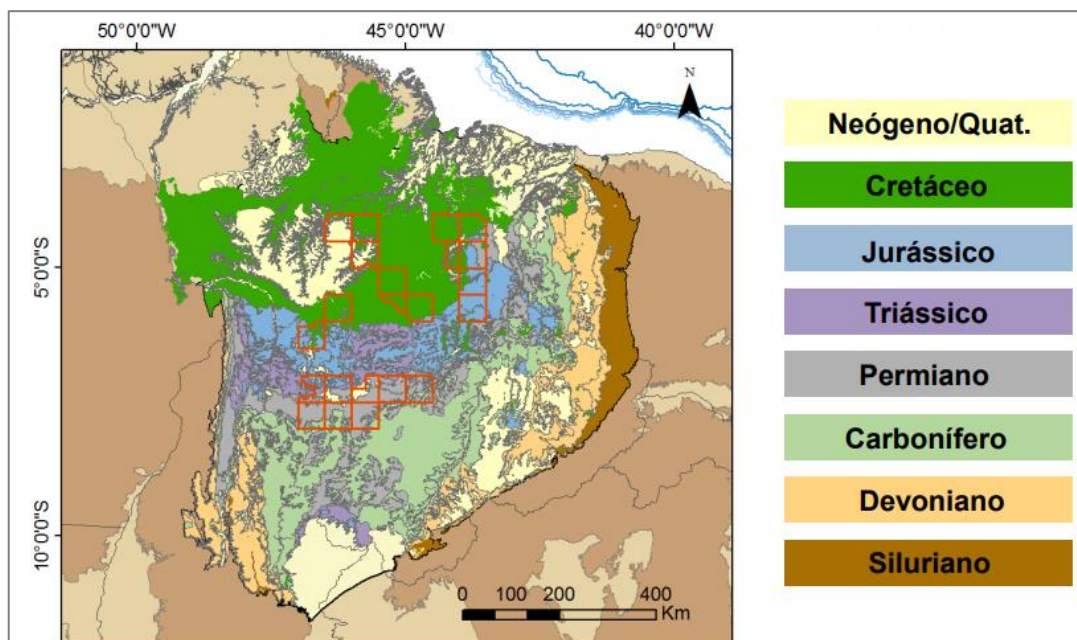


Figura 1 - Mapa Geológico – Bacia do Parnaíba. (ARAUJO, 2015)

2.1 Histórico Exploratório da Bacia do Parnaíba

O histórico exploratório da Bacia do Parnaíba pode ser dividido pelos seguintes acontecimentos principais, ilustrados nas Figuras 2 e 3:

- a) as pesquisas geológicas na bacia começaram em 1909 pelo Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil;
- b) explorações foram iniciadas em 1950, com trabalhos realizados pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que resultaram em levantamentos geológicos de superfície e na perfuração de dois poços no Estado do Maranhão;
- c) o primeiro poço pioneiro ocorreu em 1951;
- d) no período de 1955 a 1966, foram realizados os principais levantamentos geológicos de superfície na bacia, com trabalhos de mapeamento geológico, interpretação fotogeológica, gravimetria, levantamentos sísmicos localizados e a perfuração de 25 poços exploratórios. Durante este esforço, detectaram-se indícios de óleo e gás;
- e) a partir de 1975, os trabalhos foram retomados através de novas campanhas sísmicas. No início da década de 80, a ESSO e a Anschutz iniciaram uma campanha exploratória na porção central-noroeste da bacia, que teve a sísmica de reflexão como principal ferramenta. Como resultado, foram perfurados sete poços exploratórios; (ARAUJO, 2017)
- f) a primeira descoberta comercial ocorreu em 2010, tendo a empresa OGX descoberto o campo de Gavião Azul;
- g) a profundidade máxima perfurada é de 3.450m;
- h) em 2007 foi contratada a aquisição de sísmica 2D e, em 2008, foi concluído um levantamento de dados geoquímicos; (FERREIRA, 2017)
- i) possui 28 blocos na fase de exploração, 3 campos na etapa de desenvolvimento da fase de produção e 5 campos na etapa de produção da fase de produção (em 31/12/2018, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP); (ANP, 2019)
- j) a Bacia do Parnaíba é a segunda maior produtora terrestre de gás natural no Brasil e responde por aproximadamente 10% da produção nacional. A produção do gás advém dos campos de Gavião Real, Gavião Branco, Gavião Vermelho, Gavião Caboclo e Gavião Azul, que

frequentemente figuram entre os maiores produtores do país, operados, atualmente, pela empresa Eneva (FERREIRA, 2017).

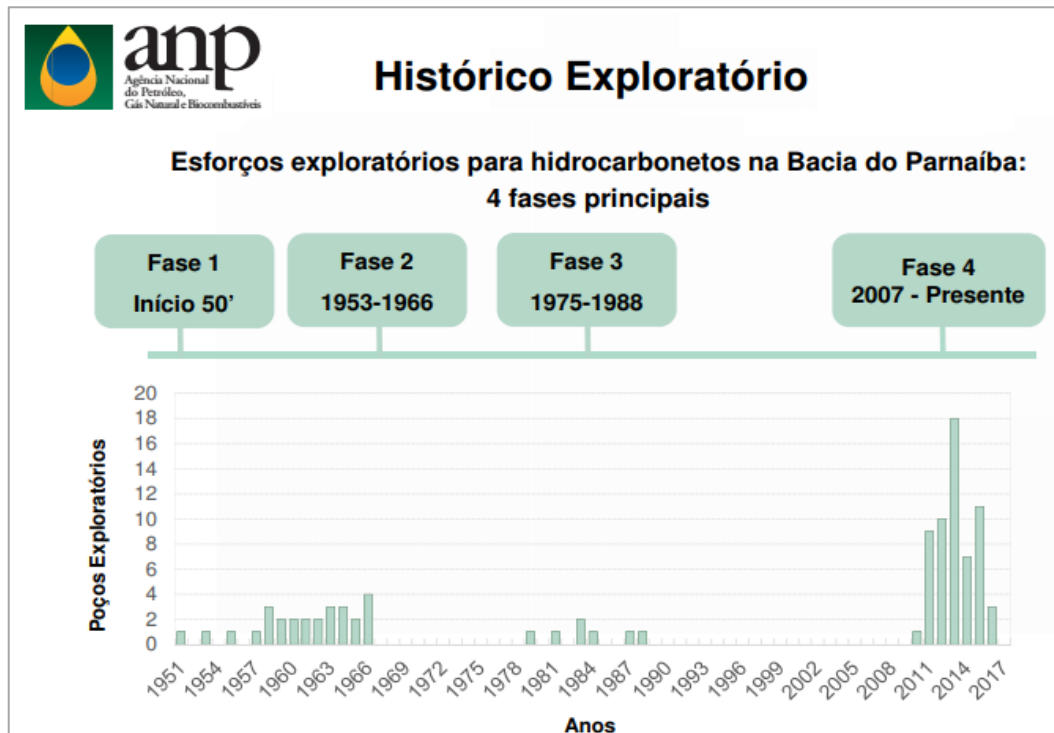


Figura 2- Histórico Exploratório na Bacia do Parnaíba. (FERREIRA, 2017)

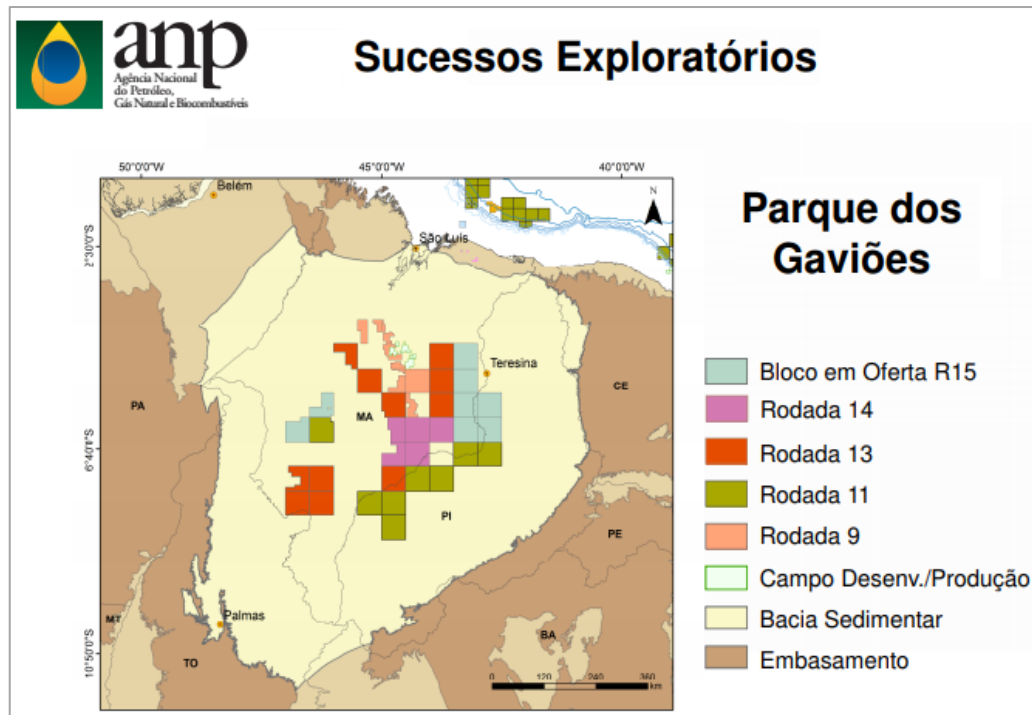


Figura 3- Campos de produção de Gás Natural na Bacia do Parnaíba. (FERREIRA, 2017).

Em setembro/2018, a Eneva (empresa brasileira do setor de energia, com negócios complementares em geração, exploração e produção de hidrocarbonetos) apresentou à ANP, através de sua subsidiária Parnaíba Gás Natural - PGN, a Declaração de Comercialidade da acumulação Morada Nova, descoberta no Bloco PN-T-49 (ENEVA, 2018).

Foi solicitado à ANP que a acumulação Morada Nova receba a denominação de Campo de Gavião Tesoura. O Gavião Tesoura é o oitavo campo a ser declarado comercial pela PGN, e tem volume estimado de *gas-in place* (VGIP) de 2,24 bilhões de m³ (ENEVA, 2018).

2.2 Infraestrutura logística

Sobre a logística, a Bacia do Parnaíba possui quatro terminais de distribuição em sua infraestrutura de abastecimento, localizados no porto de Itaqui, em São Luís/MA, com capacidade total de 231,5 mil m³ de derivados e 4,8 mil m³ de GLP. Atualmente, o aproveitamento do gás natural produzido na Bacia do Parnaíba é realizado pelas usinas termelétricas (UTE), na geração de energia elétrica e interligação destas ao Sistema Interligado Nacional – SIN através da subestação de Santo Antônio dos Lopes e das linhas de transmissão que cortam a bacia.

Sobre os sistemas dutoviários, existem diversos estudos existentes para a implantação de gasodutos (Gasoduto do Meio Norte e ramais e o Gasoduto do Centro Norte). É válido citar que existe a expectativa de uma UPGN indicativa, ou hipotética, que seria planejada para tratar o gás natural descoberto, e comercial, existente na bacia, caso haja o aproveitamento desse gás pela interligação dos campos de produção à futura malha de dutos ainda em estudos (EPE, 2017).

2.3 Contexto Geológico

A Bacia do Parnaíba pode ser classificada como uma bacia de interior cratônico, com base em sua localização, suas características sedimentares e sua baixa espessura, em comparação à sua elevada extensão, indicando uma subsidência termal flexural muito lenta durante sua evolução no Paleozoico (bacia de sag). Pode ainda ser classificada como “Intracratônica de Interior Remoto – Amplos Arcos Regionais” (ARAUJO, 2017).

Estratigraficamente, a divisão da Bacia do Parnaíba pode ser feita em cinco supersequências deposicionais: siluriana, equivalente ao Grupo Serra Grande; mesodevoniano-eocarbonífera, correspondente ao Grupo Canidé; neocarbonífera-eotriássica, referente ao Grupo Balsas; jurássica, correspondente à Formação Pastos Bons; e a sequência cretácea, equivalente às formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru (Figura 4). Além dessas sequências deposicionais é sugerida a inclusão, na evolução estratigráfica da bacia, dos derrames vulcânicos e das intrusões magmáticas das formações Mosquito (Jurássico) e Sardinha (Cretáceo).

Estudos indicam que, estruturalmente, a bacia formou-se como consequência de uma subsidência termal, flexural, desde o final do Ordoviciano, muito lentamente, supostamente controlada pelos lineamentos Transbrasiliano (SO–NE), principalmente, e Picos-Santa Inês (NO–SE), ambos herdados do Pré-cambriano (ARAUJO, 2017). A partir do Permiano há indícios de que ocorreu uma migração de seu depocentro para a parte central da bacia.

Os elementos tectônicos regionais principais durante o Mesozoico foram a estrutura de Xambioá (E–O), situada no centro da bacia; e o arco Ferrer–Urbano Santos delineando as pequenas bacias marginais associadas à abertura do Atlântico Sul Equatorial. Derrames e diques de diabásio (rochas de ambientes distensionais), durante o Jurássico e o Cretáceo, apontam os indícios da desagregação do Pangea (Formação Sardinha) e do Gondwana (Formação Mosquito). Rochas sedimentares e ígneas da Bacia do Parnaíba, rochas metassedimentares da Faixa de Dobramentos Tocantins-Araguaia e rochas graníticas do Cráton São Luís formam o embasamento da Bacia do Parnaíba. (ARAUJO, 2017).

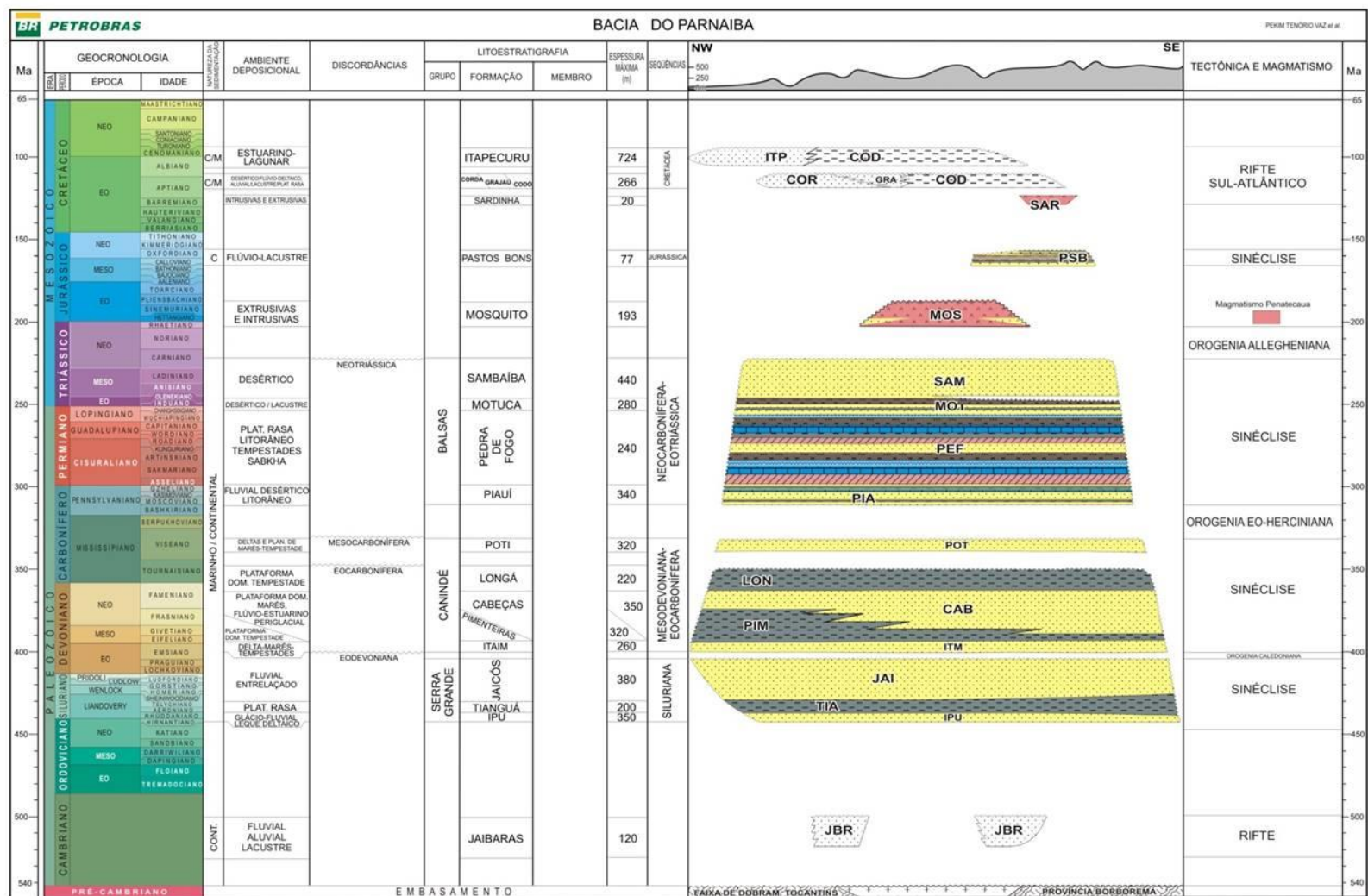


Figura 4 - Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (ARAUJO, 2017).

Compreendendo o contexto global da formação da Bacia do Parnaíba, é importante mencionar que o Cretáceo médio é caracterizado como tendo havido uma transgressão marinha global, que foi ocasionada por uma das maiores subidas eustáticas da história evolutiva da Terra, na qual o nível do mar foi elevado em cerca de 300 m acima do nível atual (ARAI, 1999).

A maior parte das Bacias da Margem Continental Brasileira (BCMBs) passaram por uma fase de ruptura no início do Cretáceo. Ao longo da margem continental extensional e nas bacias do Recôncavo, Tucano, Jatobá, Araripe e Potiguar, lagos de rifte foram formados durante o Neocomiano. Nas bacias equatorial-marginais a oeste da Bacia Potiguar, a sedimentação da fase rifte ocorreu principalmente durante o Aptiano-Albiano. No Aptiano, independentemente de sua constituição tectônica, todas essas bacias receberam sedimentação síncrona, devido a um aumento eustático, responsável pela primeira ocorrência conspícua de organismos marinhos mesozoicos em bacias sedimentares brasileiras (ARAI, 2014).

O Aptiano, em escala global, constitui um período de significativa mudança climática e ambiental, sendo impactado pela ruptura do Pangea. Muitos indicadores litológicos e paleontológicos como, por exemplo, eventos de anoxia oceânica, suportam a teoria de desenvolvimento de condições climáticas quentes e com tendência à aridez durante o Neoaptiano das bacias de São Luís, Grajaú e Parnaíba. Contudo, outras pesquisas indicam um regime climático sazonalmente quente e úmido nessas Bacias também durante o Neoaptiano (CARVALHO, 2014).

No máximo da transgressão aptiana, o mar interior brasileiro conectou temporariamente o Atlântico Norte ao Atlântico Sul, até então discretos, e resultaram na deposição de uma megasequência extensa. Em várias bacias do interior do Brasil (por exemplo, nas bacias de Parecis, Parnaíba e São Francisco), a essa megasequência extensa representa sua única sucessão cretácea. Essas bacias foram afetadas pela elevação após a deposição do Cretáceo e tornaram-se “chapadas” (terrenos elevados do tipo mesa). Entretanto, as BCMBs receberam sedimentos marinhos abertos durante o Albiano (ARAI, 2014).

As chapadas são os mais notáveis vestígios da transgressão marinha mesocretácea, tendo como base a horizontalidade, a geometria tabular e a grande extensão dessa unidade geomorfológica (ARAI, 1999).

No Aptiano, exceto na Bacia de Pelotas, as águas do sul do Atlântico Sul ainda não haviam entrado efetivamente nas BCMBs. No entanto, devido à grande transgressão aptiana, que causou entrada intermitente de água do Atlântico Central, ocorreu um depósito generalizado sob influência marinha nas BCMBs e nas bacias interiores. A introdução intermitente de água do mar foi responsável pela deposição dos evaporitos na maioria das bacias. A transgressão aptiana foi suficientemente extensa para produzir evaporitos mesmo em bacias situadas no interior do continente (por exemplo, Formação Codó, Bacia do Parnaíba; e Membro Ipubi da Formação Santana, Bacia do Araripe), incluindo aquelas em direção à África (ARAI, 2014).

Especificamente para a Formação Codó, o indício mais significativo para as condições paleoclimáticas propostas resulta da existência de evaporitos que estão presentes de forma intercalada aos folhelhos e calcários em áreas centrais do Lago Codó (CARVALHO, 2014).

A água do Mar de Tétis chegou aos BCMBs por via existente na região atual do nordeste do Brasil, passando pelas bacias de São Luís, Parnaíba, Araripe, Tucano e Sergipe. No entanto, a rota da entrada marinha é conjectural. Três opções e suas possíveis combinações foram postuladas: (1) via Bacia do Parnaíba; (2) via Bacia de Sergipe; e (3) via Bacia Potiguar (ARAI, 2014).

Por outro lado, ASSINE *et al.* (2016), consideram um cenário paleogeográfico do Nordeste do Brasil, durante o Aptiano, baseado em paleocorrentes de depósitos fluviais, bem como na arquitetura de associações de fácies de unidades estratigráficas coevas. Segundo estes autores são observadas que as divisões de drenagem resultaram em três bacias de drenagem, sendo o provável caminho de entradas marinhas a montante dos vales fluviais. A proveniência de sedimentos inferidos é baseada nas alterações laterais da fácies e na distribuição do tamanho dos grãos. Desta forma, a Bacia do Parnaíba receberia águas apenas da parte que viria a ser a Margem Equatorial Brasileira, não sendo

possível receber as águas do Atlântico Sul, barradas por um importante divisor de águas entre as bacias do Parnaíba e do Araripe.

2.4 Caracterização da Formação Codó

Os depósitos predominantemente carbonáticos de idade Aptiano-Albiano são a base da constituição da Formação Codó. Estão presentes em uma ampla área ao norte do Maranhão, no centro da Bacia do Parnaíba, desde a margem oeste, na confluência dos rios Tocantins e Araguaia, até a margem do rio Parnaíba, em uma área de aproximadamente 170.000 km² (LINDOSO, 2011).

Essa Formação é caracterizada por grande volume de folhelhos e calcários, com excelente potencial de preservação de argilominerais que são úteis em estudos de reconstruções paleoambientais e paleoclimáticas. Detalhando um pouco mais, estudos indicam que essa formação compreende folhelhos betuminosos, anidritas, calcários e arenitos formados em ambientes lacustres e marinho-marginais.

Um importante registro dos estágios iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial são os depósitos aptianos, correspondentes à Formação Codó, na Bacia do Parnaíba. Esta Formação vem sendo recentemente estudada mais profundamente em seus aspectos sedimentológicos, estratigráficos e geoquímicos, com objetivo de caracterização de ambientes e reconstrução das condições paleoambientais de deposição.

Existe a proposição de sistema deposicional predominantemente lacustre, do tipo hipersalino, fechado e anóxico, para os depósitos expostos na borda leste da bacia, e de complexo do tipo *sabkha-salt pan* para os depósitos expostos em sua borda sul. Os estratos aptianos acham-se organizados em ciclos de arrasamento ascendente, formados em períodos sucessivos de expansão e contração da bacia lacustre ou *salt pan* (GONÇALVES, 2006).

Três ambientes deposicionais são sugeridos por alguns autores para a Formação Codó: 1) lago central; 2) lago transicional; e 3) lago marginal.

Além disso, os dados faciológicos da Formação Codó indicam que o paleolago era caracterizado por uma bacia hidrologicamente fechada, sem aporte de grãos terrígenos grossos, e com lâmina d'água relativamente rasa (GONÇALVES, 2006).

Outros estudos sugerem que a Formação Codó pode ser dividida, de um modo geral, em três ciclos deposicionais, segundo interpretações de superfície e subsuperfície: o primeiro ciclo representa uma transgressão marinha, culminando com ciclos evaporíticos, sugerindo uma posterior regressão ou estabelecimento de mar restrito; o segundo e terceiro ciclos evidenciam uma nova ingressão marinha culminando com estabelecimento de condições pantanosas em planície de maré (LINDOSO, 2011).

A Formação Codó, depositada durante o Cretáceo, é extremamente rica em matéria orgânica, atingindo teores de Carbono Orgânico Total (COT) de até 27%. Contudo, esta unidade se encontra imatura para geração de hidrocarbonetos e, como sua deposição foi posterior ao vulcanismo, não sofreu os seus efeitos térmicos (ARAUJO, 2017).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Histórico da Prospecção Geoquímica no Brasil

A geoquímica é historicamente uma ferramenta importante e eficiente na descrição, avaliação e desenvolvimento de reservatórios. Em 1981, Loren W. Slentz publicou pela primeira vez a técnica de geoquímica para avaliar a continuidade de reservatórios. Posteriormente, em 1990, três geoquímicos da Chevron desenvolveram detalhes metodológicos da técnica descrita por Slentz.

A primeira coletânea de trabalhos específicos, relacionados à geoquímica de reservatórios, foi a publicação especial da Sociedade de Geologia de Londres em 1995, intitulada: *The Geochemistry of Reservoirs*. A partir de então, a quantidade de publicações aumentou consideravelmente, assim como as conferências associadas à geoquímica de reservatórios.

No Brasil, o corpo técnico do Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras foi o precursor na utilização da geoquímica de reservatórios, inicialmente na Bacia Potiguar e depois em Campos, Espírito Santo, Santos e Recôncavo.

Os primórdios das aplicações da geoquímica analítica à prospecção geológica são atribuídos à análise multielementar de amostras de Araxá (MG), por espectrografia ótica de emissão, e que culminou na descoberta do minério de Nióbio na década de 1950 (LICHT, 2007).

3.2 Fundamentos de Geoquímica e Composição das Rochas

A geoquímica trata da determinação dos elementos da Terra e do estudo da ocorrência e migração dos mesmos, especialmente nos minerais e rochas, visando compreender os conceitos que determinam essa distribuição.

Uma importante ferramenta em estudos petrológicos são as análises químicas de rochas. O diferente comportamento dos elementos químicos, em resposta aos processos geológicos, e por isto às variações das suas concentrações maiores ou traços permite, por exemplo, caracterizar as condições de metamorfismo nos quais as rochas foram geradas, por exemplo. Assinatura geoquímica é o conjunto de valores de concentrações de elementos químicos de uma rocha (MORAES, 2016).

O primeiro passo para a compreensão do processo de ocorrência dos elementos químicos e da evolução das suas concentrações é o conhecimento da origem, do transporte e da geoquímica dos sedimentos envolvidos.

Os elementos químicos estão presentes em proporções diferentes, em diversos tipos de rochas, e a composição química de cada uma varia em seu conteúdo físico. Essa oscilação se dá dentro de uma faixa de valores, geralmente bem definidos, que acabam por caracterizar cada tipo de rocha (e de mineral).

Quando os valores de concentração de um elemento químico estão fora da faixa de valores normalmente esperados, está configurada uma anomalia. A anomalia será positiva para valores acima do *background* (isto é, acima do valor máximo da faixa normal) e será uma anomalia negativa se a concentração do elemento estiver abaixo do *background*.

Estudos geoquímicos mostraram que alguns elementos são muito frequentes em depósitos minerais, outros são essencialmente formadores de rochas. Foram chamados, respectivamente, de metalogênicos e petrogênicos (LICHT, 2007).

3.3 Processos Exógenos: Intemperismo e Erosão

Os principais transportadores de sedimentos terrígenos para os oceanos são os rios, os ventos, o gelo e as erupções vulcânicas, sendo o transporte fluvial de maior capacidade. A origem desse material muitas vezes vem do substrato geológico sobre o qual atuam os agentes intempéricos e climáticos. Já a composição

e a concentração do sedimento são influenciadas pelas características das bacias hidrográficas, geologia, clima e biota.

Os fatores mais importantes que controlam o aporte de material terrígeno para a plataforma continental em volume são: a magnitude da entrada fluvial e, conseqüentemente, a evolução do clima no continente; as variações eustáticas e o ambiente deposicional.

Intemperismo (ou meteorização) pode ser definido como um conjunto de alterações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que ocorrem em rochas e sedimentos quando expostas a atmosfera e biosfera, conforme é ilustrado na Figura 5. A erosão é o conjunto de processos que promovem a retirada e transporte do material produzido pelo intemperismo, proporcionando um desgaste no relevo. Os principais agentes erosivos são: água (pluvial, fluvial, marinha) e abrasão (glacial, eólica ou antrópica). O material transportado recebe o nome de sedimento e vai dar origem aos depósitos sedimentares que, por meio de diagênese, transformam-se em rochas sedimentares (SOUSA, 2017).

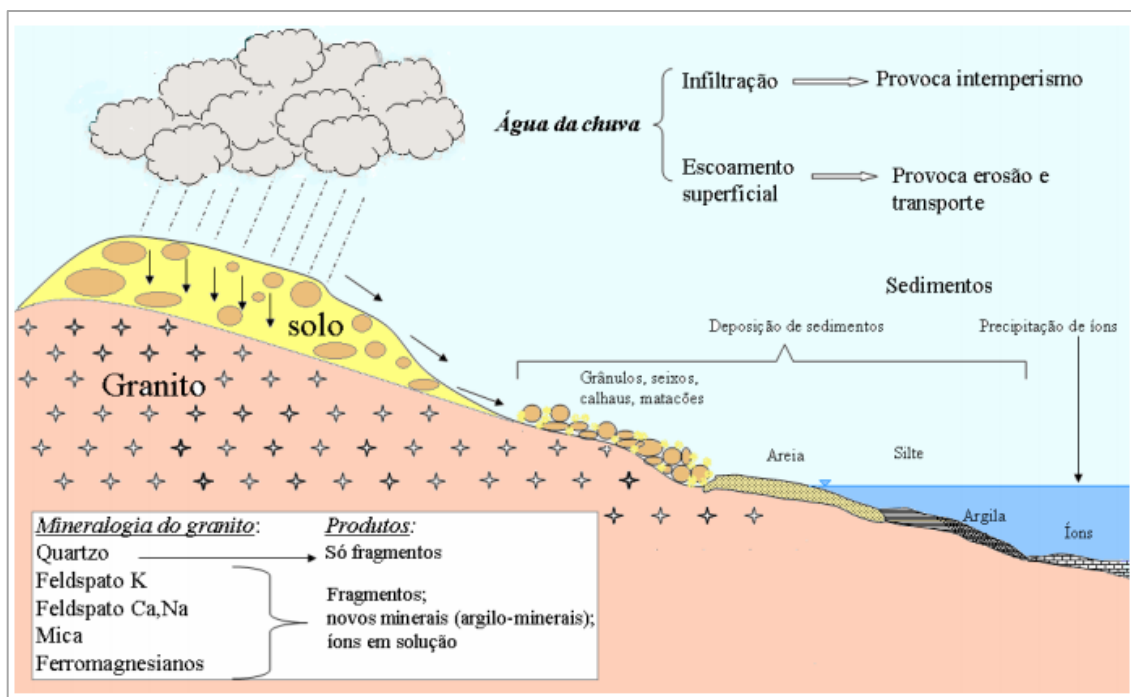


Figura 5 - Dinâmica do intemperismo das rochas crustais nos processos exógenos (SOUSA, 2017).

A potencialidade dos processos exógenos está na influência do clima de uma região e disponibilidade de água no estado líquido. Sua ação é acelerada com o aumento da temperatura. Por isso, o clima quente e úmido favorece o intemperismo químico e a liberação de material iônico facilita, na mesma proporção, o aporte de matéria sólida fina sob a forma de argilominerais. A ação da tectônica, recente ou contemporânea à sedimentação, favorece a formação ou manutenção de relevos acidentados, ou com áreas-fonte muito próximas da bacia deposicional. A taxa de erosão nas vertentes tende a ser muito maior que a de intemperismo. Como resultado, o volume de matéria sólida deslocado em direção à bacia é tipicamente elevado. No caso oposto, em que a tectônica se encontra inativa, a ação dos agentes superficiais propicia a formação de relevo suave ao longo do tempo, sobre o qual o transporte sedimentar resulta ser lento e prolongado. A razão intemperismo/erosão e o tempo de contato dos sedimentos aos agentes deposicionais são elevados.

Os principais fatores que controlam a intensidade da ação do intemperismo exercida sobre as rochas são:

- a) clima – expressa a variação sazonal da temperatura e a distribuição das chuvas. Maior pluviosidade e maior temperatura aumentam consideravelmente a taxa de alteração intempérica;
- b) tipo de rocha – rochas com diferentes estruturas cristalinas expostas sob as mesmas condições sofrem intemperismo em graus diferentes. A citar, o mineral calcita (CaCO_3) apresenta maior solubilidade mineral (em água) do que o quartzo (SiO_2);
- c) relevo – determina a maior ou menor velocidade do fluxo de água das chuvas, conseqüentemente a maior ou menor infiltração no solo;
- d) fauna e flora – potencial fornecedor de matéria orgânica para as reações químicas e remobilizam os materiais;
- e) presença e ausência de solos – quanto maior for a espessura da camada de solo e a atividade orgânica, maior será a taxa de alteração intempérica;

- f) tempo de exposição – quanto maior for o tempo de exposição do material aos fatores externos, maior será a taxa de alteração intempérica (alteração, dissolução e fragmentação).

Descrevem-se dois principais tipos de intemperismo que alteram as propriedades físicas (textura, morfologia, resistência, etc.) e químicas das rochas (estrutura cristalina e composição química), quer sejam: intemperismo físico e químico (SOUSA, 2017).

Todas as reações de intemperismo estão sujeitas às leis de equilíbrio químico (Le Chatelier) e a variabilidade das propriedades ambientais. Da mesma forma, imagina-se que, adicionando ou retirando água do sistema, é possível catalisar ou retardar uma reação, gerando diferentes minerais secundários e soluções de lixiviação.

As principais reações do intemperismo químico são dependentes do valor do pH das águas em contato com a estrutura cristalina das rochas. No ambiente exógeno, esses valores estão entre 5 e 9. Com isto, as reações do intemperismo podem ser hidratação, dissolução, hidrólise ou oxidação:

- a) hidratação: é o processo mais comum de intemperismo, sendo a água o agente catalizador das reações. Durante a hidratação, as cargas negativas das superfícies de grãos atraem os dipolos positivos da água, fazendo com que moléculas de água entrem na estrutura do mineral, modificando-o para um novo mineral;
- b) dissolução: consiste na solubilização total que alguns minerais estão sujeitos. O agente intempérico da dissolução dos minerais é a água da chuva. Sua principal reação envolve a dissolução dos ácidos e liberação do íon H^+ para a solução. O cátion H^+ ataca os minerais, enfraquece as ligações metal-oxigênio dos sólidos e remove os constituintes dos minerais. A dissolução mais importante envolve o grupo dos feldspatos (grupo de minerais mais abundantes da crosta terrestre). A gênese de argilominerais acontece durante esse tipo de intemperismo;
- c) hidrólise: é a reação mais importante, pois explica a geração de argilominerais a partir dos feldspatos e de outros silicatos (recombinação

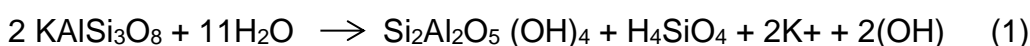
de Si e Al), liberados na fase líquida. O grau de lixiviação (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) define a intensidade da hidrólise e o tipo de formação de solo.

Se o valor do pH for menor que 5 (caráter ácido), a reação predominante no lugar da hidrólise é a acidólise.

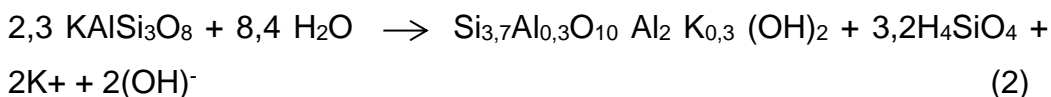
Em ambientes mais competentes, quando a drenagem e a pluviosidade são eficientes, a solução de alteração permanece diluída e a sílica completamente solubilizada e lixiviada. Neste caso, ocorre total remoção da sílica e do potássio (100%) e a reação é chamada de hidrólise total, ou também conhecida por alitização ou ferralitização, pois todo alumínio e ferro permanecem no perfil de alteração.

Quando a drenagem e a pluviosidade são menos eficientes, nem toda a sílica é removida do sistema, permanecendo certa quantidade do perfil de alteração originando os argilominerais. A reação passa a ser chamada hidrólise parcial, ou sialitização, devido à formação de silicatos. O potássio pode ser eliminado total ou parcialmente, gerando duas situações possíveis:

- Quando 100% do potássio é eliminado, enquanto que 66% da sílica permanece no perfil formando caulinita;



- Quando ocorre a eliminação de 87% do potássio e 46% da sílica, com formação de esmectita.



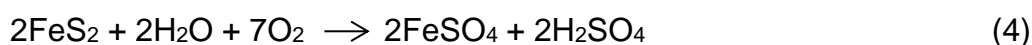
Em ambas as situações todo alumínio permanece no perfil.

- d) oxidação: uma das principais reações que ocorrem durante o intemperismo químico é a oxidação. Quando o oxigênio reage com minerais (metais de transição) como o Fe, S e Mn, estes podem sofrer oxidação favorecidos pela presença de umidade ou em solução.

Um exemplo disso é o ferro ferroso (Fe^{2+}) presente em diversos minerais (augita, biotita, olivina e outros) sendo oxidado para ferro férrico (Fe^{3+}). Além disso, propriedades desses minerais como a cor são alteradas (ferro II tem coloração cinza-esverdeada, enquanto que o ferro III tem cor amarelada, castanha, avermelhada até preta), conforme as equações abaixo:



olivina hematita



pirita sulfato ferroso ácido sulfúrico (SOUSA, 2017).

3.4 Proxies geoquímicos em estudos paleoambientais

Estudos paleoambientais procuram reconstruir ambientes passados com o objetivo de interpretar influências naturais e antrópicas. O entendimento desses valores pretéritos ajuda na compreensão dos processos associados às mudanças climáticas ocorridas no período estudado. Os *proxies* geoquímicos (compreendidos como descritores mensuráveis para as variáveis desejadas, mas não observáveis, como, por exemplo, temperatura e salinidade, de ambientes passados), oriundos de registros sedimentares, são importantes ferramentas para reconstruir ambientes e parâmetros diversos.

A composição geoquímica de sedimentos pode ser alterada pela concentração de oxigênio dissolvido no ambiente durante o processo de deposição e diagênese no passado.

O estudo de condições de oxidação e redução (redox) em ambientes marinhos, por exemplo, evidencia a distribuição relativa de agentes oxidantes ou redutores em gradientes deposicionais e diagenéticos, dado que os processos biogeoquímicos são os principais responsáveis por controlar essa distribuição. O

estado de redução-oxidação (redox) de um sistema está ligado à abundância de elétrons livres no meio. Quando um sistema é rico em elétrons livres ele é denominado reduzido e quando pobre denomina-se oxidado. Dessa forma, através de *proxies* geoquímicos, as condições redox do meio podem ser inferidas (DIAS, 2018).

3.4.1 *Proxies* de condições redox

Quase todos os metais são encontrados no oceano, na forma dissolvida ou particulada, e são introduzidos por rios, ventos, fontes hidrotermais, a partir de sedimentos e atividade antrópica.

Os metais, geralmente traços, que reagem às condições de oxigenação do meio são denominados redox-sensíveis e podem indicar dados consideráveis sobre o estado de oxigenação, predominantemente no ambiente deposicional do período estudado.

Os elementos traços (ou oligoelementos) são essenciais para o metabolismo de alguns seres vivos, na forma de micronutrientes, e possuem baixa concentração no meio, sendo, por exemplo, no marinho em concentrações <0,1 ppm. Podem ser classificados em:

- a) elementos cujo estado de oxidação pode variar em função do potencial redox como, por exemplo, o Mn (possui uma forma insolúvel em oxihidróxidos em condições óxicas); Cr, Mo, Re, U e V (os quais ocorrem como espécies aniônicas altamente solúveis em águas óxicas, mas são reduzidas a espécies reativas ou insolúveis em condições anóxicas);
- b) elementos cujo estado de oxidação não muda, por exemplo, Ag, Cd, Cu, Ni e Zn, os quais formam sulfetos altamente insolúveis e são usualmente removidos da solução na presença de H₂S (DIAS, 2018).

A ideia básica por trás do uso desses oligoelementos como *proxies* redox é direta: sua solubilidade é fortemente controlada pelas condições redox locais. Com Cr, V, U e Mo (aqui referidos a metais vestigiais sensíveis a redox), o aumento da

solubilidade em condições óxicas resulta em grandes enriquecimentos metálicos em condições pobres em oxigênio. Ao entrar em condições de redução no sistema marinho, na coluna de água ou na pilha de sedimentos, esses metais podem ser reduzidos e/ou convertidos em fases reativas de partículas mais insolúveis, resultando em precipitação e sequestro dentro do sedimento (COLE, 2017).

Todos os oligoelementos sensíveis ao redox são entregues ao oceano na forma dissolvida e como material particulado detrítico. Dentre os elementos citados no parágrafo anterior, o cromo e o vanádio têm o potencial de serem muito mais facilmente reduzidos e, portanto, funcionam como indicadores mais sensíveis de ambientes redutores (COLE, 2017).

Alguns elementos traços são mais solúveis em condições de oxidação e menos solúveis em condições de redução. Alguns estudos usam razões elementares como, por exemplo, V/Al, V/Ti, V/Cr, V/SC, Ni/Co e Mn/Al, com o objetivo de aumentar a confiabilidade das inferências relativas às condições redox no meio. O comportamento do metal, representado pelo numerador da razão elementar, depende das condições redox do meio, enquanto que o elemento representado pelo denominador, normalmente independe das variações redox do meio. Dessa forma, o valor da razão deve aumentar quando o metal dependente das condições redox precipita e é adicionado ao sedimento (DIAS, 2018).

Especificamente, o vanádio (V) pode ser removido do oceano para sedimentos anóxicos devido à propensão da forma reduzida desse elemento em precipitar como óxidos/hidróxidos ou ser fortemente adsorvido nas partículas superficiais. Dessa forma, as razões com vanádio, como, por exemplo, V/Ti, são usadas como indicadores de condições redox, ou seja, o aumento dessas razões sinaliza condição mais anóxica no meio (ANDRADE, 2011).

3.4.2 Proxies de aporte terrígeno

Alguns elementos químicos podem indicar a origem dos sedimentos em estudo, como os metais Ca, Fe e Ti. O cálcio é um componente da calcita e da aragonita e reflete, principalmente, o conteúdo de carbonato marinho no sedimento, ou seja, representando os componentes biogênicos. O titânio e o ferro estão relacionados a sedimentos com componentes siliciclásticos e especialmente minerais argilosos. Por isso esses dois metais variam diretamente com sedimentos terrígenos (DIAS, 2018).

O ferro (Fe), quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, tem um papel fundamental em todos os sistemas da superfície terrestre. É um micronutriente necessário para todos os organismos vivos, porque é essencial para a fotossíntese e transporte respiratório, para redução de nitrato, nitrito e sulfato e para a fixação de nitrogênio. Possui também papel regulador do fitoplâncton em grandes regiões do oceano mundial. Em regiões costeiras e estuarinas, a quantidade biodisponível real de ferro pode ser muito baixa devido a um alto grau de complexação orgânica.

A ocorrência e a importância relativa dos coloides de oxidróxido de ferro, em relação ao ferro complexado por matéria orgânica (ácidos fúlvicos), dependem da geologia da bacia e da química da água (por exemplo, pH, concentração de carbono orgânico dissolvido, material particulado em suspensão e total), além da concentração de ferro (GELTINGE, 2010).

O titânio é considerado um elemento de origem exclusivamente terrígena, conforme citado anteriormente, e se encontra principalmente em minerais pesados como esfeno, rutilo e anatase. Esses minerais têm alta densidade em relação a minerais como quartzo, feldspatos e argilas, que compõem a maior parte dos sedimentos siliciclásticos. Embora minerais pesados, ricos em Ti, sejam considerados componentes essencialmente inertes, a formação autêntica desses minerais tem sido descrita em condições altamente específicas (BLOEMSMA, 2012).

As razões Fe/Ca e Ti/Ca, conforme detalhado nos parágrafos anteriores, são extensivamente usadas como indicadores de aporte de material terrígeno para os oceanos. A variação desse tipo de aporte pode sugerir condições climáticas

continentais mais ou menos úmidas, pois estes elementos, em ambientes mais úmidos, conseguem alcançar os oceanos, especialmente através de processos de drenagem das bacias hidrográficas e mudanças nas vazões dos rios costeiros, influenciadas pelo regime de chuvas do período estudado (DIAS, 2018).

A razão Rb/Sr, envolvendo rubídio (Rb) e estrôncio (Sr), também pode ser classificada como indicador de sedimentos terrígenos nas rochas carbonáticas. O Rb (presente em rochas como micas e K-feldspatos) é mais resistente, preservando sua composição, além disso, em função da semelhança do raio iônico, o Rb pode ser substituído do K na estrutura cristalina de argilominerais. Rochas com presença de Sr são mais facilmente alteradas quando expostas ao intemperismo. O Sr, por possuir raio iônico semelhante ao do Ca, pode substituí-lo em minerais como a apatita e calcita (BORBA, 2003 e MIZUSAKI, 1992).

As condições paleoclimáticas interferem nas razões Rb/Sr dos sedimentos. Sob condições quentes e áridas a razão Rb/Sr diminui, pois, a baixa disponibilidade de Rb está associada ao intemperismo da rocha fonte, ao passo que o enriquecimento de Sr relaciona-se com a formação de argilominerais (SILVA, 2017).

3.4.3 Proxies de produtividade marinha

A produtividade marinha pode ser descrita como a absorção de carbono inorgânico dissolvido e sua fixação em compostos orgânicos por produtores primários marinhos. Pode ser subdividida em duas partes: (1) produção primária, que ocorre na superfície dos oceanos; (2) produção exportada, fração da produção primária, que é exportada para o oceano profundo. O primeiro é importante para o entendimento dos ecossistemas oceânicos e o ciclo do carbono e nutrientes. O segundo é usado para avaliar sequestro de carbono e alterações climáticas.

Em virtude de a produtividade marinha exercer grande influência no controle do fluxo de carbono entre oceano e atmosfera, alterações nos seus níveis podem influenciar o clima, alterando as concentrações atmosféricas de CO₂. As flutuações na produtividade marinha também podem alterar a biogeoquímica de alguns

elementos traço, como, por exemplo, fósforo (P), nitrogênio (N), silício (Si) e Bário (Ba), além de gases, como o dimetil sulfeto (ANDRADE, 2011).

Dentre os componentes dos sedimentos marinhos existe o carbonato de cálcio (CaCO_3), que é composto principalmente pelos esqueletos dos organismos que vivem no mar (que carregam o sinal da produtividade) e representa 95% do carbono transferido dos oceanos para o sedimento. Assim, o CaCO_3 tem sido utilizada como um *proxy* de produtividade (DIAS, 2018).

O teor de CaCO_3 nos sedimentos representa mudanças ocorridas na produção exportada de organismos específicos que precipitam esse mineral (como organismos bentônicos em ambientes próximos à costa e organismos planctônicos no talude e no ambiente pelágico), mas é também dependente de processos físicos, químicos e oceanográficos, podendo sofrer alterações diagenéticas como a dissolução, modificando o sinal original de produtividade.

A dissolução do carbonato de cálcio é controlada, principalmente, pela concentração do íon carbonato ($[\text{CO}_3]^{2-}$) da água do mar. A concentração de saturação aumenta com a pressão. Dessa forma, o processo de dissolução ocorre predominantemente nas regiões mais profundas do oceano. Além disso, a oxidação da matéria orgânica que é enterrada junto com o carbonato influencia na dissolução do mesmo, pois gera produção de CO_2 , que aumenta a dissolução do carbonato através da redução da concentração de CO_3^{2-} na água intersticial.

A dissolução pode ser alterada também em função de: estado de saturação da água do mar em relação à calcita e a aragonita; tempo que as partículas de carbonato ficam expostas à água do mar (relacionada com a taxa de sedimentação); quantidade de carbono orgânico soterrado com o carbonato; e ocorrência de revestimento orgânico nas partículas de carbonato (ANDRADE, 2011).

Para realizar a distinção da matéria orgânica sedimentar marinha (associada às algas) ou terrígena (oriunda de plantas terrestres), é muito utilizada também a razão C/N. A matéria orgânica marinha geralmente apresenta valores entre 4 e 10, enquanto que a matéria orgânica oriunda de plantas terrestres (ricas em celulose) possui valores iguais ou maiores do que 20. Essa razão pode ser influenciada pela granulometria do sedimento, assim é recomendável associar outros *proxies* como,

por exemplo, a razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$), que independe das dimensões sedimentares (DIAS, 2018).

3.4.4 Proxy de sedimentos marinhos

A razão S/Cl está diretamente ligada à matéria orgânica, pois o S está significativamente presente em sedimentos ricos em matéria orgânica, especialmente os existentes em biomassa de plantas marinhas (CROUDACE, 2015).

3.4.5 Proxies de salinidade

Determinados proxies podem ser indicadores de condições de maior ou menor salinidade como, por exemplo, Mg/Ca e Sr/Ca. Em condições ambientais mais secas, a água se enriquece em carbonatos e empobrece em Ca, causando uma elevação na proxy Mg/Ca (PARENTE, 1998 e RUSH, 2010). A respeito da razão Sr/Ca, em ambientes lagunares, à medida que a salinidade aumenta, o Sr precipitado e preservado nos carbonatos dos sedimentos também aumenta (BAHR, 2008).

Na Tabela 1 podem ser classificados os proxies e seus principais elementos químicos.

Tabela 1 - Classificação de proxies e seus elementos químicos.

| Proxies | Principais elementos, compostos e razões químicas |
|---------------------|--|
| Condições redox | Mn, Cr, Mo, Re, U, V, Ag, Cd, Cu, Ni e Zn V/Al, V/Ti, V/Cr, V/Sc, Ni/Co e Mn/Al |
| Aporte terrígeno | Ca, Fe e Ti Fe/Ca e Ti/Ca |
| Produtividade | P, N, Si, Ba, dimetil sulfeto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$), CaCO_3 |
| Sedimentos marinhos | S/Cl |
| Salinidade | Mg/Ca e Sr/Ca |

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo de amostras para análises

O trabalho está dividido em três partes: pré-laboratorial, laboratorial e pós-laboratorial.

Na fase pré-laboratorial, foram realizadas pesquisas de âmbito bibliográfico sobre a Bacia do Parnaíba e sobre a Formação Codó, assim como sobre análises geoquímicas em geral.

Na fase laboratorial, foram selecionadas amostras de calha, oriundas de doação realizada pela já extinta empresa OGX Petróleo e Gás à UFF, pertencentes a quatro poços de petróleo (1-OGX-93-MA, 1-OGX-110-MA, 1-OGX-101-MA e 4-OGX-49-MA), situado na Bacia do Parnaíba (Figura 6). Estes poços estão localizados na região central do estado do Maranhão e a maior profundidade atingida, dentre estes poços, é de 3.318 m.

Apesar de as características das amostras de calha selecionadas para este trabalho serem abordadas de maneira mais detalhada no decorrer deste capítulo, é importante elucidar que, apesar destes quatro poços da Bacia do Parnaíba terem atingido a maior profundidade de 3.318m, a profundidade de interesse desse estudo é aquela que abrange a Formação Codó nesta Bacia, sendo, portanto, de até aproximadamente 200 m.

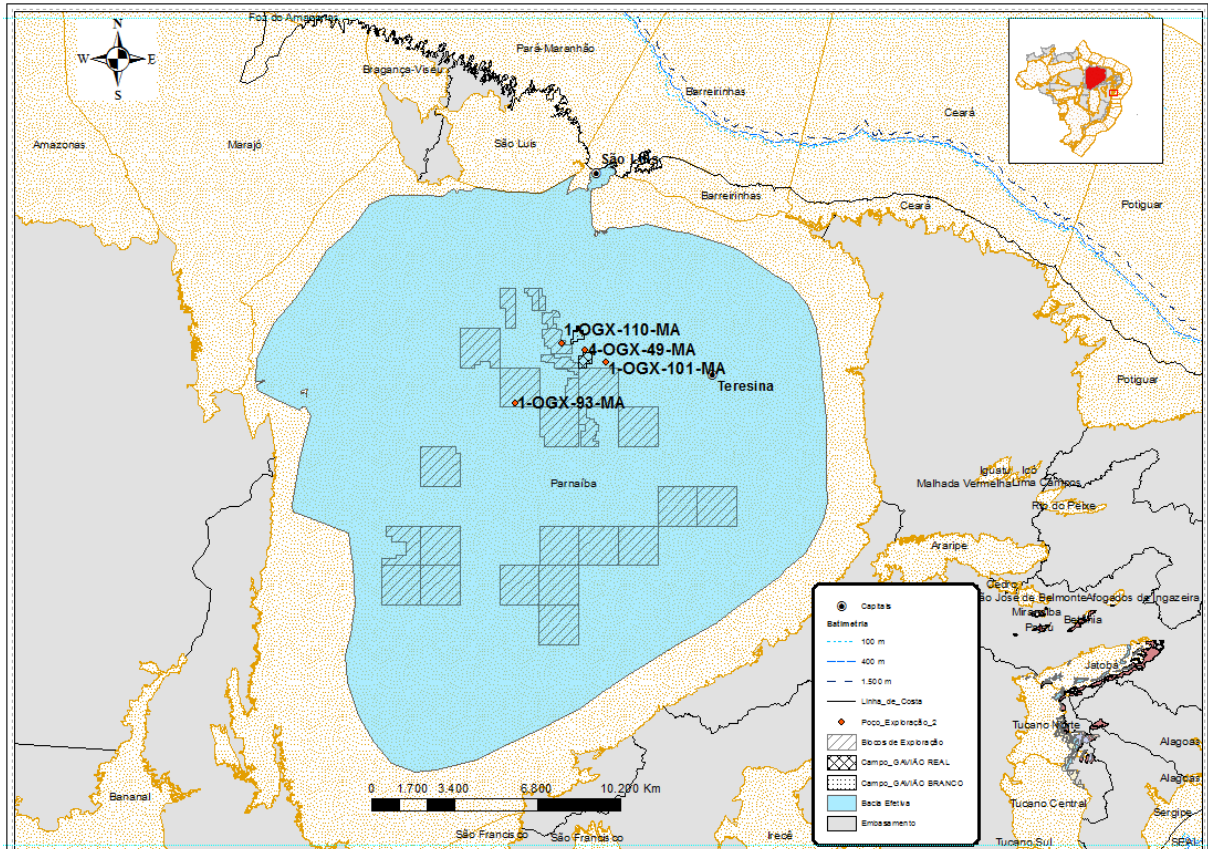


Figura 6 - Localização Geográfica dos poços analisados (elaboração própria).

As amostras estão acondicionadas em caixas específicas originais, fornecidas pela empresa OGX Petróleo e Gás, classificadas por poço e por intervalos de profundidades (Figura 7 e Figura 8).



Figura 7 - Amostras na caixa original (elaboração própria).



Figura 8 - Caixas de amostras do poço 1-OGX-93-MA (elaboração própria).

Inicialmente, foram retiradas pequenas amostras de cada saquinho de amostra de calha – intervalos de 9 metros de profundidade (Figura 9), de cada poço analisado, somando 62 amostras para os quatro poços. Cada amostra, de cada intervalo relacionado, foi posta em calha metálica para lavagem mecânica com água (Figura 10), com objetivo de retirar o excesso do fluido de perfuração e outros possíveis contaminantes.



Figura 9 - Separação de amostras (elaboração própria).



Figura 10 - Amostras após lavagem (elaboração própria).

Posteriormente, com a presença apenas de fragmentos úmidos na calha metálica, as amostras foram analisadas em lupa binocular, para confecção dos perfis litoestratigráficos com base nas porcentagens aproximadas das rochas encontradas nas descrições visuais, segundo critério de fácies litológicas (Figura 11).

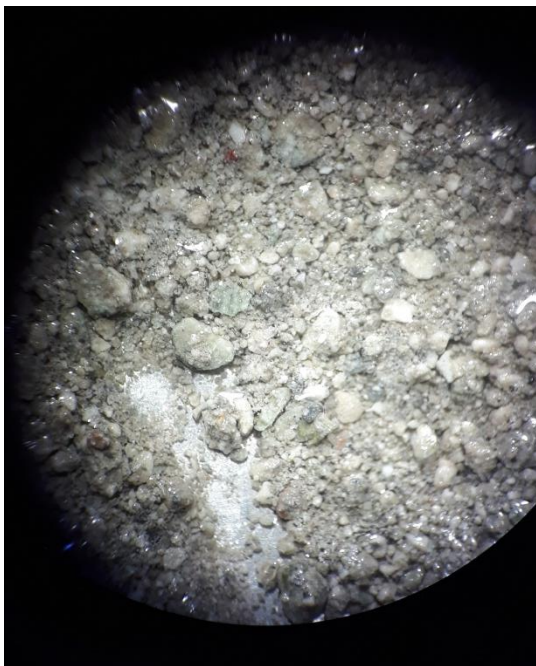


Figura 11 - Exemplo de análise das rochas das amostras na lupa binocular (Fonte própria).

O *software* auxiliar usado nessa fase, foi o SedLog, um programa aberto (*open source*) para desenho e manipulação de colunas estratigráficas desenvolvido por Dimitrios Zervas, do Departamento de Ciências da Terra e do Departamento de Ciências da Computação da Universidade de Londres, que possibilita a análise faciológica e do empilhamento sedimentar. Como a construção da coluna litoestratigráfica de cada poço analisado não é o objetivo deste estudo, os perfis gerados não serão aqui apresentados e discutidos.

As amostras foram posteriormente colocadas em pequenos sacos plásticos com fechamento do tipo “ziploc” (Figura 12) e depois acomodadas, sendo cada saco de amostra aberto, em equipamento liofilizador para a retirada de toda umidade (Figura 13).

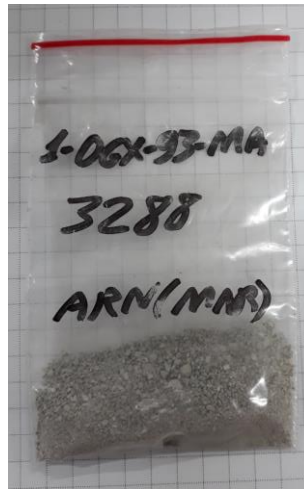


Figura 12 - Amostras na embalagem plástica (Fonte própria).



Figura 13 - Amostras no Liofilizador (Fonte própria).

Seguindo o objetivo de analisar a Formação Codó da Bacia do Parnaíba, os intervalos definidos para coleta de amostras e análises em equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF foram:

- a) 1-OGX-93-MA: 18/135 m
- b) 1-OGX-110-MA: 18/189 m
- c) 1-OGX-101-MA: 18/153 m
- d) 4-OGX-49-MA: 18/117 m

4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica analítica não-destrutiva usada para obter informações elementares (concentração dos elementos químicos na amostra) a partir de diferentes tipos de materiais. Diversas áreas, como produção de cimento, petróleo, alimentos e indústria mineral, tanto de exploração como de beneficiamento, também utilizam amplamente a Fluorescência de Raios X, especialmente para controle de processos.

A Fluorescência de Raios X ocorre quando a amostra é atingida por raios X, gerados num tubo (em geral de ânodo de Ródio) com a ajuda de um gerador de alta tensão. Ao incidirem nos átomos da amostra, estes raios X ejetam elétrons das camadas próximas dos núcleos. Estas vacâncias são rapidamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas. Esse elétron, que realizou salto quântico para preencher a vacância, sofre perda de energia na forma de um fóton de raios X, de energia característica, específica para cada elemento. Cada tipo de átomo tem um espectro de raios X característico e único e, em geral, a energia da transição mais intensa é usada para análise (MASSONI, 2009).

Os sistemas de espectrômetros são geralmente divididos em dois grupos principais: Sistemas de Dispersão de Comprimento de Onda (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence* - WDXRF) e Sistemas de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* - EDXRF). A diferença entre os dois está no sistema de detecção.

O conceito básico de todos os espectrômetros é uma fonte de radiação, uma amostra e um sistema de detecção. Em espectrômetros EDXRF, a ampola de raios X que atua como fonte, irradia uma amostra diretamente, e a fluorescência proveniente da amostra é medida com um detector de energia dispersiva. Esse detector é capaz de medir as energias diferentes da radiação característica que vem diretamente da amostra. O detector pode separar a radiação da amostra na radiação de diferentes elementos presentes na amostra. Essa separação é chamada de dispersão (MALVERN PANALYTICAL, 2019).

Em resumo, as etapas da análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia constam em: (a) excitação dos elementos da amostra os quais sofrem a fluorescência, (b) detecção e medida da intensidade dos raios X característicos e (c) determinação da concentração dos elementos na amostra por meio das intensidades dos raios X, fazendo uso de equações apropriadas, conforme pode ser visualizado na Figura 14 - Geometria de excitação-deteção da EDXRF (MASSONI, 2009).

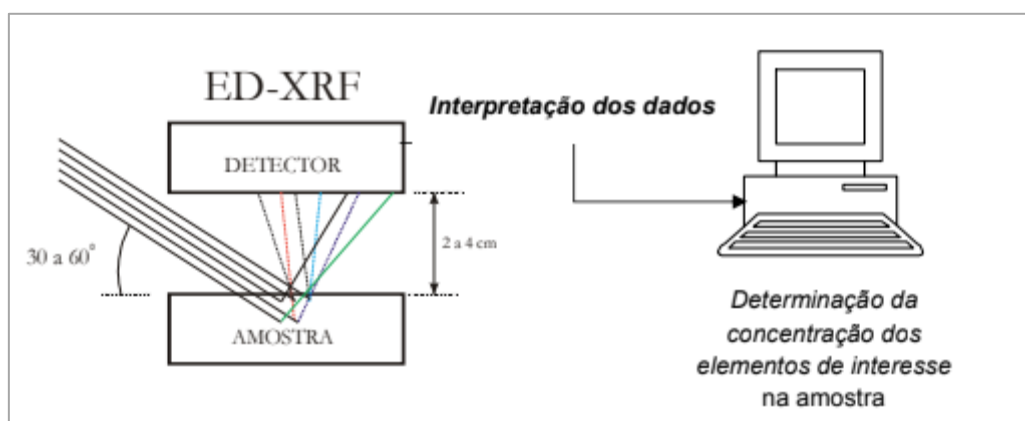


Figura 14 - Geometria de excitação-deteção da EDXRF (MASSONI, 2009).

Vantagens da espectrometria por EDXRF:

- a) equipamento de pequeno porte;
- b) necessita de pouca manutenção;
- c) não necessidade de água, ar comprimido ou gases;
- d) baixo consumo de eletricidade;
- e) resolução aprimorada do sistema;
- f) análise elementar simultânea (MALVERN PANALYTICAL, 2019).

Uma importante vantagem da utilização da EDXRF que deve ser ressaltada é a relativa simplicidade de preparação das amostras. A amostra pode ser líquida ou sólida, a amostra deve ser bem homogeneizada, realizando se necessário uma maceração da mesma para que exista uma melhor distribuição do tamanho de partículas de amostras a serem analisadas. Além disso, a realização da homogeneização da amostra a ser analisada facilita a determinação de elementos maiores e também menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe), pois os raios X incidem nas partículas superficialmente. Posteriormente as amostras são inseridas em recipientes próprios do equipamento e analisadas.

Esta técnica Fluorescência de Raios X vem sendo empregada em estudos paleodeposicionais, principalmente para determinar a intensidade do transporte de material continental em direção ao oceano, já que alguns elementos são característicos das rochas continentais sendo mais raros na coluna d'água. Este transporte pode se dar por via fluvial, eólico ou pelo escoamento superficial e é associado ao aumento na intensidade de precipitações em períodos úmidos ou a determinados campos de ventos (SOUSA, 2017).

Neste trabalho foi utilizado o equipamento EDXRF de nome "Epsilon 1", da empresa Panalytical, composto por um espectrômetro, um computador embutido e um *software* de análise integrado, com Gama elementar (Figura 15), pertencente ao DOT-UFF. As amostras foram inseridas dentro do recipiente próprio do equipamento e analisadas (Figura 16). Foram determinadas, através dessa análise, as concentrações de elementos maiores (concentração maior que 1%) e de alguns elementos traço, cuja concentração está entre 0,1% e 0,001% (MALVERN PANALYTICAL, 2019).



Figura 15 - EDXRF - Epsilon 1 – Panalytical (MALVERN PANALYTICAL, 2019).



Figura 16 - Porta amostras do equipamento Epsilon 1 - Panalytical (MALVERN PANALYTICAL, 2019).

5. RESULTADOS

5.1 Análise Química Semi-quantitativa através de EDXRF

Neste trabalho, um total de 62 amostras de calha dos poços 1-OGX-93-MA, 1-OGX-110-MA, 1-OGX-101-MA e 4-OGX-49-MA (4-OGX-49-MA: 12 amostras, 1-OGX-101-MA: 16 amostras, 1-OGX-93-MA: 14 amostras e 1-OGX-110-MA: 20 amostras), oriundos de seções localizadas nas áreas da Formação Codó, foram examinadas através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF).

A quantidade de amostras é diferente para cada um dos quatro poços analisados em função da característica geológica de cada um, com distintas profundidades para a Formação Codó neles presentes, conforme citado no item 4.1.

A análise com o EDXRF nas 62 amostras identificou os seguintes elementos majoritários na composição dos sedimentos analisados:

a) Poço 1-OGX-110-MA: Mg, Al, Si, Pb, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Yb.

Tabela 2- Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-110-MA

| Profundidade (m) | Identificação | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Pb (%) | P (%) | S (%) | Cl (%) | K (%) | Ca (%) | Sc (%) | Ti (%) | V (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) |
|------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 1-OGX-110-MA 18 DR | 2,644 | 6,015 | 29,213 | 0,022 | 0,583 | 1,307 | 2,355 | 5,681 | 24,860 | 0,037 | 1,643 | 0,121 | 0,000 | 0,306 | 17,664 | 0,146 | 0,050 | 0,064 | 0,140 |
| 27 | 1-OGX-110-MA 27 DR | 2,814 | 5,821 | 26,580 | 0,028 | 0,569 | 1,284 | 2,829 | 5,139 | 26,857 | 0,048 | 1,583 | 0,141 | 0,000 | 0,355 | 17,505 | 0,158 | 0,051 | 0,072 | 0,141 |
| 36 | 1-OGX-110-MA 36 DR | 2,789 | 6,044 | 36,249 | 0,045 | 0,754 | 1,253 | 3,003 | 6,365 | 24,300 | 0,019 | 1,532 | 0,066 | 0,000 | 0,331 | 12,553 | 0,096 | 0,017 | 0,071 | 0,083 |
| 45 | 1-OGX-110-MA 45 DR | 2,429 | 6,329 | 58,162 | 0,015 | 1,146 | 0,163 | 2,746 | 9,201 | 10,566 | 0,000 | 0,929 | 0,022 | 0,000 | 0,210 | 6,523 | 0,083 | 0,012 | 0,025 | 0,035 |
| 54 | 1-OGX-110-MA 54 DR | 2,011 | 7,451 | 43,719 | 0,021 | 0,775 | 0,255 | 2,414 | 8,579 | 14,762 | 0,008 | 1,890 | 0,032 | 0,000 | 0,351 | 15,311 | 0,135 | 0,024 | 0,035 | 0,057 |
| 63 | 1-OGX-110-MA 63 DR | 2,042 | 6,337 | 32,635 | 0,037 | 0,624 | 0,523 | 1,712 | 6,256 | 25,436 | 0,031 | 1,720 | 0,078 | 0,000 | 0,280 | 18,414 | 0,144 | 0,027 | 0,064 | 0,084 |
| 72 | 1-OGX-110-MA 72 DR | 2,082 | 9,004 | 37,031 | 0,023 | 0,644 | 0,000 | 2,044 | 9,075 | 10,479 | 0,004 | 2,400 | 0,044 | 0,011 | 0,245 | 24,772 | 0,244 | 0,032 | 0,027 | 0,054 |
| 81 | 1-OGX-110-MA 81 DR | 1,355 | 8,482 | 39,129 | 0,024 | 0,662 | 0,238 | 2,409 | 8,377 | 12,348 | 0,016 | 2,232 | 0,055 | 0,010 | 0,260 | 21,812 | 0,192 | 0,030 | 0,042 | 0,056 |
| 90 | 1-OGX-110-MA 90 DR | 2,123 | 9,054 | 40,228 | 0,036 | 0,746 | 0,000 | 1,892 | 9,204 | 7,386 | 0,002 | 2,141 | 0,046 | 0,022 | 0,197 | 24,347 | 0,253 | 0,039 | 0,039 | 0,060 |
| 99 | 1-OGX-110-MA 99 DR | 1,251 | 9,683 | 44,434 | 0,024 | 0,849 | 0,000 | 1,669 | 10,015 | 9,139 | 0,010 | 2,661 | 0,047 | 0,021 | 0,464 | 18,199 | 0,184 | 0,032 | 0,038 | 0,064 |
| 108 | 1-OGX-110-MA 108 DR | 1,337 | 9,612 | 42,459 | 0,026 | 0,735 | 0,000 | 1,593 | 9,992 | 5,125 | 0,005 | 2,899 | 0,057 | 0,026 | 0,276 | 24,211 | 0,254 | 0,035 | 0,043 | 0,044 |
| 117 | 1-OGX-110-MA 117 DR | 1,116 | 9,998 | 42,222 | 0,028 | 0,760 | 0,000 | 1,982 | 9,107 | 5,408 | 0,000 | 2,792 | 0,050 | 0,026 | 0,293 | 24,416 | 0,258 | 0,037 | 0,048 | 0,052 |
| 126 | 1-OGX-110-MA 126 DR | 1,056 | 9,506 | 38,840 | 0,023 | 0,693 | 0,219 | 1,520 | 7,890 | 10,098 | 0,007 | 2,311 | 0,049 | 0,013 | 0,369 | 24,750 | 0,245 | 0,035 | 0,048 | 0,050 |
| 135 | 1-OGX-110-MA 135 DR | 2,060 | 11,872 | 35,530 | 0,028 | 0,651 | 0,406 | 1,141 | 8,025 | 5,140 | 0,009 | 2,029 | 0,055 | 0,035 | 0,229 | 31,399 | 0,323 | 0,042 | 0,048 | 0,059 |
| 144 | 1-OGX-110-MA 144 DR | 2,502 | 11,767 | 37,116 | 0,028 | 0,667 | 0,267 | 1,199 | 8,636 | 4,168 | 0,002 | 2,134 | 0,053 | 0,032 | 0,184 | 29,798 | 0,302 | 0,045 | 0,062 | 0,063 |
| 153 | 1-OGX-110-MA 153 DR | 1,505 | 9,820 | 40,479 | 0,031 | 0,780 | 0,070 | 1,285 | 8,820 | 6,655 | 0,007 | 2,172 | 0,049 | 0,033 | 0,238 | 26,500 | 0,272 | 0,043 | 0,049 | 0,050 |
| 162 | 1-OGX-110-MA 162 DR | 2,120 | 8,881 | 48,232 | 0,019 | 0,896 | 0,000 | 1,465 | 9,618 | 7,837 | 0,004 | 2,037 | 0,038 | 0,017 | 0,284 | 17,317 | 0,184 | 0,031 | 0,037 | 0,034 |
| 171 | 1-OGX-110-MA 171 DR | 2,355 | 7,222 | 34,052 | 0,015 | 0,679 | 6,142 | 1,265 | 6,315 | 24,838 | 0,029 | 1,466 | 0,043 | 0,012 | 0,299 | 14,219 | 0,144 | 0,036 | 0,031 | 0,025 |
| 180 | 1-OGX-110-MA 180 DR | 1,768 | 5,795 | 25,939 | 0,011 | 0,526 | 11,515 | 0,848 | 4,521 | 35,154 | 0,074 | 1,263 | 0,034 | 0,014 | 0,253 | 11,458 | 0,105 | 0,018 | 0,033 | 0,023 |
| 189 | 1-OGX-110-MA 189 DR | 2,405 | 3,622 | 15,007 | 0,008 | 0,471 | 17,508 | 0,872 | 2,774 | 49,179 | 0,131 | 0,788 | 0,018 | 0,000 | 0,152 | 6,256 | 0,062 | 0,012 | 0,017 | 0,013 |

| Profundidade (m) | Identificação | Ga (%) | As (%) | Br (%) | Rb (%) | Sr (%) | Y (%) | Zr (%) | Nb (%) | Mo (%) | Sn (%) | Ba (%) | Yb (%) |
|------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 1-OGX-110-MA 18 DR | 0,006 | 0,002 | 0,010 | 0,049 | 0,336 | 0,015 | 0,170 | 0,007 | 0,005 | 0,029 | 6,480 | 0,031 |
| 27 | 1-OGX-110-MA 27 DR | 0,005 | 0,003 | 0,009 | 0,048 | 0,339 | 0,014 | 0,158 | 0,006 | 0,005 | 0,028 | 7,378 | 0,033 |
| 36 | 1-OGX-110-MA 36 DR | 0,005 | 0,001 | 0,008 | 0,049 | 0,228 | 0,011 | 0,141 | 0,005 | 0,005 | 0,019 | 3,921 | 0,039 |
| 45 | 1-OGX-110-MA 45 DR | 0,006 | 0,003 | 0,002 | 0,061 | 0,098 | 0,012 | 0,082 | 0,003 | 0,001 | 0,021 | 1,080 | 0,018 |
| 54 | 1-OGX-110-MA 54 DR | 0,007 | 0,002 | 0,003 | 0,073 | 0,133 | 0,015 | 0,189 | 0,007 | 0,002 | 0,028 | 1,663 | 0,028 |
| 63 | 1-OGX-110-MA 63 DR | 0,008 | 0,005 | 0,004 | 0,057 | 0,217 | 0,014 | 0,152 | 0,006 | 0,004 | 0,019 | 3,027 | 0,045 |
| 72 | 1-OGX-110-MA 72 DR | 0,012 | 0,000 | 0,003 | 0,099 | 0,123 | 0,025 | 0,211 | 0,013 | 0,002 | 0,018 | 1,233 | 0,029 |
| 81 | 1-OGX-110-MA 81 DR | 0,013 | 0,001 | 0,004 | 0,080 | 0,138 | 0,023 | 0,208 | 0,011 | 0,003 | 0,021 | 1,724 | 0,035 |
| 90 | 1-OGX-110-MA 90 DR | 0,015 | 0,000 | 0,003 | 0,102 | 0,134 | 0,023 | 0,217 | 0,014 | 0,004 | 0,022 | 1,618 | 0,029 |
| 99 | 1-OGX-110-MA 99 DR | 0,015 | 0,002 | 0,001 | 0,097 | 0,106 | 0,026 | 0,299 | 0,015 | 0,005 | 0,022 | 0,587 | 0,028 |
| 108 | 1-OGX-110-MA 108 DR | 0,014 | 0,000 | 0,002 | 0,110 | 0,104 | 0,031 | 0,266 | 0,016 | 0,002 | 0,024 | 0,636 | 0,030 |
| 117 | 1-OGX-110-MA 117 DR | 0,015 | 0,000 | 0,003 | 0,103 | 0,105 | 0,027 | 0,255 | 0,017 | 0,002 | 0,020 | 0,815 | 0,033 |
| 126 | 1-OGX-110-MA 126 DR | 0,014 | 0,000 | 0,002 | 0,090 | 0,126 | 0,026 | 0,208 | 0,011 | 0,001 | 0,032 | 1,694 | 0,029 |
| 135 | 1-OGX-110-MA 135 DR | 0,019 | 0,000 | 0,001 | 0,116 | 0,102 | 0,031 | 0,151 | 0,015 | 0,002 | 0,015 | 0,428 | 0,040 |
| 144 | 1-OGX-110-MA 144 DR | 0,021 | 0,000 | 0,000 | 0,121 | 0,096 | 0,023 | 0,202 | 0,016 | 0,003 | 0,025 | 0,436 | 0,034 |
| 153 | 1-OGX-110-MA 153 DR | 0,018 | 0,000 | 0,001 | 0,116 | 0,118 | 0,022 | 0,214 | 0,013 | 0,003 | 0,025 | 0,556 | 0,036 |
| 162 | 1-OGX-110-MA 162 DR | 0,014 | 0,003 | 0,000 | 0,091 | 0,101 | 0,021 | 0,189 | 0,010 | 0,006 | 0,026 | 0,457 | 0,029 |
| 171 | 1-OGX-110-MA 171 DR | 0,010 | 0,004 | 0,001 | 0,059 | 0,245 | 0,013 | 0,109 | 0,007 | 0,003 | 0,019 | 0,294 | 0,023 |
| 180 | 1-OGX-110-MA 180 DR | 0,007 | 0,003 | 0,001 | 0,041 | 0,263 | 0,007 | 0,051 | 0,004 | 0,002 | 0,018 | 0,217 | 0,022 |
| 189 | 1-OGX-110-MA 189 DR | 0,004 | 0,002 | 0,000 | 0,025 | 0,328 | 0,006 | 0,032 | 0,002 | 0,002 | 0,012 | 0,273 | 0,017 |

b) Poço 1-OGX-93-MA: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Yb, Pb, Nd.

Tabela 3 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-93-MA

| Profundidade (m) | Identificação | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | P (%) | S (%) | Cl (%) | K (%) | Ca (%) | Ti (%) | V (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) |
|------------------|--------------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 1-OGX-93-MA 18 LR | 2,540 | 12,368 | 44,112 | 0,741 | 0,000 | 1,420 | 2,434 | 6,721 | 1,939 | 0,053 | 0,030 | 0,113 | 26,396 | 0,214 | 0,015 | 0,043 | 0,182 |
| 27 | 1-OGX-93-MA 27 LR | 2,906 | 11,840 | 50,061 | 0,873 | 0,000 | 1,310 | 2,555 | 8,021 | 1,944 | 0,048 | 0,023 | 0,076 | 19,532 | 0,195 | 0,010 | 0,026 | 0,062 |
| 36 | 1-OGX-93-MA 36 LR | 2,327 | 9,306 | 50,091 | 0,791 | 0,000 | 0,629 | 3,014 | 9,173 | 1,609 | 0,047 | 0,064 | 0,152 | 21,940 | 0,224 | 0,019 | 0,027 | 0,061 |
| 45 | 1-OGX-93-MA 45 LR | 1,321 | 10,818 | 31,270 | 0,549 | 0,000 | 0,874 | 5,777 | 2,296 | 1,570 | 0,054 | 0,023 | 0,853 | 41,338 | 0,403 | 0,113 | 0,076 | 0,149 |
| 54 | 1-OGX-93-MA 54 LR | 1,742 | 10,328 | 28,117 | 0,493 | 0,000 | 0,806 | 6,149 | 1,914 | 1,351 | 0,044 | 0,032 | 1,241 | 43,278 | 0,450 | 0,112 | 0,065 | 0,155 |
| 63 | 1-OGX-93-MA 63 LR | 2,016 | 11,337 | 30,764 | 0,609 | 0,000 | 1,916 | 8,110 | 3,434 | 1,946 | 0,056 | 0,038 | 0,612 | 36,614 | 0,361 | 0,078 | 0,069 | 0,215 |
| 72 | 1-OGX-93-MA 72 LR | 1,758 | 12,275 | 29,538 | 0,549 | 1,593 | 0,947 | 7,932 | 6,907 | 1,807 | 0,073 | 0,043 | 0,402 | 34,377 | 0,340 | 0,052 | 0,057 | 0,078 |
| 81 | 1-OGX-93-MA 81 LR | 2,100 | 10,220 | 24,231 | 0,531 | 0,715 | 0,619 | 6,256 | 19,121 | 1,677 | 0,051 | 0,035 | 0,974 | 31,913 | 0,279 | 0,049 | 0,057 | 0,166 |
| 90 | 1-OGX-93-MA 90 LR | 2,056 | 6,681 | 18,853 | 0,421 | 1,345 | 0,486 | 4,948 | 45,212 | 1,376 | 0,037 | 0,020 | 0,886 | 16,955 | 0,105 | 0,024 | 0,035 | 0,072 |
| 99 | 1-OGX-93-MA 99 LR | 1,925 | 7,164 | 21,190 | 0,433 | 5,170 | 0,587 | 5,370 | 38,193 | 1,292 | 0,051 | 0,029 | 0,534 | 17,335 | 0,127 | 0,026 | 0,037 | 0,088 |
| 108 | 1-OGX-93-MA 108 LR | 5,406 | 3,963 | 20,087 | 0,503 | 2,258 | 0,410 | 2,623 | 48,914 | 0,980 | 0,058 | 0,008 | 0,759 | 12,791 | 0,103 | 0,021 | 0,070 | 0,271 |
| 117 | 1-OGX-93-MA 117 LR | 2,495 | 10,087 | 36,302 | 0,618 | 0,648 | 0,773 | 10,332 | 14,122 | 1,807 | 0,058 | 0,035 | 0,228 | 21,583 | 0,207 | 0,038 | 0,044 | 0,059 |
| 126 | 1-OGX-93-MA 126 LR | 3,635 | 5,353 | 52,034 | 0,925 | 0,932 | 1,168 | 6,133 | 22,656 | 0,769 | 0,019 | 0,028 | 0,234 | 5,688 | 0,034 | 0,006 | 0,015 | 0,026 |
| 135 | 1-OGX-93-MA 135 LR | 4,205 | 6,163 | 64,662 | 1,113 | 0,511 | 2,131 | 4,876 | 9,928 | 0,697 | 0,004 | 0,041 | 0,082 | 5,167 | 0,097 | 0,007 | 0,012 | 0,024 |

| Profundidade (m) | Identificação | Ga (%) | Rb (%) | Sr (%) | Y (%) | Zr (%) | Nb (%) | Mo (%) | Sn (%) | Ba (%) | Yb (%) | Pb (%) | Nd (%) |
|------------------|--------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 1-OGX-93-MA 18 LR | 0,014 | 0,015 | 0,074 | 0,010 | 0,197 | 0,012 | 0,004 | 0,021 | 0,256 | 0,036 | 0,039 | 0,000 |
| 27 | 1-OGX-93-MA 27 LR | 0,012 | 0,015 | 0,083 | 0,008 | 0,169 | 0,009 | 0,002 | 0,013 | 0,157 | 0,023 | 0,027 | 0,000 |
| 36 | 1-OGX-93-MA 36 LR | 0,010 | 0,016 | 0,080 | 0,007 | 0,137 | 0,007 | 0,003 | 0,017 | 0,184 | 0,028 | 0,027 | 0,000 |
| 45 | 1-OGX-93-MA 45 LR | 0,014 | 0,072 | 0,064 | 0,039 | 0,099 | 0,007 | 0,001 | 0,022 | 2,077 | 0,046 | 0,060 | 0,015 |
| 54 | 1-OGX-93-MA 54 LR | 0,012 | 0,059 | 0,062 | 0,018 | 0,073 | 0,006 | 0,002 | 0,021 | 3,354 | 0,031 | 0,077 | 0,006 |
| 63 | 1-OGX-93-MA 63 LR | 0,020 | 0,113 | 0,084 | 0,032 | 0,118 | 0,010 | 0,003 | 0,016 | 1,324 | 0,040 | 0,051 | 0,013 |
| 72 | 1-OGX-93-MA 72 LR | 0,020 | 0,091 | 0,059 | 0,022 | 0,085 | 0,010 | 0,005 | 0,018 | 0,791 | 0,042 | 0,072 | 0,057 |
| 81 | 1-OGX-93-MA 81 LR | 0,012 | 0,064 | 0,053 | 0,019 | 0,075 | 0,008 | 0,012 | 0,014 | 0,658 | 0,028 | 0,063 | 0,000 |
| 90 | 1-OGX-93-MA 90 LR | 0,007 | 0,040 | 0,054 | 0,014 | 0,046 | 0,005 | 0,004 | 0,012 | 0,248 | 0,015 | 0,044 | 0,000 |
| 99 | 1-OGX-93-MA 99 LR | 0,009 | 0,046 | 0,081 | 0,011 | 0,047 | 0,004 | 0,004 | 0,012 | 0,192 | 0,018 | 0,024 | 0,002 |
| 108 | 1-OGX-93-MA 108 LR | 0,003 | 0,024 | 0,220 | 0,008 | 0,030 | 0,000 | 0,004 | 0,016 | 0,397 | 0,025 | 0,048 | 0,000 |
| 117 | 1-OGX-93-MA 117 LR | 0,013 | 0,080 | 0,090 | 0,016 | 0,091 | 0,009 | 0,002 | 0,014 | 0,206 | 0,019 | 0,023 | 0,001 |
| 126 | 1-OGX-93-MA 126 LR | 0,002 | 0,018 | 0,038 | 0,004 | 0,039 | 0,003 | 0,001 | 0,018 | 0,111 | 0,008 | 0,011 | 0,000 |
| 135 | 1-OGX-93-MA 135 LR | 0,002 | 0,010 | 0,019 | 0,000 | 0,032 | 0,003 | 0,001 | 0,021 | 0,156 | 0,004 | 0,009 | 0,025 |

c) Poço 1-OGX-101-MA: Mg, Al, Si, Pb, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Nd, Yb.

Tabela 4 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-101-MA

| Profundidade (m) | Identificação | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Pb (%) | P (%) | S (%) | Cl (%) | K (%) | Ca (%) | Ti (%) | V (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) |
|------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 18 | 1-OGX-101-MA 18 LR | 1,375 | 7,194 | 25,153 | 0,067 | 0,529 | 0,000 | 0,836 | 3,172 | 1,889 | 1,070 | 0,022 | 0,017 | 0,788 | 56,098 | 0,5764 | 0,0764 | 0,06747 | 0,2189 |
| 27 | 1-OGX-101-MA 27 LR | 2,241 | 12,228 | 32,906 | 0,033 | 0,579 | 0,000 | 1,426 | 8,153 | 3,990 | 2,372 | 0,066 | 0,047 | 0,451 | 33,83 | 0,3539 | 0,0582 | 0,05351 | 0,1011 |
| 36 | 1-OGX-101-MA 36 LR | 1,659 | 11,724 | 32,797 | 0,033 | 0,623 | 0,132 | 1,822 | 7,947 | 6,229 | 2,702 | 0,072 | 0,044 | 0,553 | 32,322 | 0,3244 | 0,0544 | 0,05128 | 0,0763 |
| 45 | 1-OGX-101-MA 45 LR | 2,646 | 13,250 | 33,721 | 0,033 | 0,614 | 0,232 | 1,960 | 8,458 | 2,069 | 2,336 | 0,071 | 0,046 | 0,300 | 32,971 | 0,3317 | 0,0563 | 0,04844 | 0,0808 |
| 54 | 1-OGX-101-MA 54 LR | 2,104 | 12,907 | 33,935 | 0,035 | 0,559 | 0,114 | 1,560 | 8,642 | 2,224 | 2,228 | 0,066 | 0,051 | 0,275 | 34,123 | 0,3384 | 0,0575 | 0,04909 | 0,0775 |
| 63 | 1-OGX-101-MA 63 LR | 2,768 | 12,284 | 33,270 | 0,032 | 0,684 | 0,948 | 1,897 | 8,951 | 3,568 | 2,037 | 0,072 | 0,043 | 0,246 | 31,842 | 0,3347 | 0,0611 | 0,06505 | 0,1256 |
| 72 | 1-OGX-101-MA 72 LR | 2,132 | 8,414 | 47,697 | 0,025 | 0,874 | 1,234 | 1,151 | 8,597 | 14,009 | 1,581 | 0,034 | 0,020 | 0,239 | 13,138 | 0,1434 | 0,0235 | 0,02971 | 0,0785 |
| 81 | 1-OGX-101-MA 81 LR | 2,319 | 9,140 | 23,457 | 0,020 | 0,703 | 2,921 | 0,778 | 6,363 | 29,860 | 1,548 | 0,074 | 0,042 | 0,384 | 21,601 | 0,1775 | 0,0387 | 0,06517 | 0,0427 |
| 90 | 1-OGX-101-MA 90 LR | 2,135 | 4,089 | 9,492 | 0,005 | 0,477 | 17,986 | 0,656 | 2,597 | 52,601 | 0,776 | 0,032 | 0,017 | 0,172 | 8,452 | 0,0522 | 0,0139 | 0,02322 | 0,0151 |
| 99 | 1-OGX-101-MA 99 LR | 3,612 | 3,094 | 11,023 | 0,010 | 0,397 | 14,539 | 0,692 | 1,720 | 56,673 | 0,677 | 0,034 | 0,006 | 0,275 | 6,389 | 0,0484 | 0,0108 | 0,02574 | 0,0730 |
| 108 | 1-OGX-101-MA 108 LR | 6,835 | 3,377 | 22,032 | 0,022 | 0,579 | 3,512 | 1,649 | 2,173 | 44,203 | 0,967 | 0,061 | 0,017 | 0,539 | 13,086 | 0,0967 | 0,0205 | 0,04234 | 0,1266 |
| 117 | 1-OGX-101-MA 117 LR | 2,085 | 10,953 | 33,533 | 0,035 | 0,658 | 1,010 | 1,682 | 12,234 | 5,293 | 2,461 | 0,082 | 0,044 | 0,152 | 28,377 | 0,2971 | 0,0537 | 0,09938 | 0,0578 |
| 126 | 1-OGX-101-MA 126 LR | 1,385 | 10,653 | 34,344 | 0,032 | 0,653 | 0,555 | 1,527 | 12,367 | 4,025 | 2,239 | 0,075 | 0,040 | 0,138 | 30,318 | 0,3178 | 0,0474 | 0,09285 | 0,0527 |
| 135 | 1-OGX-101-MA 135 LR | 1,955 | 10,701 | 32,631 | 0,034 | 0,645 | 0,652 | 1,278 | 12,739 | 3,710 | 2,297 | 0,084 | 0,045 | 0,142 | 31,475 | 0,3196 | 0,0518 | 0,10174 | 0,0663 |
| 144 | 1-OGX-101-MA 144 LR | 2,897 | 10,811 | 35,064 | 0,042 | 0,691 | 0,171 | 1,158 | 11,228 | 8,010 | 2,455 | 0,070 | 0,048 | 0,252 | 25,741 | 0,2668 | 0,0409 | 0,06109 | 0,2721 |
| 153 | 1-OGX-101-MA 156 LR | 1,410 | 8,075 | 63,913 | 0,008 | 1,178 | 0,551 | 2,216 | 6,862 | 5,153 | 1,203 | 0,023 | 0,041 | 0,082 | 8,747 | 0,0906 | 0,0134 | 0,02066 | 0,0424 |

| Profundidade (m) | Identificação | Ga (%) | As (%) | Rb (%) | Sr (%) | Y (%) | Zr (%) | Nb (%) | Mo (%) | Sn (%) | Ba (%) | Nd (%) | Yb (%) |
|------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 1-OGX-101-MA 18 LR | 0,000 | 0,000 | 0,038 | 0,031 | 0,014 | 0,192 | 0,005 | 0,003 | 0,015 | 0,498 | 0,020 | 0,038 |
| 27 | 1-OGX-101-MA 27 LR | 0,020 | 0,000 | 0,120 | 0,098 | 0,025 | 0,143 | 0,015 | 0,000 | 0,019 | 0,621 | 0,017 | 0,029 |
| 36 | 1-OGX-101-MA 36 LR | 0,021 | 0,000 | 0,128 | 0,119 | 0,028 | 0,168 | 0,021 | 0,003 | 0,015 | 0,271 | 0,019 | 0,025 |
| 45 | 1-OGX-101-MA 45 LR | 0,024 | 0,000 | 0,132 | 0,084 | 0,024 | 0,146 | 0,018 | 0,002 | 0,021 | 0,272 | 0,024 | 0,029 |
| 54 | 1-OGX-101-MA 54 LR | 0,025 | 0,000 | 0,138 | 0,073 | 0,025 | 0,137 | 0,017 | 0,001 | 0,018 | 0,170 | 0,026 | 0,024 |
| 63 | 1-OGX-101-MA 63 LR | 0,023 | 0,000 | 0,132 | 0,097 | 0,023 | 0,137 | 0,013 | 0,007 | 0,020 | 0,288 | 0,011 | 0,021 |
| 72 | 1-OGX-101-MA 72 LR | 0,010 | 0,003 | 0,065 | 0,065 | 0,011 | 0,103 | 0,004 | 0,004 | 0,023 | 0,246 | 0,008 | 0,027 |
| 81 | 1-OGX-101-MA 81 LR | 0,013 | 0,000 | 0,077 | 0,165 | 0,010 | 0,060 | 0,006 | 0,004 | 0,013 | 0,096 | 0,005 | 0,017 |
| 90 | 1-OGX-101-MA 90 LR | 0,004 | 0,003 | 0,022 | 0,257 | 0,003 | 0,021 | 0,003 | 0,002 | 0,012 | 0,063 | 0,000 | 0,018 |
| 99 | 1-OGX-101-MA 99 LR | 0,003 | 0,003 | 0,011 | 0,363 | 0,002 | 0,017 | 0,002 | 0,002 | 0,013 | 0,273 | 0,000 | 0,011 |
| 108 | 1-OGX-101-MA 108 LR | 0,004 | 0,007 | 0,019 | 0,266 | 0,006 | 0,026 | 0,002 | 0,004 | 0,015 | 0,301 | 0,000 | 0,013 |
| 117 | 1-OGX-101-MA 117 LR | 0,021 | 0,000 | 0,134 | 0,099 | 0,024 | 0,190 | 0,017 | 0,004 | 0,016 | 0,359 | 0,006 | 0,022 |
| 126 | 1-OGX-101-MA 126 LR | 0,019 | 0,000 | 0,124 | 0,086 | 0,024 | 0,179 | 0,014 | 0,002 | 0,023 | 0,617 | 0,016 | 0,024 |
| 135 | 1-OGX-101-MA 135 LR | 0,021 | 0,000 | 0,136 | 0,092 | 0,026 | 0,195 | 0,016 | 0,003 | 0,022 | 0,523 | 0,010 | 0,030 |
| 144 | 1-OGX-101-MA 144 LR | 0,019 | 0,000 | 0,110 | 0,097 | 0,026 | 0,198 | 0,015 | 0,003 | 0,017 | 0,182 | 0,023 | 0,031 |
| 153 | 1-OGX-101-MA 156 LR | 0,005 | 0,002 | 0,022 | 0,027 | 0,006 | 0,048 | 0,003 | 0,002 | 0,021 | 0,176 | 0,034 | 0,025 |

d) Poço 4-OGX-49-MA: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, Yb, Pb, Nd.

Tabela 5 - Elementos obtidos através do equipamento EDXRF para o poço 1-OGX-49-MA

| Profundidade (m) | Identificação | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | P (%) | S (%) | Cl (%) | K (%) | Ca (%) | Ti (%) | V (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) |
|------------------|--------------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 4-OGX-49-MA 18 LR | 1,916 | 7,804 | 44,423 | 0,885 | 0,000 | 0,994 | 8,571 | 2,294 | 1,882 | 0,031 | 0,002 | 1,447 | 23,103 | 0,274 | 0,091 | 0,049 | 0,187 |
| 27 | 4-OGX-49-MA 27 LR | 1,296 | 9,116 | 37,392 | 0,706 | 0,000 | 1,017 | 7,950 | 9,067 | 2,256 | 0,040 | 0,026 | 1,332 | 26,389 | 0,265 | 0,033 | 0,043 | 0,091 |
| 36 | 4-OGX-49-MA 36 LR | 1,704 | 9,953 | 35,370 | 0,679 | 0,621 | 0,703 | 7,905 | 8,283 | 2,664 | 0,056 | 0,029 | 0,633 | 29,447 | 0,299 | 0,044 | 0,049 | 0,256 |
| 45 | 4-OGX-49-MA 45 LR | 1,806 | 12,874 | 35,358 | 0,590 | 0,112 | 0,831 | 8,362 | 4,570 | 2,354 | 0,064 | 0,043 | 0,396 | 30,939 | 0,303 | 0,050 | 0,050 | 0,081 |
| 54 | 4-OGX-49-MA 54 LR | 1,495 | 13,202 | 34,603 | 0,551 | 1,000 | 0,730 | 8,548 | 3,417 | 2,175 | 0,066 | 0,049 | 0,315 | 32,097 | 0,318 | 0,051 | 0,061 | 0,088 |
| 63 | 4-OGX-49-MA 63 LR | 2,183 | 13,443 | 33,353 | 0,571 | 1,606 | 0,713 | 8,878 | 3,269 | 2,050 | 0,066 | 0,052 | 0,188 | 32,115 | 0,323 | 0,053 | 0,048 | 0,110 |
| 72 | 4-OGX-49-MA 72 LR | 1,533 | 10,569 | 32,861 | 0,636 | 3,059 | 0,846 | 9,038 | 9,634 | 2,239 | 0,067 | 0,042 | 0,307 | 27,121 | 0,275 | 0,047 | 0,060 | 0,488 |
| 81 | 4-OGX-49-MA 81 DR | 2,573 | 6,969 | 47,315 | 0,763 | 0,767 | 0,947 | 7,845 | 21,944 | 1,209 | 0,015 | 0,003 | 0,369 | 8,564 | 0,056 | 0,017 | 0,019 | 0,029 |
| 90 | 4-OGX-49-MA 90 DR | 3,343 | 5,820 | 28,509 | 0,587 | 1,330 | 0,439 | 5,583 | 33,909 | 1,422 | 0,056 | 0,034 | 0,606 | 16,567 | 0,143 | 0,024 | 0,053 | 0,884 |
| 99 | 4-OGX-49-MA 99 DR | 3,512 | 4,489 | 16,949 | 0,472 | 4,551 | 0,526 | 3,689 | 47,577 | 1,096 | 0,062 | 0,026 | 1,274 | 14,691 | 0,130 | 0,027 | 0,059 | 0,022 |
| 108 | 4-OGX-49-MA 108 DR | 2,412 | 4,570 | 64,046 | 1,262 | 0,593 | 1,423 | 4,735 | 15,794 | 0,549 | 0,009 | 0,000 | 0,185 | 4,024 | 0,079 | 0,000 | 0,011 | 0,047 |
| 117 | 4-OGX-49-MA 117 DR | 2,269 | 3,136 | 76,962 | 1,301 | 0,000 | 1,778 | 4,887 | 7,336 | 0,373 | 0,002 | 0,000 | 0,062 | 1,582 | 0,032 | 0,000 | 0,008 | 0,009 |

| Profundidade (m) | Identificação | Ga (%) | Rb (%) | Sr (%) | Y (%) | Zr (%) | Nb (%) | Mo (%) | Sn (%) | Ba (%) | Yb (%) | Pb (%) | Nd (%) |
|------------------|--------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 18 | 4-OGX-49-MA 18 LR | 0,007 | 0,072 | 0,086 | 0,071 | 0,207 | 0,008 | 0,002 | 0,023 | 5,498 | 0,013 | 0,061 | 0,000 |
| 27 | 4-OGX-49-MA 27 LR | 0,011 | 0,081 | 0,099 | 0,029 | 0,271 | 0,013 | 0,004 | 0,019 | 2,385 | 0,025 | 0,032 | 0,000 |
| 36 | 4-OGX-49-MA 36 LR | 0,015 | 0,102 | 0,105 | 0,043 | 0,195 | 0,017 | 0,002 | 0,023 | 0,722 | 0,026 | 0,047 | 0,007 |
| 45 | 4-OGX-49-MA 45 LR | 0,020 | 0,112 | 0,105 | 0,026 | 0,136 | 0,015 | 0,001 | 0,020 | 0,698 | 0,019 | 0,038 | 0,015 |
| 54 | 4-OGX-49-MA 54 LR | 0,022 | 0,121 | 0,108 | 0,026 | 0,119 | 0,016 | 0,002 | 0,022 | 0,689 | 0,033 | 0,034 | 0,027 |
| 63 | 4-OGX-49-MA 63 LR | 0,021 | 0,135 | 0,127 | 0,022 | 0,115 | 0,016 | 0,003 | 0,025 | 0,428 | 0,024 | 0,039 | 0,024 |
| 72 | 4-OGX-49-MA 72 LR | 0,019 | 0,110 | 0,128 | 0,024 | 0,160 | 0,014 | 0,007 | 0,018 | 0,582 | 0,036 | 0,046 | 0,016 |
| 81 | 4-OGX-49-MA 81 DR | 0,006 | 0,061 | 0,081 | 0,012 | 0,080 | 0,004 | 0,002 | 0,022 | 0,276 | 0,018 | 0,014 | 0,017 |
| 90 | 4-OGX-49-MA 90 DR | 0,010 | 0,049 | 0,165 | 0,009 | 0,054 | 0,005 | 0,005 | 0,021 | 0,264 | 0,041 | 0,062 | 0,000 |
| 99 | 4-OGX-49-MA 99 DR | 0,007 | 0,038 | 0,130 | 0,008 | 0,049 | 0,004 | 0,008 | 0,024 | 0,533 | 0,021 | 0,019 | 0,000 |
| 108 | 4-OGX-49-MA 108 DR | 0,002 | 0,009 | 0,026 | 0,003 | 0,033 | 0,003 | 0,003 | 0,022 | 0,065 | 0,024 | 0,011 | 0,002 |
| 117 | 4-OGX-49-MA 117 DR | 0,001 | 0,005 | 0,010 | 0,001 | 0,023 | 0,001 | 0,001 | 0,008 | 0,022 | 0,013 | 0,004 | 0,035 |

5.2 Tratamento dos Dados

A fase pós-laboratorial deste trabalho abrange o tratamento dos dados obtidos através do EDXRF, que foi realizado através do software Microsoft Excel, para que a partir dos dados geoquímicos encontrados das amostras analisadas, fossem elaborados cálculos, razões e gráficos para auxiliar na visualização e na interpretação das informações obtidas.

Também foi utilizado o software *Trace*, que é um software que foi disponibilizado gratuitamente pela empresa criadora do mesmo (K2 Sistemas - empresa de consultoria em Tecnologia de Informação), que tem como objetivo auxiliar e agilizar o trabalho dos intérpretes de dados geológicos durante a exploração petrolífera, através de uma interface gráfica intuitiva, com diferentes métodos de visualização, que facilitam a elaboração de modelos geológicos. Esse software foi usado como apoio para a interpretação dos dados oriundos do EDXRF, associados aos dados de perfis compostos dos poços, dados palinológicos, dentre outros, para cada amostra de cada poço estudado.

5.2.1 Principais Razões utilizadas na determinação dos Parâmetros Geoquímicos

Após ampla pesquisa bibliográfica e considerando a análise das diversas razões de elementos identificados através do equipamento EDXRF, as principais razões a serem estudadas nesse trabalho são: Ti/Ca, Fe/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca, Rb/Sr e S/Cl.

A seguir são apresentados os gráficos das análises das razões escolhidas para este trabalho (Figuras 17 a 20).

a) Poço 1-OGX-110-MA:

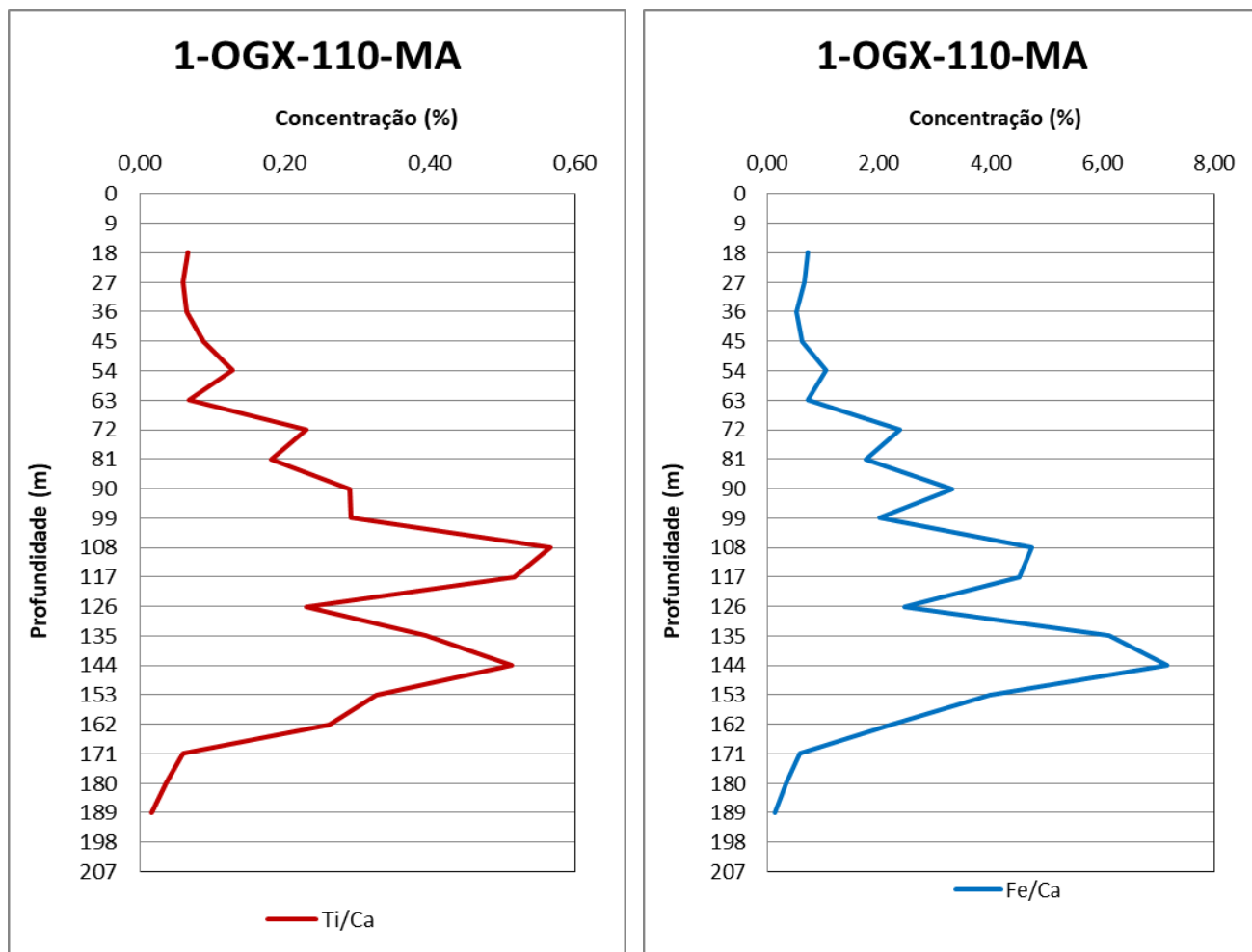


Figura 17 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca.

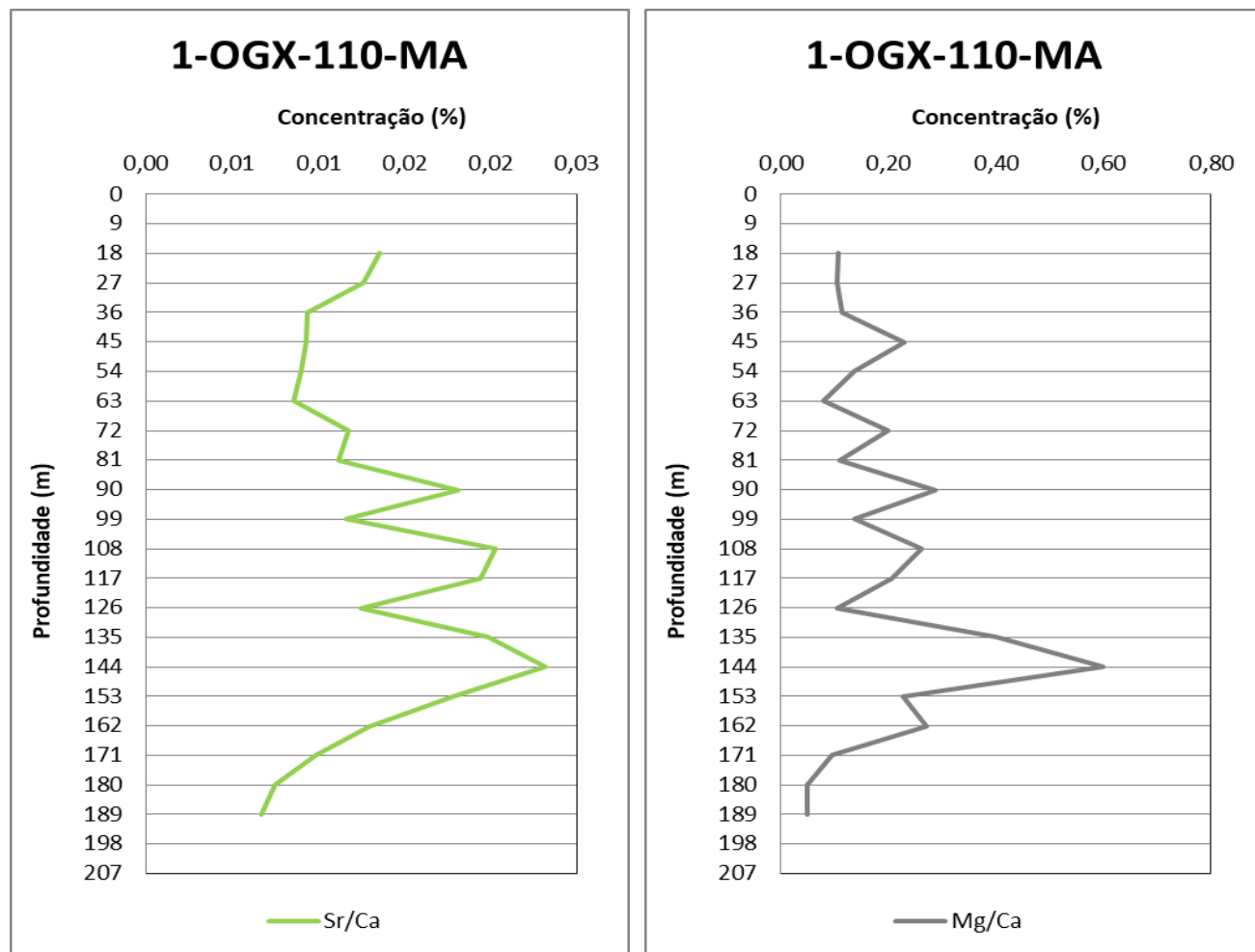


Figura 18 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca.

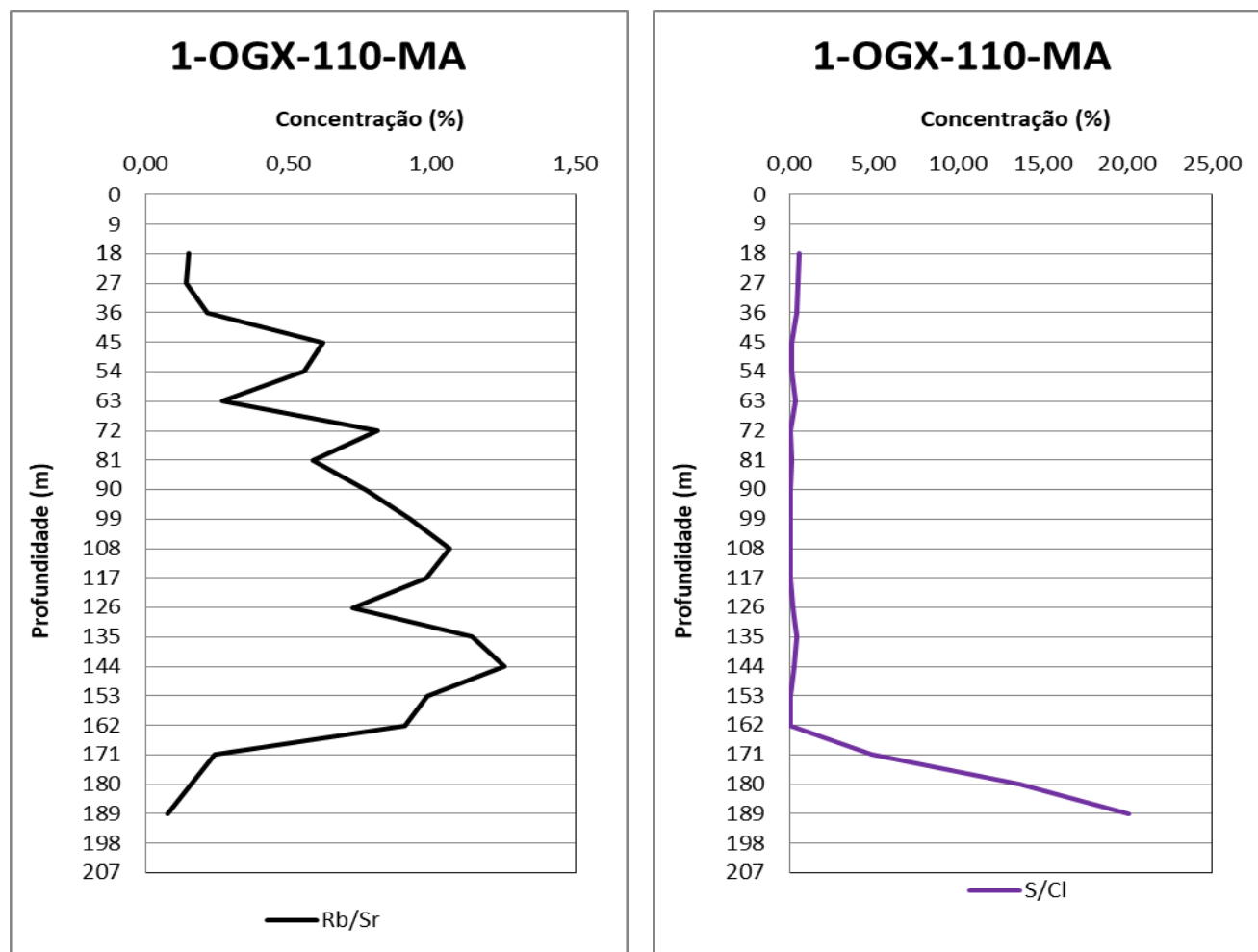


Figura 19 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-110-MA – razões Rb/Sr e S/Cl.

b) Poço 1-OGX-93-MA:

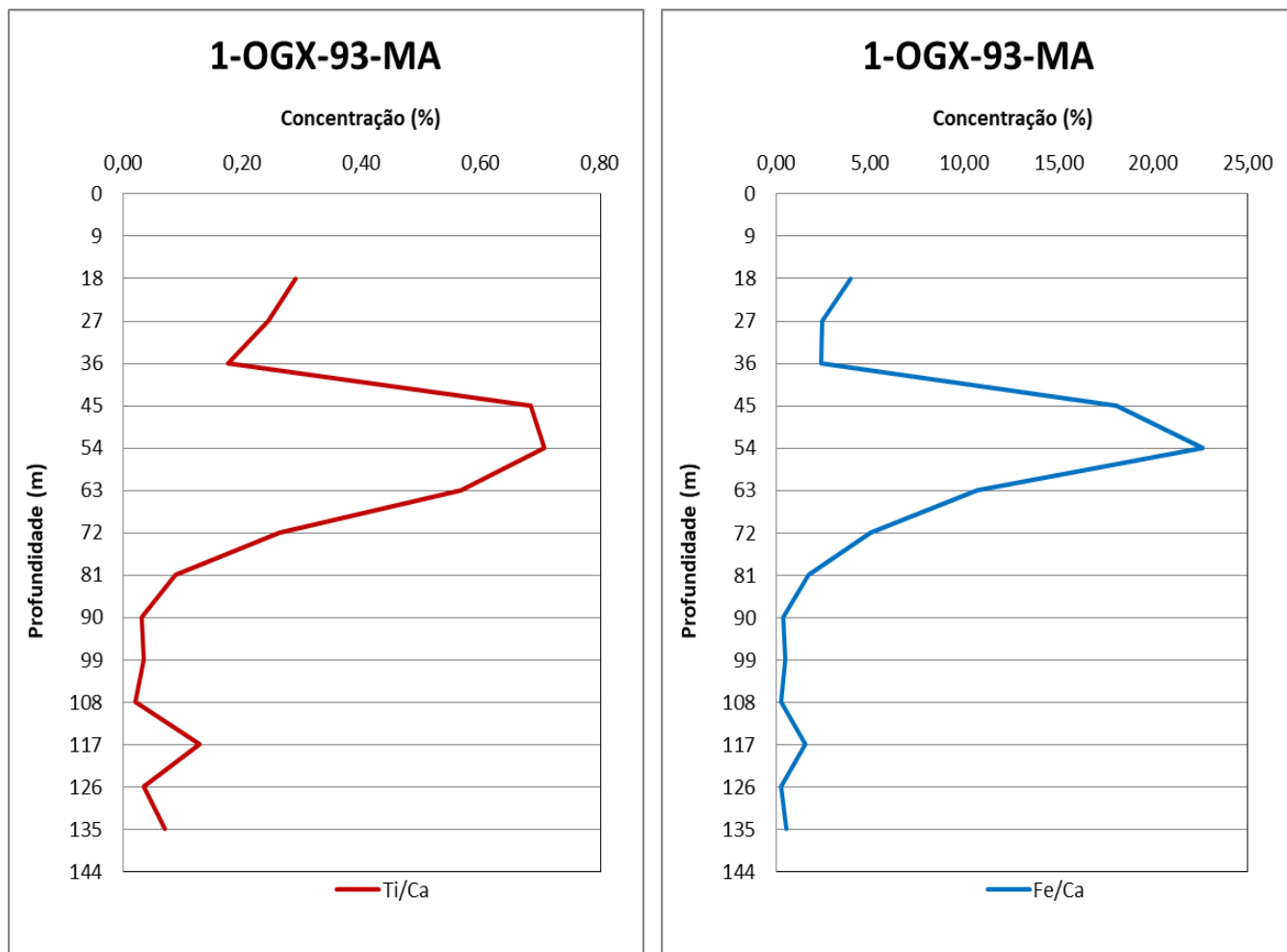


Figura 20 - Gráficos das principais razões i analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca.

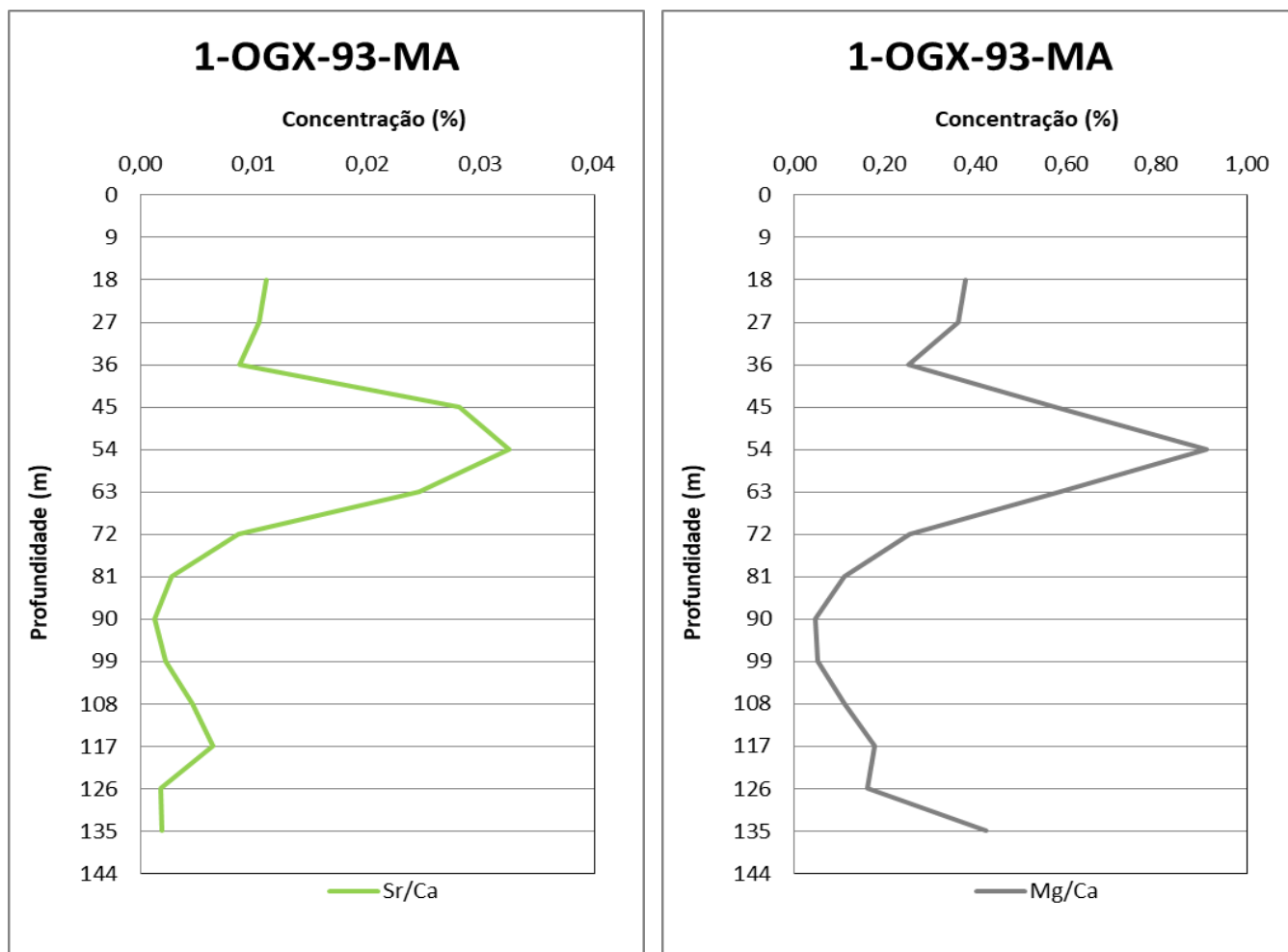


Figura 21 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca.

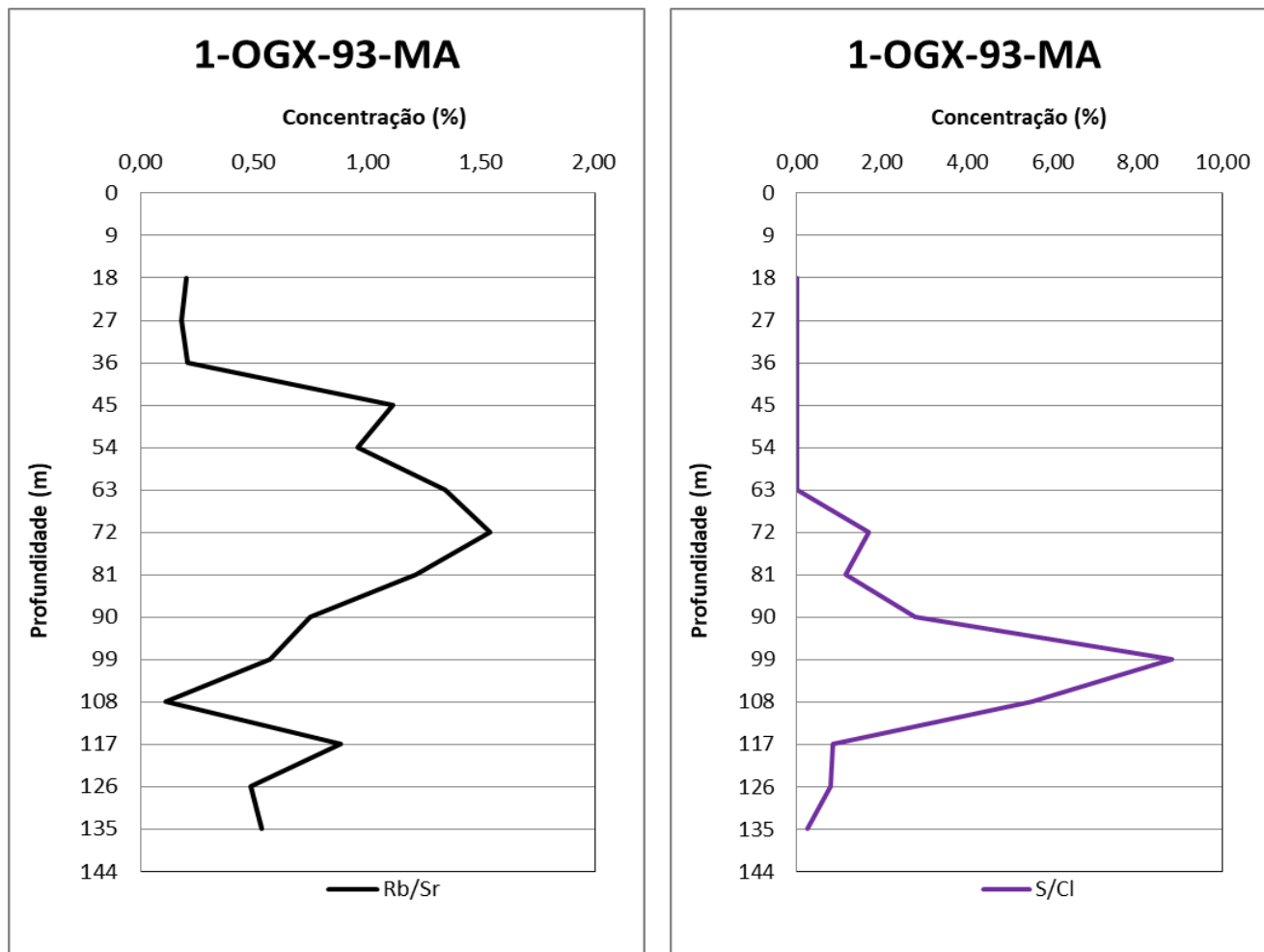


Figura 22 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-93-MA – razões Rb/Sr e S/Cl.

c) Poço 1-OGX-101-MA:

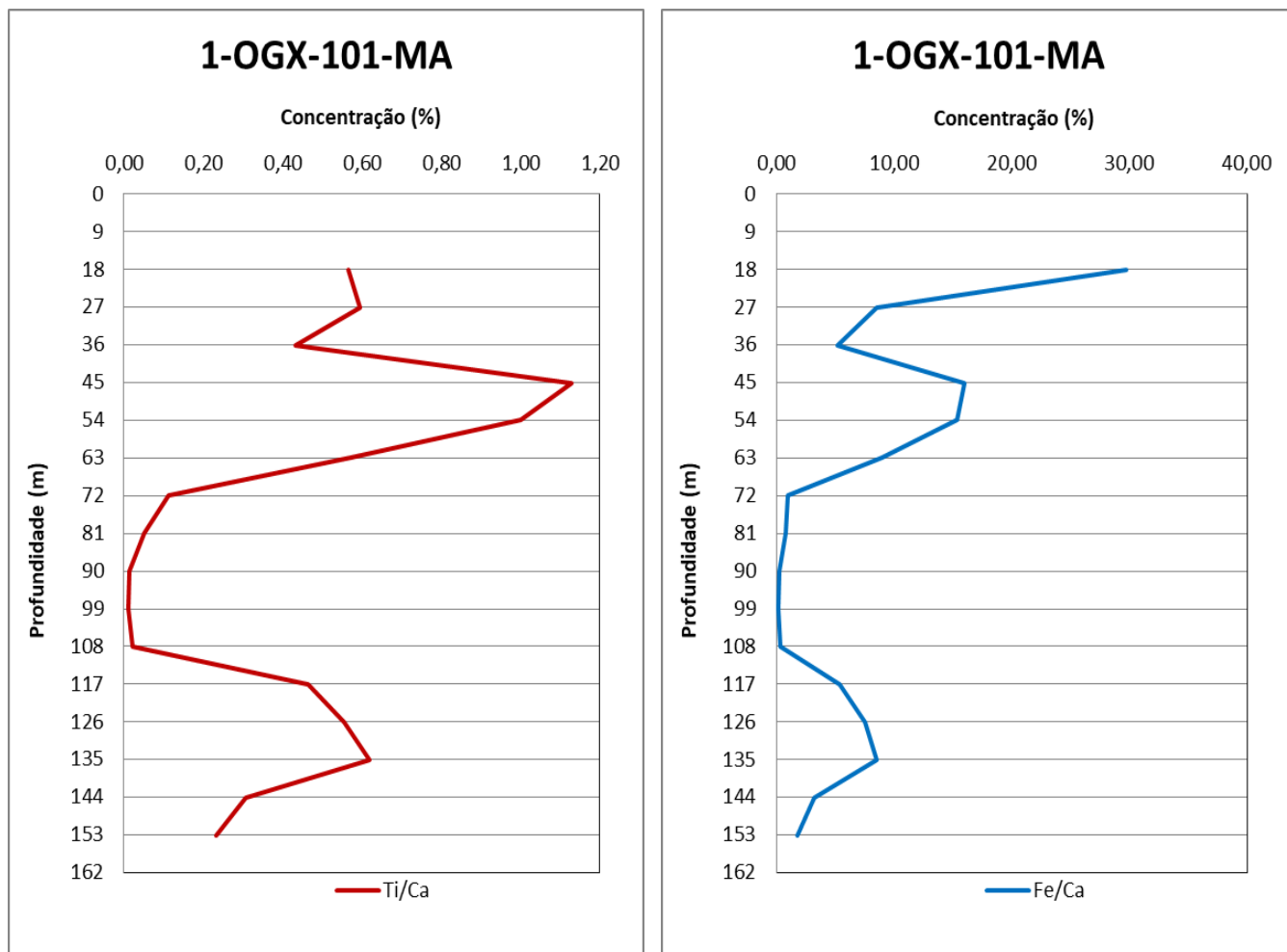


Figura 23 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca.

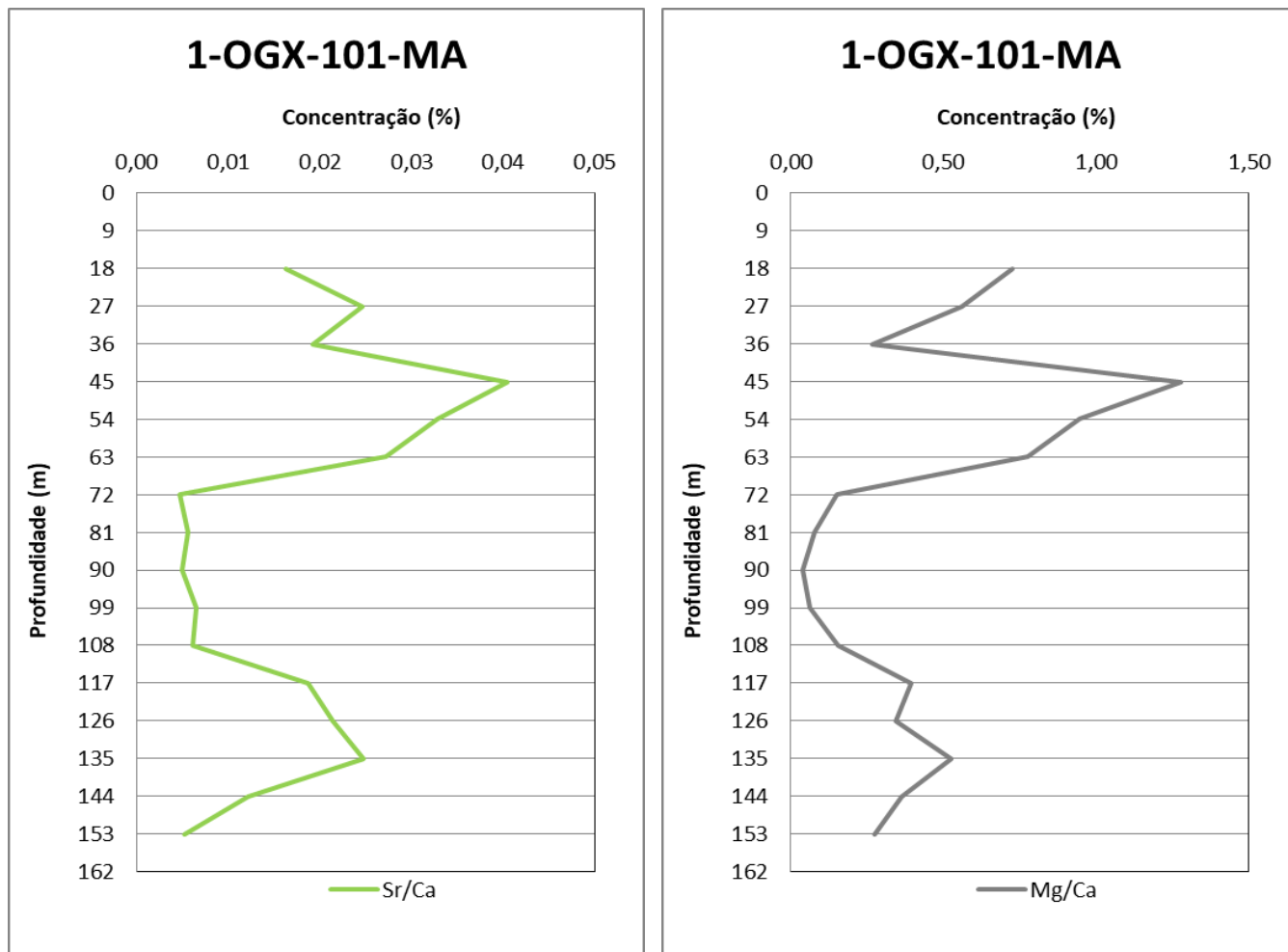


Figura 24 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca.

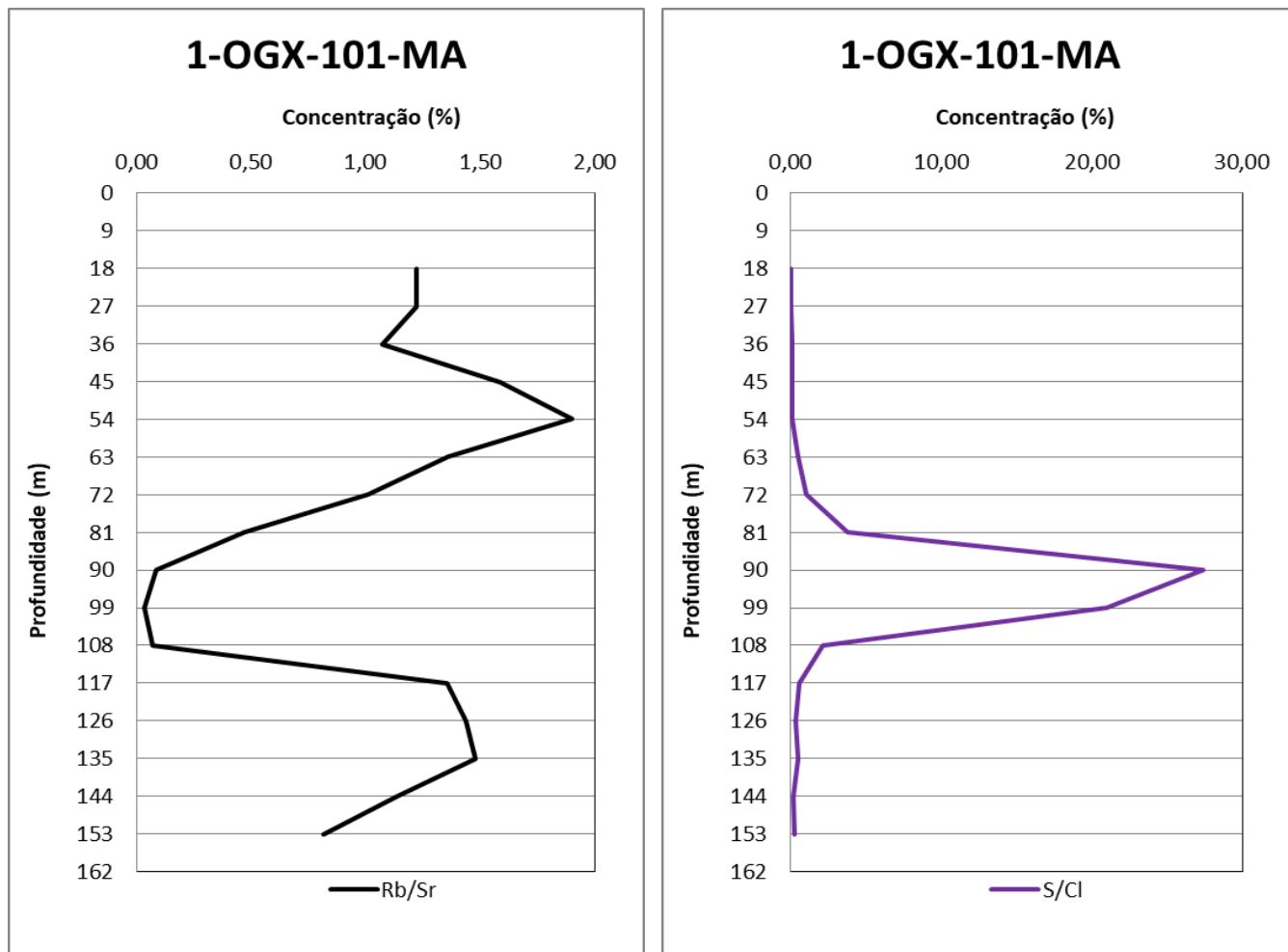


Figura 25 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 1-OGX-101-MA – razões Rb/Sr e S/Cl.

d) Poço 4-OGX-49-MA:

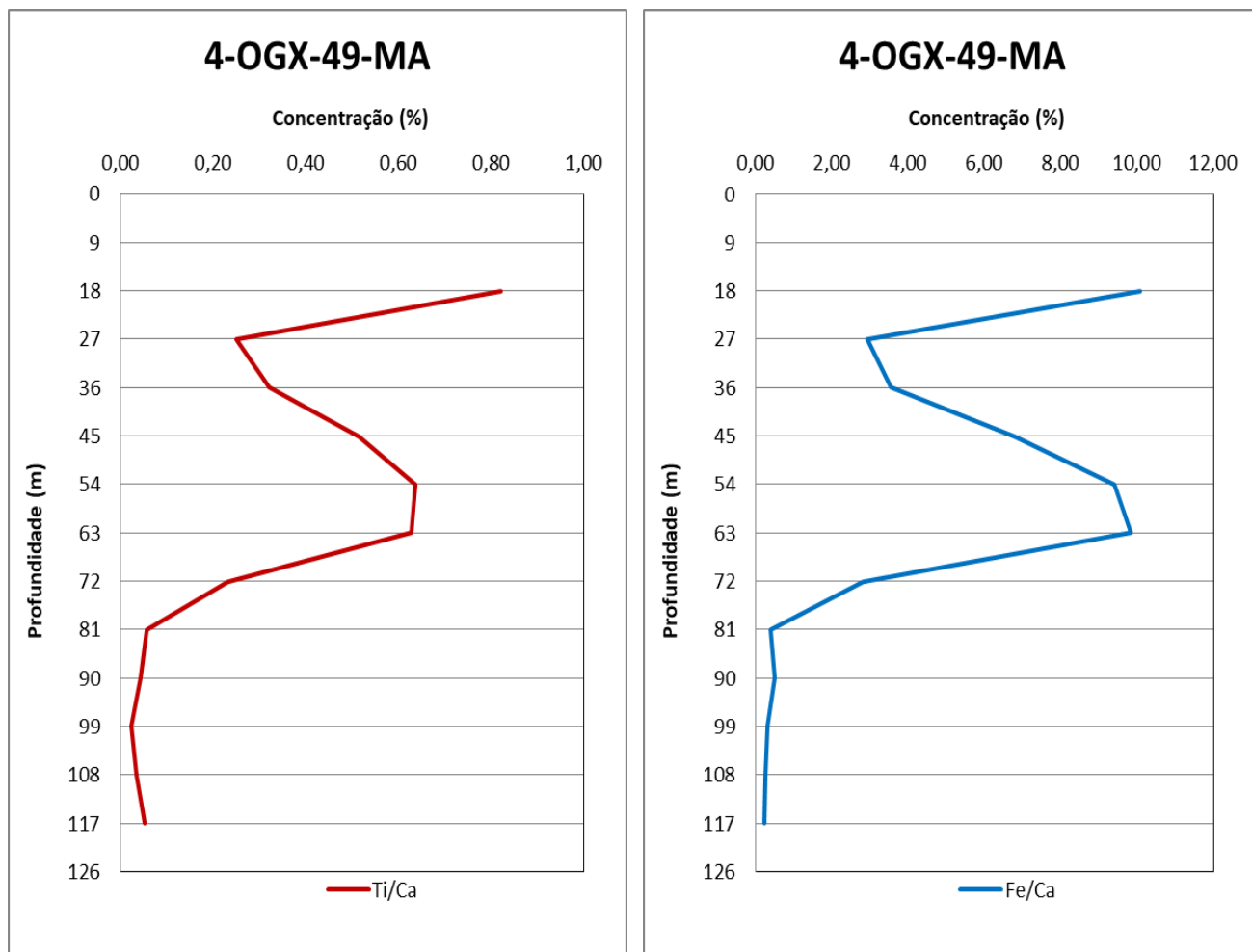


Figura 26 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Ti/Ca e Fe/Ca.

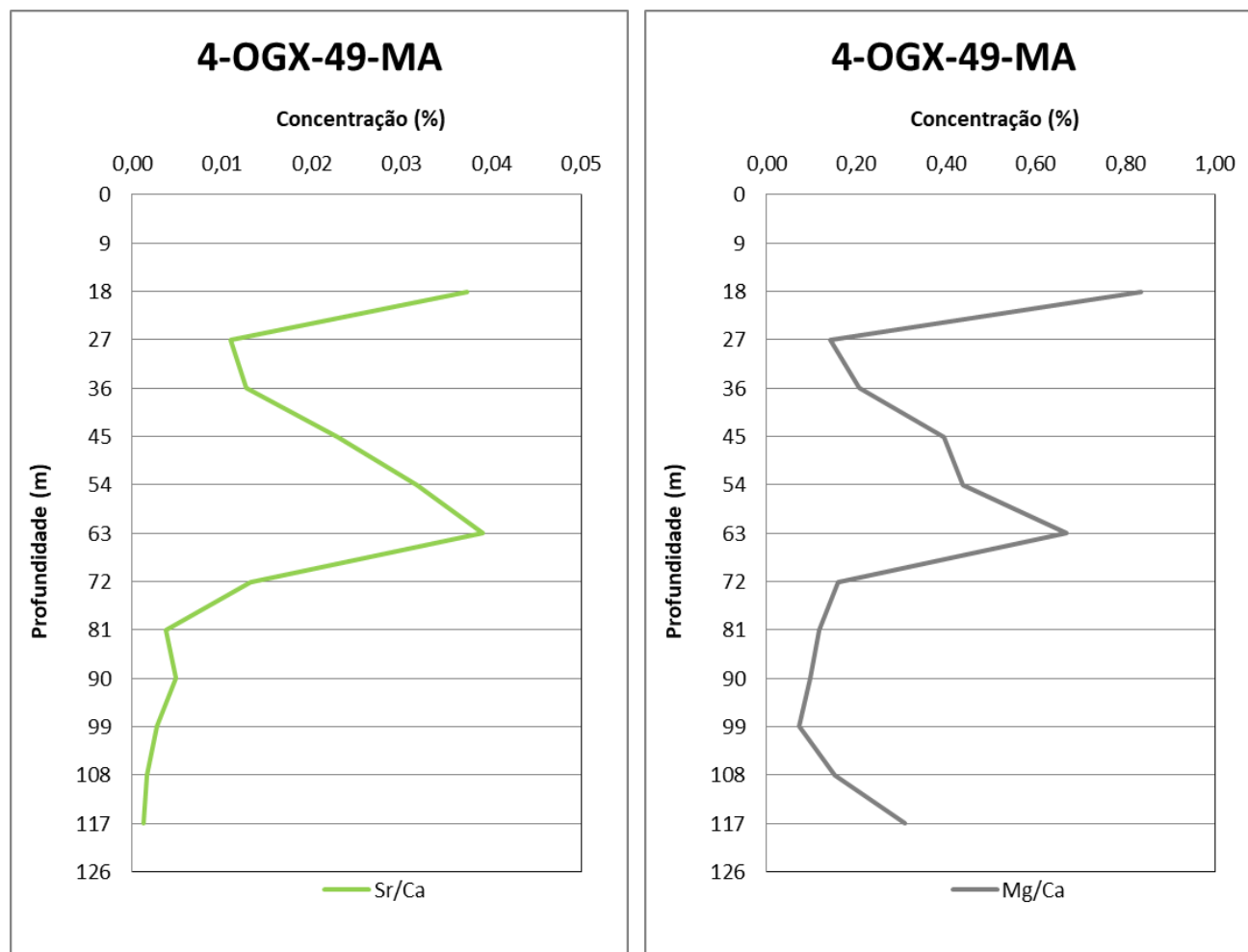


Figura 27 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Sr/Ca e Mg/Ca.

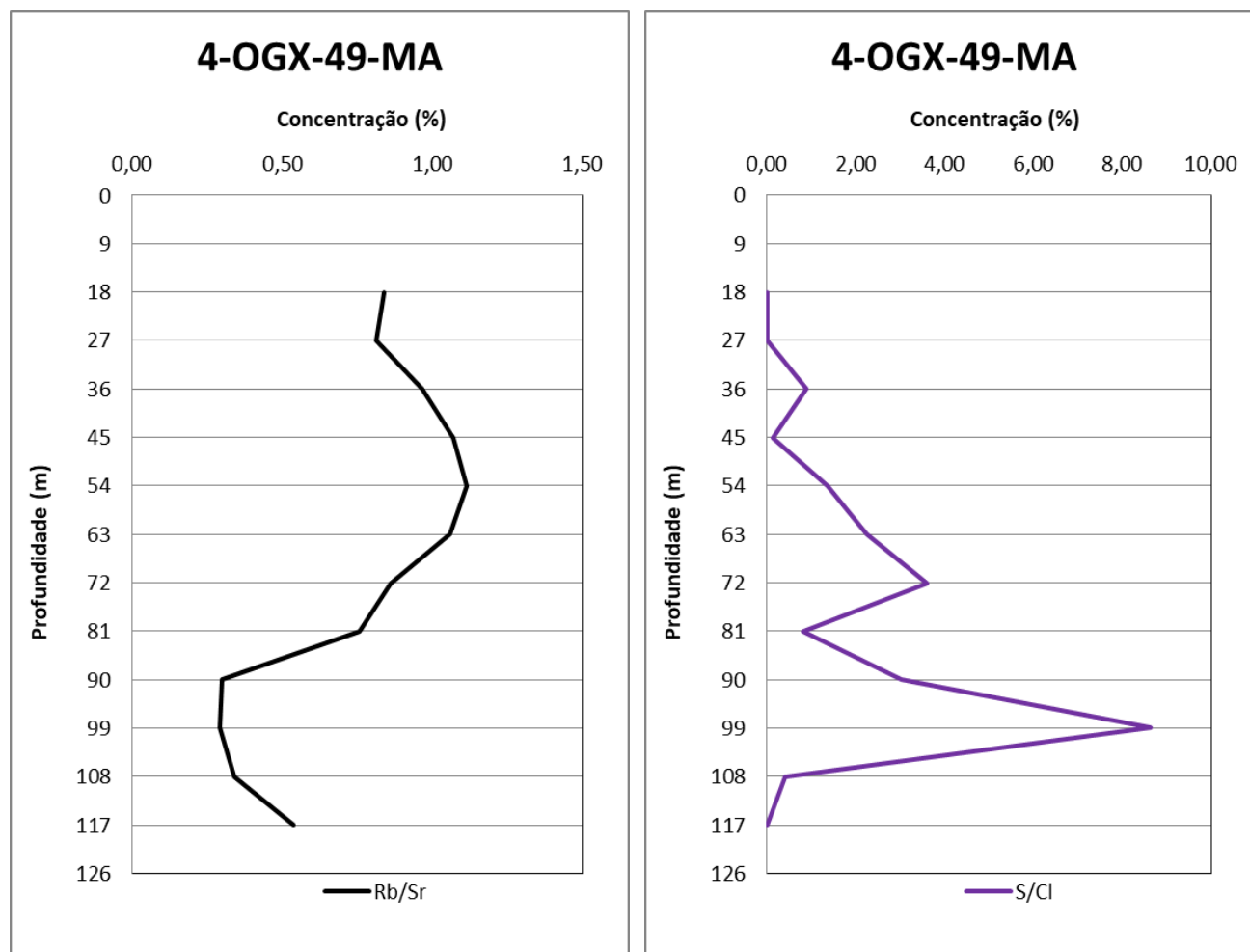


Figura 28 - Gráficos das principais razões analisadas para as amostras do poço 4-OGX-49-MA – razões Rb/Sr e S/Cl.

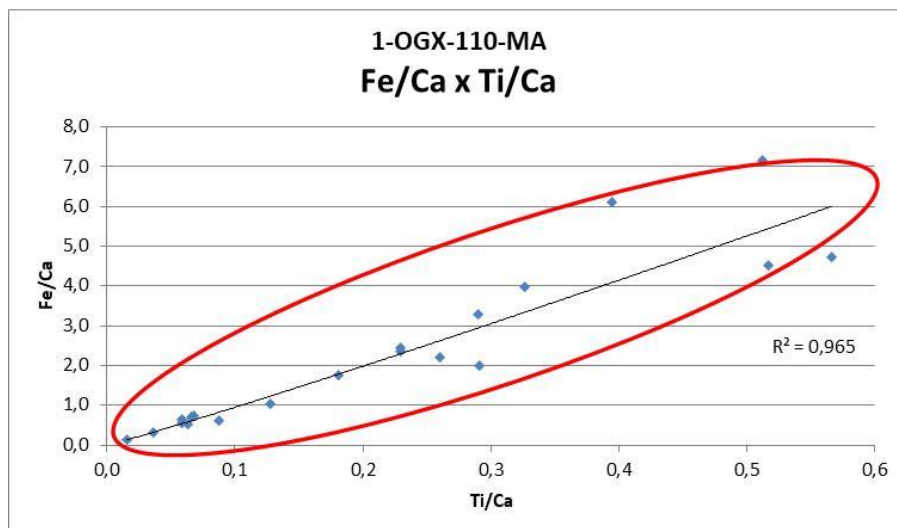
Podem ser observadas similaridades entre o comportamento das curvas das razões Ti/Ca, Fe/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca e Rb/Sr, para os poços analisados. Também pode ser notado o comportamento inverso quando analisada a curva da razão S/Cl, ou seja, nas profundidades onde ocorre aumento da concentração das razões Ti/Ca, Fe/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca e Rb/Sr, geralmente acontece o decréscimo da razão S/Cl, sugerindo que estes proxies são possíveis indicadores de origem sedimentar distinta na região estudada.

No capítulo 6 serão aprofundadas as razões desses comportamentos.

5.2.2 Listagem das Principais correlações entre Razões selecionadas.

As principais correlações entre as razões selecionadas nesse estudo são:

- a) Fe/Ca x Ti/Ca (Figura 21): as curvas de tendência apresentam uma mesma direção em todas as correlações realizadas, o que pode indicar origem comum do material sedimentar ou a mesma composição dos sedimentos. Os valores mais elevados existentes nos gráficos apontam para regiões com maiores concentrações dos elementos Fe e Ti, indicadores de aporte continental.



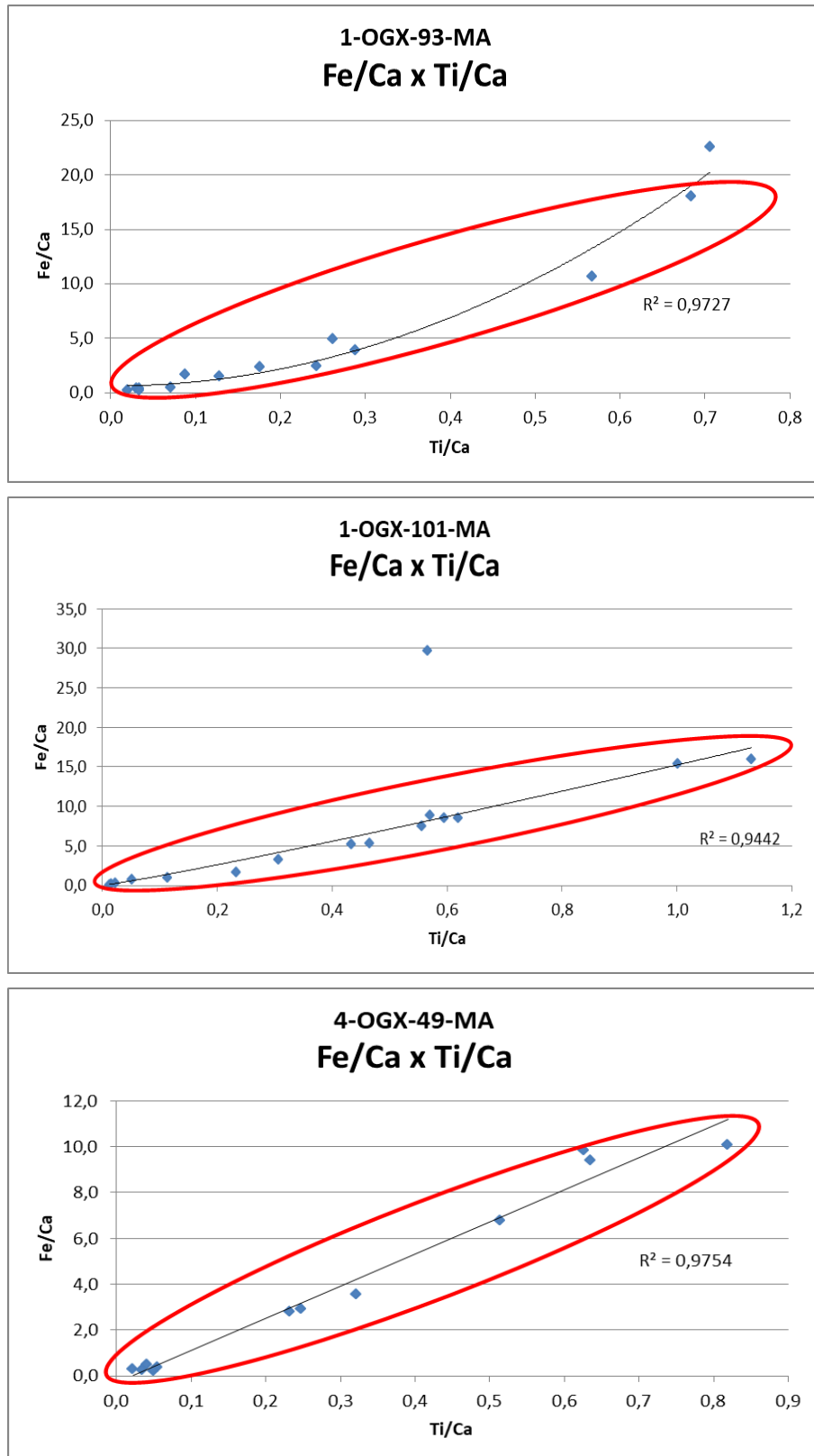
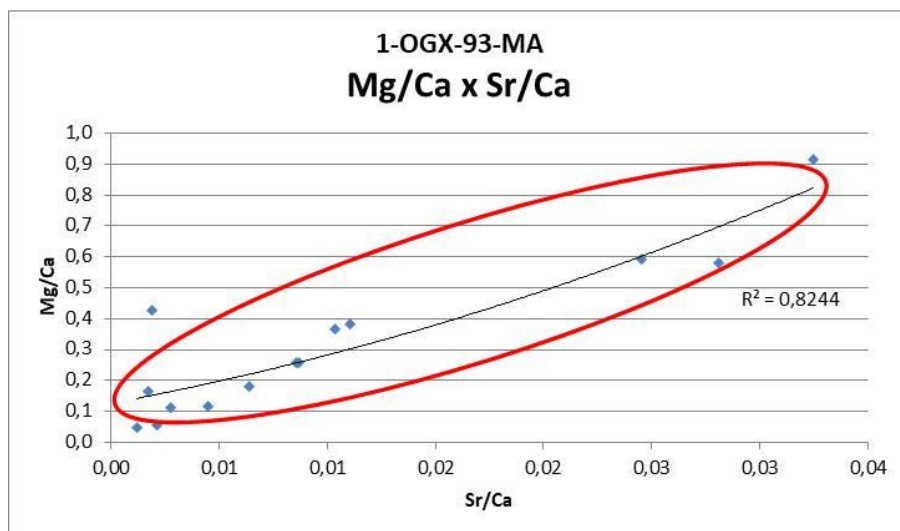
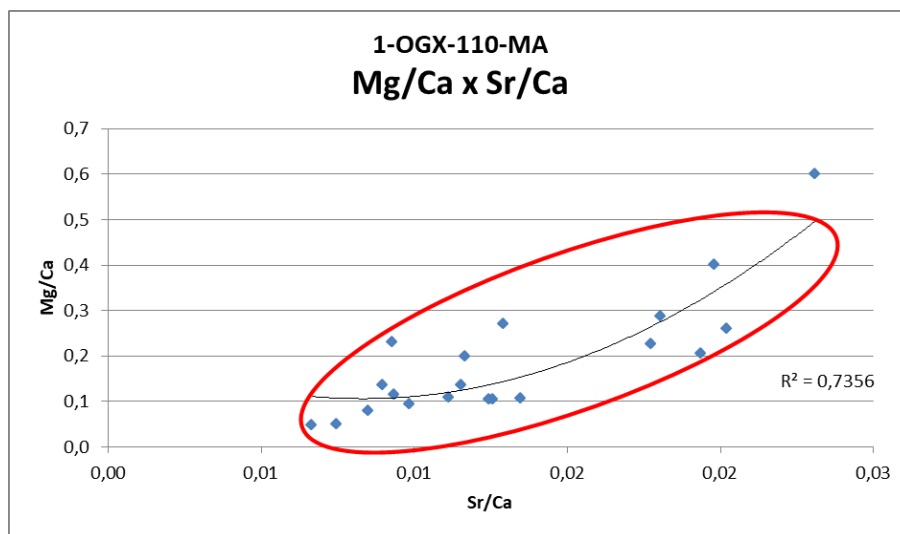


Figura 29 - Correlação entre Fe/Ca e Ti/Ca para as amostras analisadas.

- b) Mg/Ca x Sr/Ca (Figura 22): os valores de Mg/Ca e Sr/Ca também são correlacionados positivamente e, portanto, sugerem um fator de controle comum. As maiores concentrações de Mg e Sr indicam mesma origem de aporte terrígeno, sendo que no poço 1-OGX-93-MA pode ser observada uma maior distinção entre as amostras com maiores concentrações (três amostras) e as demais, sugerindo diferentes condições paleoambientais na região.



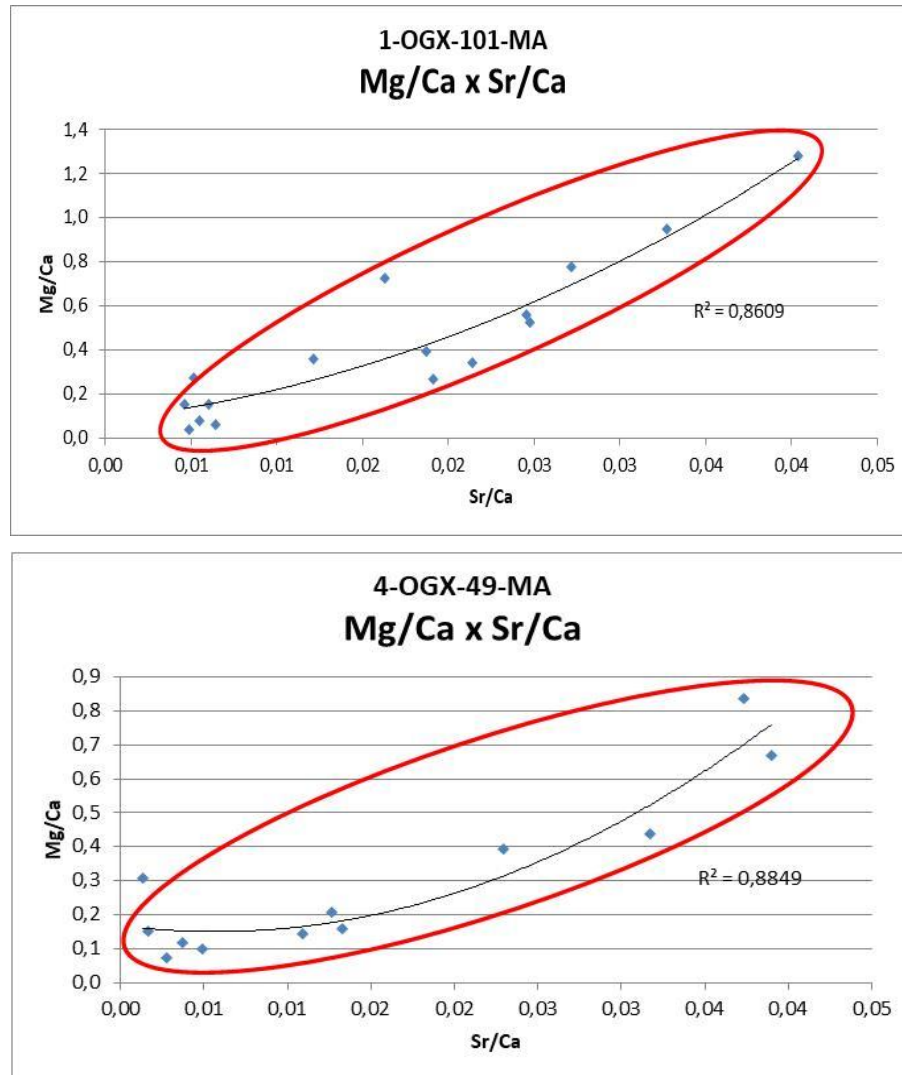
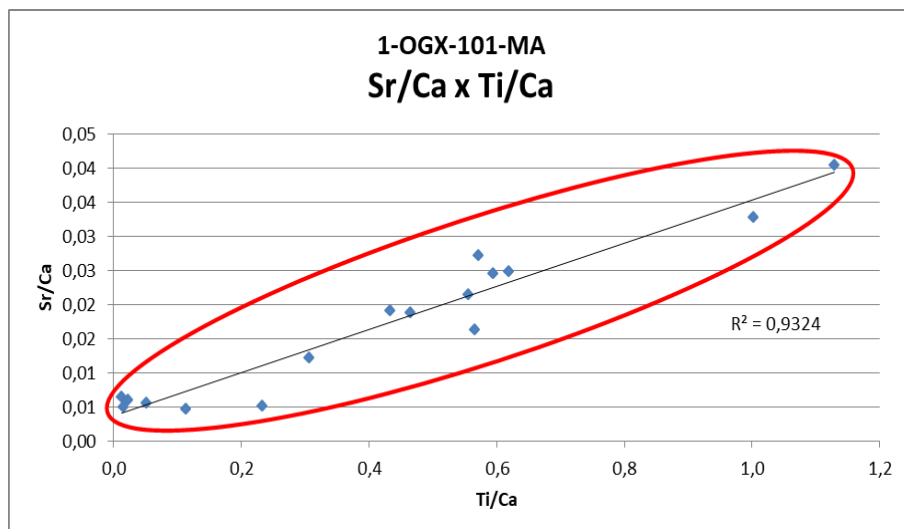
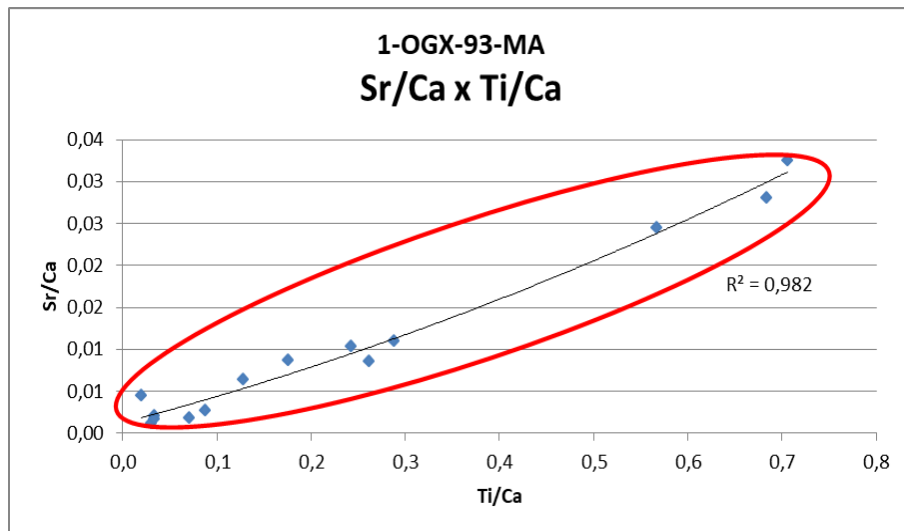
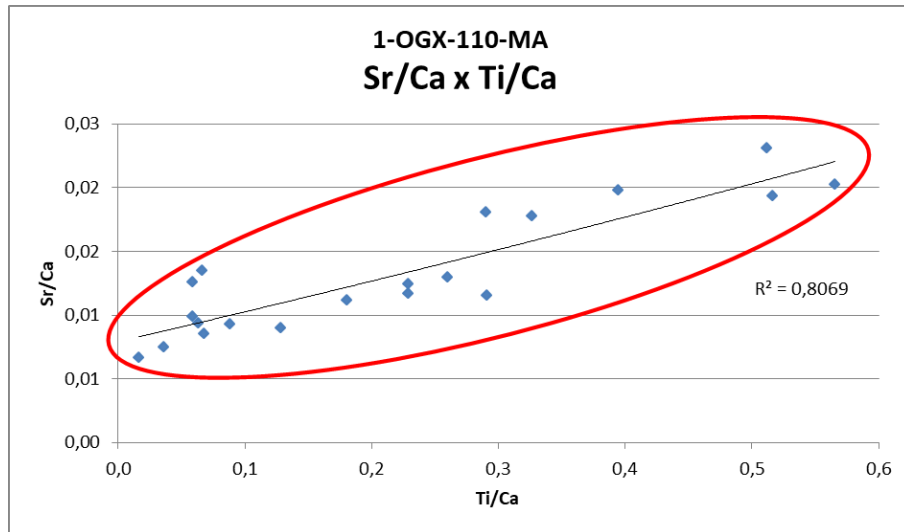


Figura 30 - Correlação entre Mg/Ca e Sr/Ca para as amostras analisadas.

- c) Sr/Ca x Ti/Ca (Figura 23): existe similaridade quando analisadas as linhas de tendência também nessa correlação, indicando possivelmente mesma origem de sedimentos. Neste caso, as maiores concentrações de Sr e Ti também sugerem a entrada de sedimentos terrígenos e de mesma origem.



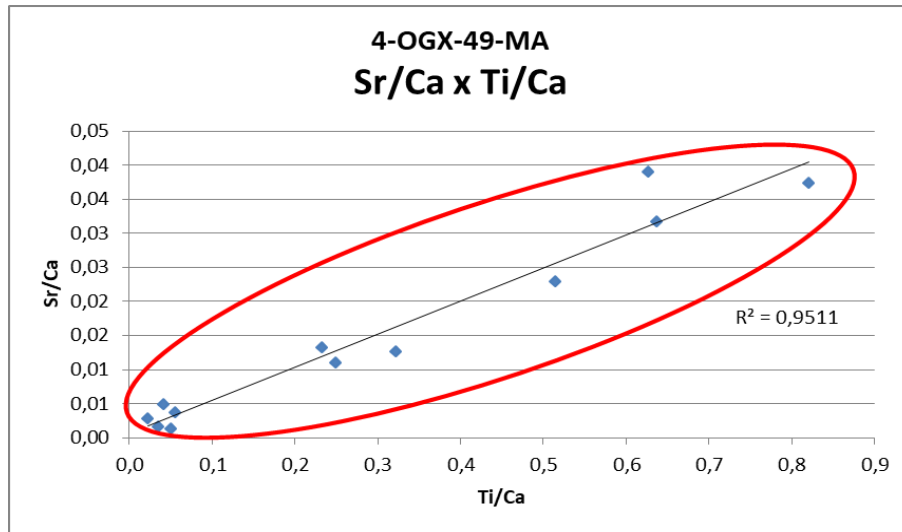


Figura 31 - Correlação entre Sr/Ca e Ti/Ca para as amostras analisadas.

6. DISCUSSÕES

6.1 Interpretação das Razões e de seus elementos químicos relacionados.

A avaliação da variação de concentrações de elementos medidos em sedimentos tem sido utilizada como ferramenta para reconstrução das variações ambientais terrestres. A escolha e a interpretação das razões (*proxies*) de elementos químicos, no entanto, diferem de acordo com o objetivo de cada estudo. Neste trabalho, foram mapeadas as concentrações de elementos principais (Ca, Fe, S, Cl, Ti, Rb, Sr e Mg) para avaliar os fatores que influenciam a geoquímica dos sedimentos na região, o período estudado e o potencial dos elementos para reconstruir diferentes regimes deposicionais terrestres.

Um fator que pode afetar as concentrações naturais dos elementos nos sedimentos, por exemplo, é o tamanho do grão do sedimento. Quando entram no mar, as maiores partículas de areia e silte se depositam primeiro e, em seguida, a argila. Os sedimentos de grão fino tendem a ter concentrações de metais relativamente altas devido à grande área superficial específica das partículas pequenas. Esse enriquecimento deve-se, principalmente, à adsorção superficial e à atração iônica.

Além do tamanho do grão, o conteúdo da matéria orgânica é um importante fator do controle nas concentrações de elementos (especialmente metais) nos sedimentos. Isso acontece em sedimentos aquáticos porque a sua grande área superficial específica causa o aumento do número de locais específicos para a complexação de oligoelementos. Assim, uma vez nas águas estuarinas, os metais são rapidamente adsorvidos na matéria orgânica em suspensão e são carreados para a camada de fundo de sedimento superficial. Dessa forma, o carbono orgânico desempenha um papel importante na acumulação de metais traços nos sedimentos.

Metais e compostos metálicos são constituintes naturais de todos os ecossistemas, movendo-se entre a atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Alguns metais são considerados nutrientes essenciais, sendo necessários em várias funções bioquímicas e fisiológicas. No entanto, em concentrações acima do nível ótimo, esses metais podem se tornar tóxicos. Outros metais, não possuem funções

biológicas estabelecidas e são considerados metais não essenciais, e em concentrações acima do nível tolerado são tóxicos.

Os metais podem estar associados a diferentes suportes geoquímicos (orgânicos ou inorgânicos). A ciclagem de metais na interface água-sedimento pode vir a ser modificada de acordo com a qualidade do substrato sedimentar. É importante citar que mudanças de variáveis físico-químicas alteraram a partição, mobilidade e disponibilidade destes elementos no sedimento (RIOS, 2018).

Na literatura ainda são poucos os estudos que utilizam razões entre elementos maiores como *proxies* indicadores de aporte e proveniência sedimentar. Neste estudo parte-se da hipótese de que esses indicadores respondem positivamente a mudanças entre aportes continentais e sedimentos marinhos.

Sobre as razões contendo os elementos cálcio (Ca), ferro (Fe) e titânio (Ti) as seguintes interpretações, baseadas em pesquisas bibliográficas, podem ser realizadas:

- a) altas concentrações de elementos terrígenos e baixas concentrações de Ca refletem o domínio dos insumos terrestres nessas regiões. As concentrações do elemento cálcio (Ca) e as razões incluindo Ca (por exemplo, Fe/Ca), são muito sensíveis aos efeitos de diluição (dissolução de carbonato) para permitir reconstruções confiáveis do clima terrestre. Outras proporções elementares refletem a composição do material terrestre e refletem as condições climáticas dentro das bacias hidrográficas continentais (GOVIN, 2012).
- b) as concentrações de Ca nos sedimentos terrígenos são menores e variam de 0,46 a 28,6 % (média de 5,6 %), enquanto que em sedimentos biogênicos variam de 16,1 a 38,5 % com média de 32,1 % (LACERDA, 2006).
- c) os elementos maiores como Ferro (Fe) e Titânio (Ti) podem indicar aporte de sedimento continental. Os elementos Fe e Ti estão abundantemente presentes nos minerais das rochas continentais. Por isso relacionam-se a argilominerais e componentes siliciclásticos, geralmente provenientes de sedimentos de origem continental (SOUSA, 2017).

- d) o Ca está associado aos minerais calcita e aragonita e reflete o conteúdo de carbonatos de origem marinha presentes no sedimento (SOUSA, 2017).
- e) as razões Fe/Ca e Ti/Ca são consideradas como indicadores de aporte de material continental, sendo também sensíveis aos efeitos de diluição (produtividade biológica aumentada, dissolução carbonática e efeitos redox), ou seja, a partir de um controle exercido pelo regime de chuvas numa região. Razões crescentes indicam condições mais úmidas (SOUSA, 2017).
- f) o Ti é um componente importante das rochas continentais e seus maiores valores são registrados no período do ápice da progradação sedimentar (SOUSA, 2017).
- g) a relação Fe/Ti pode ser usada como um indicador de aporte continental se o Fe tiver uma origem terrestre. Se o Ti suspenso representa partículas detríticas litogênicas, o excesso de Fe/Ti representa partículas não detríticas e um forte enriquecimento de Fe na matéria em suspensão (GELTINGE, 2010).

Sobre as razões contendo os elementos cálcio (Ca) e magnésio (Mg) as seguintes apreciações podem ser realizadas:

- a) sugere-se que a variação da razão Mg/Ca teria influenciado a incorporação de Mg em carbonatos esqueléticos. Pesquisas mostraram que a quantidade de Mg incorporada na calcita de algas coralinas aumenta com a razão Mg/Ca da água do mar (RIES, 2004).
- b) as águas lagunares perdem progressivamente o Ca por precipitação preferencial de carbonatos cálcicos (calcita), o que eleva a razão Mg/Ca e permite a evolução dos depósitos carbonáticos (PARENTE, 1998).
- c) a proporção entre a calcita precipitada e água residual é afetada também pela relação entre precipitação e evaporação. À medida que o equilíbrio entre precipitação e evaporação se move em direção a condições mais

secas, a água se enriquece em carbonatos e empobrece em Ca, levando a um aumento na razão Mg/Ca (PARENTE, 1998 e RUSH, 2010).

- d) estudos indicam que o aumento da razão Mg/Ca indica evaporação ou também pode refletir reações de descarbonatação durante o metamorfismo ou as amostras estão afetadas por intemperismo (BARRETO, 2008).
- e) carbonatos em ambientes evaporíticos costeiros são os primeiros minerais a se precipitarem em águas superficiais hipersalinas e são comumente compostos de aragonita, calcita e calcita magnesiana, magnesita ou ainda dolomita primária. O conteúdo de solutos, especialmente a razão Mg/Ca, da água hipersalina rasa, flutua de acordo com a salinidade. Por exemplo, o conteúdo de cálcio de qualquer salmoura é depletado devido à precipitação prévia de calcita ou calcita magnesiana. Precipitados carbonáticos subsequentes irão ocorrer em maiores níveis de salinidade, tendo uma maior razão Mg/Ca e, dessa forma, tendem a ser dominados por calcita magnesiana, aragonita, magnesita ou até mesmo dolomita (FARIAS, 2018).
- f) o grau de supersaturação de lagos com respeito aos minerais carbonáticos depende da temperatura, do pH e da química da água. Dentre esses fatores, destaca-se a variação na razão Mg/Ca como o principal na definição da fase carbonática termodinamicamente estável e, com períodos secos, resultando em alta razão Mg/Ca e períodos úmidos com razões menores (FARIAS, 2018).

A respeito das razões envolvendo rubídio (Rb) e estrôncio (Sr), a literatura indica que:

- a) a elevação dessa razão é um parâmetro utilizado para monitorar a presença de fases terrígenas nas rochas carbonáticas (KUCHENBECKER, 2011).
- b) o rubídio pertence ao Grupo 1 da tabela periódica, os metais alcalinos. Trata-se de um elemento químico que na natureza não forma minerais

próprios. Assim sendo, sempre é encontrado como impureza nos minerais potássicos (moscovita, biotita, lepidolita e feldspato potássico). Esse comportamento resulta do fato que o raio iônico do Rb (91,48 Å) ser muito semelhante ao do K. O Rb apresenta mais propriedades alcalinas do que o K, fato esse importante quando da adsorção desses elementos pelos argilominerais (SILVA, 2006).

- c) o estrôncio (Sr) é um elemento químico do Grupo 2 da tabela periódica, que inclui os elementos alcalinos terrosos: Berílio (Be), Cálcio (Ca), Bário (Ba) e Rádium (Ra). O raio iônico do Sr (1,13 Å) tem valor próximo do íon Ca (0,99 Å), sendo o Sr aproximadamente 13% maior que o Ca. Assim sendo, torna-se possível a substituição do íon Ca pelo íon Sr em minerais como apatita e calcita. O Sr pode formar minerais próprios (SILVA, 2006).
- d) a razão Rb/Sr diminui em condições quentes e áridas, uma vez que o elemento Rb é empobrecido em sedimentos detríticos devido ao intemperismo da rocha fonte e o Sr é enriquecido em sedimentos detríticos devido ao aparecimento de argilominerais (SILVA, 2017).
- e) os minerais portadores de Sr (por exemplo, calcita) são mais facilmente alterados, tornando este elemento livre para novas trocas. Enquanto isso, micas e K-feldspatos (portadores de Rb) são mais resistentes, preservando sua composição. Isto é demonstrado pela tendência ao progressivo aumento da razão Rb/Sr em perfis de intemperismo. O Sr liberado pelo intemperismo termina concentrando-se nos oceanos, onde seu tempo de residência é da ordem de 10⁷ anos, um período longo em comparação com a taxa de mistura das águas oceânicas (10³ anos) (BORBA, 2003).
- f) os sais de Rb são facilmente solúveis o que implica no fato de as águas naturais não serem saturadas em relação a esse elemento e de não se formarem minerais isolados de Rb. A precipitação desse elemento ocorre a partir de sua adsorção preferencialmente pelos argilominerais. Parte do Rb adsorvido pode tornar-se fixo na estrutura cristalina dos argilominerais, em substituição ao K. Esse processo é mais intenso em

ambientes alcalinos. A quantidade dissolvida de Rb é muito maior em águas salgadas do que doces (MIZUSAKI, 1992).

- g) tanto o Rb como o Sr tendem a acompanhar o comportamento dos respectivos elementos análogos quimicamente, K e Ca, ou seja, o Sr é facilmente lixiviado em rochas expostas ao intemperismo, quando comparado ao Rb. Como consequência a relação Rb/Sr de uma rocha alterada aumenta em relação àquela da rocha não alterada (MIZUSAKI, 1992).
- h) a razão Rb/Sr é um indicador da contribuição terrígena/siliciclástica nas rochas carbonáticas, ou seja, essa razão nas rochas carbonáticas é alta, principalmente devido à substituição de K por Rb em silicatos, como a mica e os feldspatos potássicos (FILHO, 2015).

Quando é avaliada a razão Sr/Ca, pode-se indicar que:

- a) em ambientes lagunares, à medida que a salinidade no lago aumenta, a quantidade de estrôncio precipitado e preservado nos carbonatos do sedimento também aumenta. Dessa forma, a razão Sr/Ca pode ser usada empiricamente como uma medida da salinidade do lago através do tempo (BAHR, 2008).
- b) a proporção entre Sr e Ca pode ser usada como uma medida de salinidade dentro de lagos, mas é difícil determinar a proporção adequada desses elementos necessários para começar a substituir Ca por Sr em virtude de aumentos na salinidade do lago. Empiricamente, segundo estudos, o relacionamento parece particularmente forte. Estima-se que parte do estrôncio seja derivada de fontes clásticas que entram nos lagos através do transporte eólico com os outros principais elementos detríticos. Devido à forte correlação entre esses dois elementos é provável que grande parte do estrôncio preservado nos sedimentos dos lagos está presente na fração carbonática (RUSH, 2010).

Sobre a razão S/Cl, o S está intimamente ligado à matéria orgânica que possui S, existente na biomassa de plantas marinhas, que retornam à água do mar ou são enterrados como S orgânicos, sulfato ou sulfureto, através da redução bacteriana. Assim, altos valores dessa razão podem indicar ambiente que recebeu entrada de sedimentos marinhos significativos (CROUDACE, 2015).

Para todos os intervalos onde foi possível correlacionar esses dados como ambientes possivelmente continentais e marinhos, a verificação dos resultados encontrados no EDXRF e as razões químicas com os valores de palinologia foram concordantes.

A respeito das correlações entre as razões selecionadas, podem ser observadas similaridades entre os comportamentos de: Fe/Ca e Ti/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca e também Sr/Ca x Ti/Ca, pois as curvas de tendência estão todas associadas a fortes correlações positivas, apresentando um fracionamento na mesma direção, podendo indicar, no geral, uma origem comum do material sedimentar ou a mesma composição de argilominerais.

Especificamente, as ótimas correlações positivas entre as razões Fe/Ca e Ti/Ca, sugerem que estas sejam um reflexo do aporte continental para a região, considerando que os elementos Fe e Ti estão abundantemente presentes nos minerais das rochas continentais.

A cerca das razões Mg/Ca e Sr/Ca, as mesmas possuem correlação positiva o que aponta condições ambientais e hidrológicas semelhantes ao longo do período estudado. Em condições mais secas ocorre um aumento na razão Mg/Ca, assim como de Sr/Ca, indicando uma maior condição de evaporação e salinidade em possíveis lagos (BAHR, 2008).

Sr/Ca x Ti/Ca: é claramente indicado que, para a grande maioria do registro, os elementos estão fortemente relacionados. Estima-se que parte do estrôncio seja derivada de fontes clásticas que entram nos lagos através do transporte eólico com os outros principais elementos detríticos. Já o Ti é considerado como indicador de aporte de material continental, sendo também sensível aos efeitos de diluição (precipitação). Considerando o comportamento positivo para a correlação entre Sr/Ca e Ti/Ca é possível inferir uma mesma origem terrígena para o Sr e o Ti nos sedimentos.

Os resultados podem ser correlacionados entre os poços OGX-110, OGX-49 e OGX-101 (Figura 32), onde é possível observar ciclos de crescimento e decrescimento em todas as razões, implicando em variações paleoambientais significativas, resultando na identificação e caracterização de quimiofácies (Figura 33).

Quimiofácies 1: Presente apenas no poço 1-OGX-101-MA, esta fácies é caracterizada por um padrão crescente ascendente em todas as razões, implicando em:

- a) Ti/Ca: aumento da diluição devido a um possível aumento da descarga fluvial episódica;
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: incremento no aporte episódico de sedimentos siliciclásticos continentais;
- c) Mg/Ca: aumento da salinidade devido à maior evaporação em períodos áridos;
- d) S/Cl: ausente nesta unidade. Provável condição lagunar.

Quimiofácies 2: Presente apenas no poço 1-OGX-101-MA, esta fácies é caracterizada por um padrão decrescente ascendente em todas as razões, implicando em:

- a) Ti/Ca: diminuição da diluição devido a uma possível diminuição episódica da descarga fluvial;
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: decaimento no aporte episódico de sedimentos siliciclásticos continentais;
- c) Mg/Ca: diminuição da salinidade devido à menor evaporação em períodos úmidos;
- d) S/Cl: ausente nesta unidade. Provável condição lagunar.

Quimiofácies 3: Presente nos três poços, esta fácies é caracterizada por um padrão crescente ascendente em todas as razões, exceto na razão S/Cl, implicando em:

- a) Ti/Ca: aumento da diluição devido a um possível aumento da descarga fluvial;
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: incremento no aporte de sedimentos siliciclásticos continentais episódicos;
- c) Mg/Ca: pico da salinidade devido à maior evaporação restrita;

- d) S/Cl: alta razão indica condições marinhas ou lagunares restritas. Coincide com a presença de anidrita, visível nas amostras em grande quantidade.

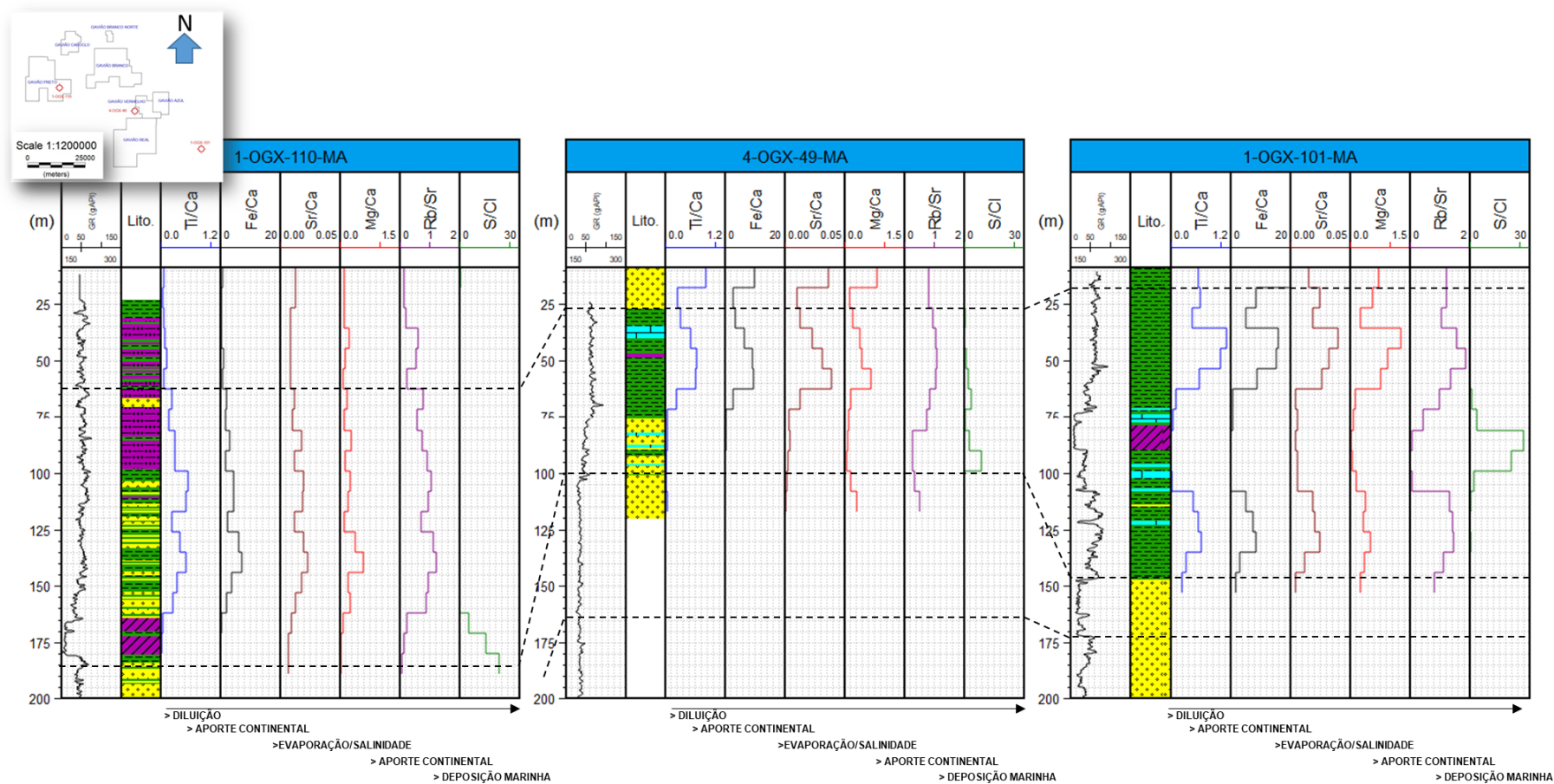


Figura 32 – Comportamento de crescimento e decréscimo de razões elementares nos poços OGX-110, OGX-49 e OGX-101. (elaboração própria)

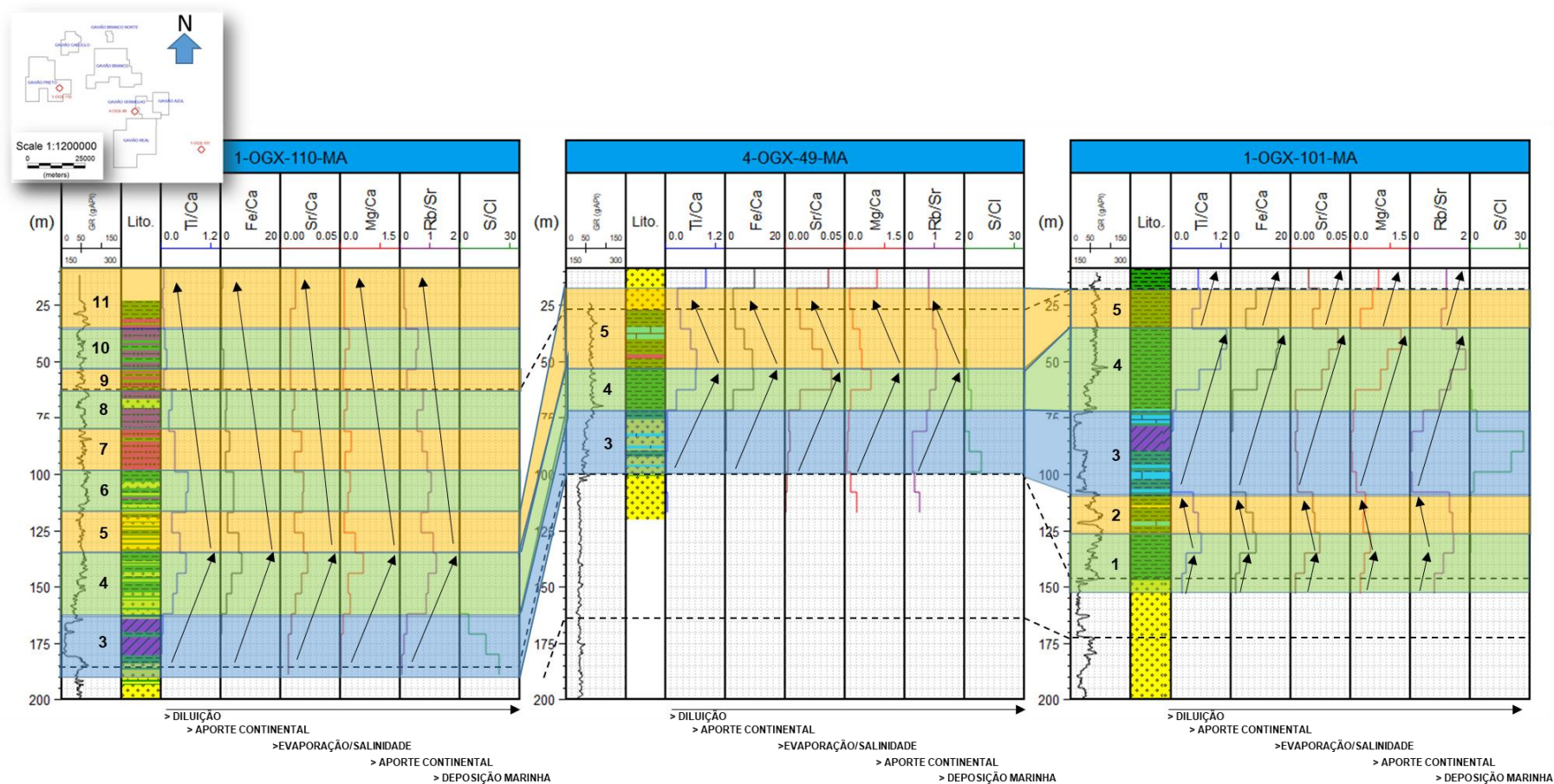


Figura 33- Correlação de unidades quimioestratigráficas entre os poços OGX-110, OGX-49 e OGX-101. Notar que as unidades 1 e 2 estão presentes apenas no poço OGX-101, enquanto as unidades 6 a 11 estão presentes apenas no poço OGX-110.

Setas indicam ciclos de aumento e diminuição de razões.

Quimiofácies 4: Presente nos três poços, esta fácies é caracterizada por um padrão crescente ascendente em todas as razões, implicando em:

- a) Ti/Ca: aumento da diluição devido a um possível aumento da descarga fluvial episódica;
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: incremento no aporte episódico de sedimentos siliciclásticos continentais;
- c) Mg/Ca: aumento da salinidade devido à maior evaporação em períodos áridos;
- d) S/Cl: ausente nesta unidade. Provável condição lagunar.

Quimiofácies 5: Presente nos três poços, esta fácies é caracterizada por um padrão decrescente ascendente em todas as razões, implicando em:

- a) Ti/Ca: diminuição da diluição devido a uma possível diminuição da descarga fluvial episódica;
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: decaimento no aporte episódico de sedimentos siliciclásticos continentais;
- c) Mg/Ca: diminuição da salinidade devido à menor evaporação em períodos mais úmidos;
- d) S/Cl: ausente nesta unidade. Provável condição lagunar.

Quimiofácies 6 a 11: Presentes no poço 1-OGX-110, estas fácies representam uma alternância de padrões decrescentes e crescentes ascendente em todas as razões, porém com uma tendência decrescente ascendente geral, implicando em:

- a) Ti/Ca: diminuição da diluição devido a uma possível diminuição da descarga fluvial episódica (incremento da aridez?);
- b) Fe/Ca e Sr/Ca: decaimento no aporte episódico de sedimentos siliciclásticos continentais, provavelmente devido ao um maior período de aridez;
- c) Mg/Ca: variação da salinidade devido à menor evaporação em períodos mais secos, alternados com períodos mais úmidos;
- d) S/Cl: ausente nesta unidade. Provável condição lagunar.

Com base nestas razões é possível inferir uma passagem de condições marinhas rasas/lagunares restritas para condições mais continentais em direção ao topo da Formação Codó.

7. CONCLUSÃO

A caracterização da origem do sedimento analisado utilizando uma abordagem da origem ao depósito (*source-to-sink*) é importante para verificar e interpretar o registro sedimentar do mesmo. Dentro da proposta deste trabalho, diversas razões de elementos químicos foram analisadas e serviram como suporte para reconstruir o cenário deposicional e entender a dinâmica do aporte de material terrígeno/continental ao longo do período de estudo.

A Formação Codó na Bacia do Parnaíba é um importante registro dos estágios iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial e a análise dos seus aspectos geoquímicos, sedimentológicos e estratigráficos permite a reconstrução das condições paleoclimáticas e paleoambientais de deposição ocorrida.

Os *proxies* definidos para este estudo foram: Fe/Ca, Ti/Ca, Mg/Ca, Rb/Sr, Sr/Ca e S/Cl. Os *proxies* Fe/Ca e Ti/Ca são amplamente usados como traçadores de mudanças no aporte de sedimentos terrígenos, pois o ferro (Fe) e o titânio (Ti) estão associados a componentes siliciclásticos dos sedimentos, e o cálcio (Ca) caracteriza o conteúdo de carbonato de cálcio presente nos sedimentos, representando os componentes biogênicos.

Com base nos resultados encontrados e bibliografia consultada, tendo como premissa que o comportamento desses *proxies* foi semelhante entre si para as amostras investigadas, outras razões elementares também foram selecionadas como indicadores de aporte terrígeno e/ou salinidade: Mg/Ca, Rb/Sr e Sr/Ca. A resposta conjunta dos indicadores de maior aporte terrígeno pode indicar também a possibilidade de ocorrência de cheias, relacionadas possivelmente a condições de precipitações elevadas, ou eventos de maior atividade fluvial. Da mesma forma, a razão S/Cl foi identificada como indicador de presença de sedimentos marinhos para este estudo. Além disso, quando analisadas as correlações entre as razões Fe/Ca e Ti/Ca, Mg/Ca e Sr/Ca e também Sr/Ca x Ti/Ca, foi possível estabelecer associações que seguem a mesma linha de interpretação dos dados e resultados obtidos.

Todos os *proxies* analisados permitiram inferir sobre o estabelecimento da interpretação da origem do sedimento analisado, seja ele continental ou marinho, na área de estudo, e com base nestas razões é possível inferir uma passagem de

condições marinhas rasas/lagunares restritas para condições mais continentais em direção ao topo da Formação Codó

Os resultados deste trabalho mostram o potencial da aplicação de análise das razões aqui escolhidas como indicadores eficazes de sedimentação marinha ou continental.

A reconstrução das variações ambientais pode ser também sugerida com base nos resultados e interpretações realizadas, assim como a identificação do potencial dos elementos e suas razões para reconstruir diferentes regimes deposicionais, permitindo possivelmente tambinferir eventos correlacionáveis em outras bacias próximas durante o Aptiano-Albiano, momento de ruptura do paleocontinente Gondwana.

Não obstante, é importante ressaltar a importância de futuros estudos que realizem a análise de outros *proxies*, nestes e em outros poços da bacia e, se possível, também realizar outras análises como isótopos, permitindo ratificar o grau de contribuição sedimentar terrígena ou marinha na região estudada.

8. BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, P. C. – **Variações de produtividade na plataforma continental interna ao largo de Itajaí – SC (26°59'16"S-048°04'33.6"W) durante o Holoceno: uma abordagem de multi-indicadores.** Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo - Brasil, 2011.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (**ANP**). Ministério de Minas e Energia. Brasil, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>>. Acesso em: 01.set.2019.

ARAI, Mitsuru – **A Transgressão marinha mesocretácea: sua implicação no paradigma da reconstituição paleogeográfica do cretáceo no Brasil.** Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil (1999), 577-582.

_____. **Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective.** Brazilian Journal of Geology, v. 44(2): 339-350, June 2014.

ARAÚJO, D. B. - **Bacia do Parnaíba - 13ª Rodada de Licitações de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural, sob o regime de concessão – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).** Ministério de Minas e Energia. Brasil, **2015**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/palestra/2896-seminario-tecnico-ambiental-da-13-rodada-de-licitacoes-da-anp-rio-de-janeiro>>. Acesso em: 29.nov.2019.

ARAÚJO, D. B. e FERREIRA, A. L. - **Sumário Geológico e Setores em Oferta da Bacia do Parnaíba - 15ª Rodada de Licitações de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural, sob o regime de concessão – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).** Ministério de Minas e Energia. Brasil, **2017**. Disponível em:

<http://rodadas.anp.gov.br/arquivos/Round15/Mapas/Sumario_Geologico_R15_Parnaiba.pdf>. Acesso em: 26.jul.2019.

ASSINE, M.L.; QUAGLIO, F.; WARREN, L.V.; SIMÕES, M.G. - **Comments on paper by M. Arai “Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective”**. Brazilian Journal of Geology, 46(1): 3-7.

BAHR, A.; LAMY, F.; ARZ, H.W.; MAJOR, C.; KWIECIEN, O.; WEFER, G. - **Abrupt changes of temperature and water chemistry in the late Pleistocene and early Holocene Black Sea**. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, vol.9, Nº 1, 2008.

BARRETO, C. A. B - **Caracterização Geoquímica e isotópica de mármore do terreno Rio Capibaribe, zona transversal da província Borborema, nordeste do Brasil**. Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Pernambuco. Brasil, 2008.

BLOEMSMA, M.R. et al - **Modelling the joint variability of grain size and chemical composition in sediments**. Sedimentary Geology 280, 135-148, 2012.

BORBA, A.W. de; Mizusaki, A. M. P.; Silva, D. R. A. da & KAWASHITA, K. - **Razões Isotópicas $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ como Traçadores de Proveniência de Rochas Sedimentares Siliciclásticas: Exemplos no Grupo Camaquã (Paleozóico inferior, RS, Brasil)**. Pesquisas em Geociências, Vol. 30(2) – pgs. 39-50 – Brasil, 2003.

CARVALHO, I. S. et al- **Cenários de Vida - Paleoclimas**. Editora Interciência, Rio de Janeiro. Vol. 5, pgs.165-173 - ISBN-13 978-8571933439 - Brasil, 2014.

COLE, D. B. et al - **A new estimate of detrital redox-sensitive metal concentrations and variability in fluxes to marine sediments**. Geochimica et Cosmochimica Acta 215 (2017) 337–353.

CROUDACE, I. W. et al – **XRF studies of sediment cores: applications of a non-destructive tool for the environmental sciences**. Dordrecht [Netherlands]: Springer, c2015.

DARROS, A. B. - **Avaliação de Hidrocarbonetos de Petróleo em Amostras de Sedimentos de um Perfil Proveniente da Lagoa de Imaruí, SC.** Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis – SC - Brasil, 2010.

DIAS, G. P. – **Avaliação das condições redox das águas intermediárias do Oceano Atlântico Sudoeste nos últimos 40 mil anos.** Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo - Brasil, 2018.

Eneva apresenta declaração de comercialidade de novo campo. **Eneva.** 2018. Disponível em: <<http://www.eneva.com.br/wp-content/uploads/2018/09/Eneva-apresenta-declara%C3%A7%C3%A3o-de-comercialidade-de-novo-campo--CanalEnergia.pdf>>. Acesso em: 01.set.2019

FARIAS, F. A. - **Petrogênese de Carbonatos Acamadados da Formação Barra Velha, Aptiano da Bacia de Santos.** Universidade Federal do Paraná – Brasil, 2018.

FERREIRA, A. L. - **Bacia do Parnaíba - 15ª Rodada de Licitações de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural, sob o regime de concessão – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).** Ministério de Minas e Energia. Brasil, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/Palestras/Seminario_tecnico_R15_P4/Portugues/06_Bacia_do_Parnaiba_R15_Portugues.pdf>. Acesso em: 01.set.2019.

FILHO, S. C - **Estudo Microfaciológico e Químioestratigráfico de Calcários do Grupo Macaé a partir de uma seção distal da Bacia de Campos.** Universidade Estadual Paulista. Brasil, 2015.

GELTING, J. et al - **Fractionation of iron species and iron isotopes in the Baltic Sea euphotic zone.** Biogeosciences, 7, 2489–2508, 2010.

GONÇALVES, D. F.; ROSSETTI, D. de F.; TRUCKENBRODT, W.; MENDES, A. C. - **Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, Nordeste do Brasil.** Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis - Vol. 13 (1) - pgs. 59-75 – Brasil, 2006.

GOVIN, A. et al. - **Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36°N–49°S): Imprint of terrigenous input and continental weathering.** *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*.13(1),1525-2027. 2012.

KUCHENBECKER, M. - **Quimioestratigrafia e proveniência sedimentar da porção basal do Grupo Bambuí em Arcos (MG).** Instituto de Geociências - Universidade Federal de Minas Gerais – Brasil, 2011.

LACERDA, L. D. & MARINS, R. V. - **Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil.** *Geochemical Brasiliensis*, Vol. 20 – Nº 1 – pgs.120-132, 2006

LICHT, O. A. B., et al - **Prospecção Geoquímica - Depósitos minerais metálicos, não-metálicos, óleo e gás.** CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Rio de Janeiro. Brasil, 2007.

LINDOSO, R. M. et al - **Novos Sítios Fossilíferos em Carbonatos da Formação Codó (Aptiano/Albiano) da Bacia do Parnaíba, Maranhão, Brasil.** In: Carvalho, I. S.; Srivastava, N. K.; Junior, O. S.; Lana, C. C. (eds) - *Paleontologia: Cenários de Vida.* - Vol. 4, Editora Interciência, pgs. 819-827. Brasil, 2011.

Malvern Panalytical. Consulta ao site:
<<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/x-ray-fluorescence/energy-dispersive-x-ray-fluorescence>>. Acesso em: 20/06/2019.

Mapa Geral dos Blocos e Setores oferecidos na 15ª Rodada de Licitações - 15ª Rodada de Licitações de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural, sob o regime de concessão – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (**ANP**). Ministério de Minas e Energia. Brasil, 2017. Disponível em: <http://rodadas.anp.gov.br/arquivos/Round15/Mapas/R15_MAPA-GERAL.pdf>. Acesso em: 26.jul.2019.

MASSONI, P. R. - **Determinação da concentração de elementos químicos potencialmente tóxicos em aerossóis presentes no interior de uma pequena indústria de fundição de metais, utilizando amostrador temporal e a técnica de**

Fluorescência de raios X. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo (USP) – Brasil, 2009.

MIZUSAKI, A. M. P. – **Comportamento do Rb e do Sr em sedimentos recentes. Implicações na datação radiométricas de rochas sedimentares.** Universidade de São Paulo. Brasil, 1992.

MORAES, W. P. - **Geoquímica e composição Isotópica de Sr do complexo granulítico Santa Maria Chico, Cráton Rio de La Plata, RS.** Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil, 2016.

NASCIMENTO, F. S. et al - **Geochemistry of marine sediments of the Brazilian Northeastern continental shelf.** Universidade Federal do Ceará - Brasil, 2010.

PARENTE, C. V. et al - **Geologia e Geoquímica dos Elementos Maiores dos Depósitos de Magnesita Pré-Cambriana (~1.8ga) da Faixa Móvel Orós (Ceará).** Revista Brasileira de Geociências – 28 (4), pgs. 439-448. 1998.

PIÑEIRO, N. L. - **Determinação do grau de influência terrestre versus marinha ao longo da transição Rio de La Plata – Oceano atlântico sul, através de *proxies* bióticos e abióticos.** Universidade de São Paulo (USP) – Brasil, 2013.

RIES, J. B. - **Effect of ambient Mg/Ca ratio on Mg fractionation in calcareous marine invertebrates: A record of the oceanic Mg/Ca ratio over the Phanerozoic.** Geology, Vol. 32, Issue 11, 981-984. 2004.

RIOS, J. H. L. - **Distribuição e Fracionamento Geoquímico de Metais em Sedimentos Estuarinos do Semiárido brasileiro sob diferentes estações climáticas.** Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais. Universidade Federal do Ceará. Brasil, 2018.

RUSH, R. A. - **High Resolution geochemical XRF data from Elk Lake, Minnesota: A Holocene paleoclimate record from varved lacustrine sediments.** University of Minnesota – EUA, 2010.

SILVA, D. R. A. – **Aplicação de métodos radiométricos (Rb-Sr e Sm-Nd) na análise de bacias sedimentares – o exemplo da Bacia do Paraná.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Brasil, 2006.

SILVA, T. L. S. da - **Geocronologia, Geoquímica Isotópica Re-Os e Elemental em folhelhos pirobotuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe.** Universidade Federal de Pernambuco. Brasil, 2017.

SOUSA, T. A. - **Elementos Terras Raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia de Santos, Brasil.** Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Geociências – Geoquímica – Universidade Federal Fluminense (UFF) – Brasil, 2017.

Zoneamento Nacional de Recursos de Óleo e Gás. Ciclo 2015-2017. Empresa de Pesquisa Energética (**EPE**). Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME/EPE, 2017.