

**Avaliação do Potencial Gerador de Hidrocarbonetos  
Não Convencionais da Formação de Mira do Grupo do  
*Flysch* do Baixo Alentejo**

**Pedro Miguel de Bruges Bettencourt Meneses Branco**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em:

**Engenharia Geológica e Minas**

Orientadores:

Professor Doutor António José da Costa Silva

Professor Doutor Nuno Lamas Valente Pimentel

**Júri**

Presidente: Professor Doutor Amílcar de Oliveira Soares

Orientador: Professor Doutor António José da Costa Silva

Vogal: Professor Doutor Manuel Francisco Costa Pereira

**Julho 2014**

*“Aquele que sabe quando pode Lutar e quando não pode, será vitorioso.”*

*Sun Tzu*

## Agradecimentos

Aos meus Orientadores, Professor António Costa e Silva e Professor Nuno Pimentel por acreditarem no meu trabalho e por me guiarem nesta jornada.

Ao Engenheiro Luís Guerreiro por me ajudar a manter o rumo do trabalho e a arranjar soluções quando nada parecia seguro.

Ao Professor Paulo Fonseca, pelas explicações da tectónica e de geologia estrutural do Baixo Alentejo.

Ao Professor Manuel Francisco e ao Doutor Pedro Rodrigues que me apoiaram e guiaram na parte laboratorial do trabalho.

Aos meus pais, Maria da Conceição Branco e Francisco Branco, e irmã Carolina Branco que sempre me apoiaram independentemente de concordarem com as minhas escolhas e me permitiram chegar tão longe.

À minha namorada, Sónia Inácio pela paciência de santa para aturar o meu stress e me apoiar independentemente da situação. Amo-te.

Ao amigo e colega Gabriel Barberes pelos debates de ideias e pelo interesse nos trabalhos.

Aos grandes amigos, Ana Teresa Morna, Bernardo Almeida Teixeira, Gustavo Fernandes, Ana Boazinha e Inês Grilo, por terem estado presentes quando precisei e quando não precisei, pelas ideias e pelos puxões de orelhas. Espero estar à altura da vossa amizade.

A todos os inúmeros amigos e colegas cujos nomes e ajudas dariam para exceder o limite de páginas.

Muito Obrigado.

## Resumo

O crescente consumo energético da sociedade actual tem levado a um aumento da importância dos combustíveis fósseis, em especial do gás natural. Em resposta a este evento, as companhias ligadas à exploração de hidrocarbonetos têm virado a sua atenção para os recursos não convencionais, como o *shale* gás.

O Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo tem vindo a ser apontado como um potencial play de *shale* gás. Este trabalho pretende contribuir para o conjunto global de dados sobre o potencial gerador deste recurso da Formação de Mira, pertencente a este grupo. Para isto foram realizadas análises sobre 32 amostras, 6 pertencentes à Base da Formação Brejeira e 26 pertencentes à Formação de Mira, para determinar o grau de maturação (Cristalinidade da Illite) e os parâmetros de geoquímica orgânica (Rock-Eval Pirólise), sendo posteriormente relacionados com dados previamente existentes.

**Palavras Chave: Cristalinidade da Illite, Rock-Eval, *Shale* gas, Maturação, Rocha Geradora.**

## Abstract

The increase in energy consumption of present day society has led to an increase in importance of fossil fuels, specially natural gas. In response to this event, Hydrocarbon companies have turned their attention to uncoventional resources, like shale gas.

The Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo has been thought has a potential shale gas play. This study intends to contribute to the general pool of data concerning the source rock potential for shale gas of Mira Formation in this Group. To this objective, 32 samples, 6 from the base of Brejeira Formation and 26 from Mira Formation, where analyzed to determine their maturation degree (Illite Cristalinity) and organic geochemical parameters (Rock-Eval Pyrolysis), being posteriorly compared with previously existing data.

**Key Words: Illite Cristalinity, Rock-Eval, *Shale* gas, Maturation, Source Rock.**

## Glossário

- *Shale* - Termo da literatura inglesa que classifica uma rocha sedimentar detrítica originada pela compactação de um argilito, apresenta uma folheação muito fina semelhante a um xisto, contudo como não sofre metamorfismo intenso, não se considerando uma rocha metamórfica.
- Hidrocarbonetos não convencionais - Hidrocarbonetos gasosos e/ou líquidos acumulados sob condições que dificultam a sua mobilidade, geralmente rochas de muito baixa permeabilidade, necessitando de técnicas específicas para a sua extração.
- Shale gas - Hidrocarbonetos gasosos acumulados em rochas do tipo shale.
- Shale oil - Hidrocarbonetos líquidos acumulados em rochas do tipo shale.
- CI - Cristalinidade da Ilite
- TOC - Carbono Orgânico total (Total Organic Carbon), percentagem de carbono de origem orgânica existente na rocha.
- HI - Índice de Hidrogénio.
- OI - Índice de Oxigénio.
- "Flysch" - Sequência de rochas sedimentares depositadas em ambiente marinho profundo numa bacia de frente de cadeia orogénica.
- Turbidito - Depósitos sedimentares submarinos originados por correntes de turbidez, frequentemente em bacias de frente de cadeia orogénica
- Orogenia - Evento de formação ou rejuvenescimento de montanhas ou cadeias montanhosas resultante principalmente de deformação compressiva de litosfera continental.
- Mtoe - Milhões de Toneladas de equivalente a Petróleo.
- DRX - Difracção de Raios X

# Índice

Abstract .....	4
I. Introdução.....	10
I.1. Energia no Mundo .....	10
I.2. Exploração de Hidrocarbonetos .....	12
I.3. Objectivos .....	14
II. Enquadramento .....	15
II.1. Área de Estudo .....	15
II.2. Sedimentologia e Estratigrafia.....	15
II.3. Enquadramento Téctónico e Geodinâmico .....	18
III. Metodologia .....	20
III.1. Recolha de dados .....	20
III.1.1. Campo .....	20
III.1.2. Descrição e Preparação de lâminas para difracção de Raios X .....	21
III.1.3. Análises Geoquímicas .....	25
III.2. Tratamento de dados.....	25
IV. Índice de cristalinidade da Ilite .....	28
IV.1. Bases Conceptuais .....	28
IV.2. Resultados Obtidos .....	29
V. Rock EVAL e TOC .....	33
V.1. Bases Conceptuais .....	33
V.2. Dados Obtidos.....	34
VI. Discussão dos Resultados.....	40
VI.1. Cristalinidade da Ilite e Maturação .....	40
VI.2. TOC & ROCK EVAL e Potencial Gerador.....	42
VII. Conclusões .....	46
Referências Bibliográficas.....	47
Anexos.....	52

# Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Fornecimento primário de energia mundial (incluindo os consumos da aviação e marinha mercante internacional) entre 1971 e 2011, retirado do relatório da IEA (International Energy Agency) Estatísticas Chave da Energia Mundial 2013, escala vertical em Mtoe. Outros inclui fontes geotérmicas, solares, eólicas, etc.</i>	10
<i>Figura 2 - Consumo de Gás Natural entre 1971 e 2011 em diferentes sectores. Retirado de IEA. Escala vertical em Mtoe, outros inclui utilização agrícola, abastecimento de residências, serviços públicos e privados, etc.</i>	11
<i>Figura 3 - Previsão do Fornecimento Primário de Energia Total por combustível, retirado de IEA. Escala vertical em Mtoe. Outros inclui biocombustíveis, queima de lixo, e renováveis.</i>	11
<i>Figura 4 - Bacias no mundo que contém formações com potencial para exploração de shale oil e shale gas. Retirado de U. S. Energy Information Administration 2013.</i>	13
<i>Figura 5 - Carta geológica de Portugal, Serviços Geológicos e Mineiros, área de estudo a laranja. Fonte: INETI.</i>	15
<i>Figura 6 - Representação esquemática da morfologia do Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo em corte (comprimento na horizontal por espessura na vertical).</i>	16
<i>Figura 7 - Geologia do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo.</i>	16
<i>Figura 8 - Carta Cronostratigráfica da Comissão Internacional de Estratigrafia (2014), datando desde o início do Pérmico (541 Ma +/- 1 Ma) à actualidade (0 Ma).</i>	18
<i>Figura 9 - Fotografia geral da terceira paragem.</i>	20
<i>Figura 10 - Foto de detalhe da terceira paragem.</i>	21
<i>Figura 11 - Fotografia da amostra Mi 44.</i>	22
<i>Figura 12 - Moinho de Àgata.</i>	22
<i>Figura 13 - Recipientes com material fino em suspensão no centrífugador.</i>	23
<i>Figura 14 - Centrífugador.</i>	23
<i>Figura 15 - Recipiente após o ciclo de centrifugação, pode identificar-se uma camada mais fina e escura no limite superior que serão as argilas.</i>	24
<i>Figura 16 - Lâmina de argila obtida por esfregaço.</i>	24
<i>Figura 17 - Difractómetro de Raios-X na FCUL.</i>	25
<i>Figura 18 - Localização da recolha de cada amostra, Norte para o topo da página.</i>	26
<i>Figura 19 - Projecção das amostras Segundo uma linha NE-SW, Base-Topo da sequência estratigráfica.</i>	27
<i>Figura 20 - amostra Mi 10a_a (a_a = seca ao ar), a linha azul representa o difractograma. O eixo das absissas representa <math>2\theta</math> Cu K <math>\alpha</math> e nas ordenadas CPS ("Counts per second").</i>	28
<i>Figura 21 - Difractograma da amostra Mi 10a_a (a_a = seca ao ar), a linha a negro representa o difractograma, a linha amarela representa a equação de Lorentz ajustada ao pico. O eixo das absissas representa <math>2\theta</math> Cu K <math>\alpha</math> e nas ordenadas CPS ("Counts per second").</i>	28

<i>Figura 22 - Medições de cristalinidade da Illite em várias litologias com grau metamórfico crescente para baixo. dados da década de 60. Unidades em mm. Os ângulos [<math>^{\circ}</math> (<math>\Delta 2 \vartheta</math> Cu K<math>\alpha</math>)] aumentam da direita para a esquerda. Retirado de Kubler &amp; Jaboyedoff (2000).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 23 - Distribuição dos valores de CI.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 24 - Comparação e correlação gráfica entre várias classificações de maturação de querógeno, retirado de Barberes (2013). ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 25 - Gráfico do CI, no eixo vertical, vs. a posição geográfica da amostra, NE-SW no eixo horizontal sendo SW para a Direita . Verde representa Diagenese, Vermelho Anchizone e Amarelo Epizone. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 26 - CI das amostras da formação Brejeira, sob as mesmas condições da Figura 25. NE-SW .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 27 - Distribuição de valores de TOC wt%. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 28 - Valores de TOC (vertical), vs a posição estratigráfica das amostras (horizontal). ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 29 - Distribuição dos Valores do pico S<sub>1</sub> mg HC/g rock. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 30 - Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal). ..</i>	<i>36</i>
<i>Figura 31 - Valores Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Mira. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 32 - Valores Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Brejeira. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 33 - Distribuição dos valores do Pico S<sub>2</sub> mg HC/g rock. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 34 - Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal). ..</i>	<i>38</i>
<i>Figura 35 - Valores Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Mira. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 36 - Valores Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Brejeira. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 37 - Interpolação de dados de VR bibliográficos (McCormack et al., 2007; Pereira et al., 2007; Fernandes et al., 2012) na ZSP, com a cinemática dos acidentes tectónicos principais (P. Fonseca, dados não publicados). Norte situa-se para o topo da figura. Retirado de Barberes (2013); Anexos. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 38 - Valores de TOC para as diferentes formações do grupo do flysch obtidas por Barberes (2013). ....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 39 - Média de TOC wt% em cada Formação do Grupo do "Flysch", do Projecto de investigação... </i>	<i>43</i>
<i>Figura 40 - Média dos valores de TOC das Formações Mira (Mi) e Brejeira (Be) nos diferentes estudos. .</i>	<i>44</i>
<i>Figura 41 - Resultados de HI vs. OI do presente trabalho num diagrama de Van Krevelen (Adaptado de Peters &amp; Cassa, 1994).....</i>	<i>45</i>



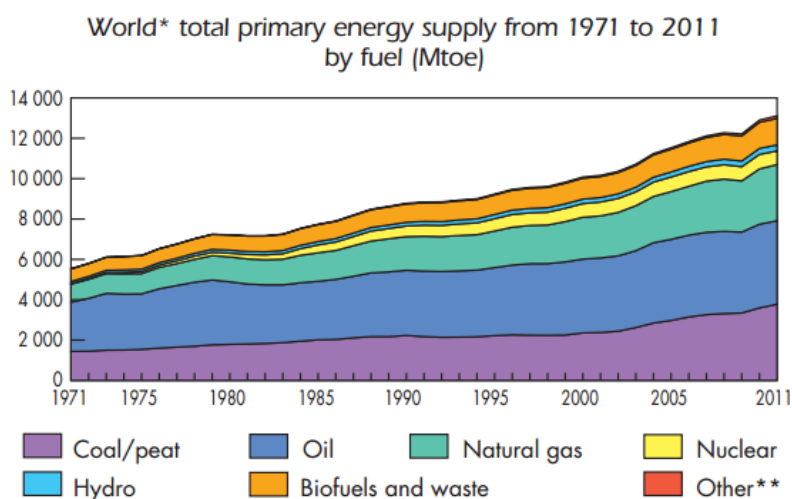
## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Tabela de referência de parâmetros geoquímicos para qualificação do potencial de uma rocha geradora imatura (adaptado de Peters &amp; Cassa, 1994).....</i>	<i>43</i>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

# I. Introdução

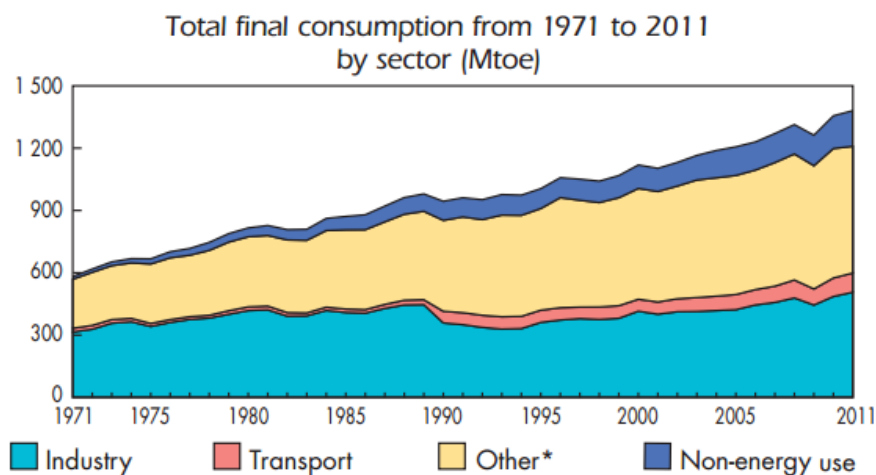
## I.1. Energia no Mundo

O panorama global do mercado energético é dominado pelos hidrocarbonetos, estes apresentam uma melhor relação custo/potencial energético do que as alternativas. Apesar da grande pressão de grupos ambientalistas e da opinião pública geral, uma transição total da produção energética para fontes renováveis não é possível dado estas não suprirem as exigências energéticas da sociedade actual. A energia nuclear, apesar de conseguir suportar estas exigências, padece do problema inverso, justificado pelos acidentes com consequências ambientais e sociais muito graves. Na Figura 1 expõe-se a evolução das fontes primárias de energia no mundo entre 1971 e 2011, segundo dados da IEA.

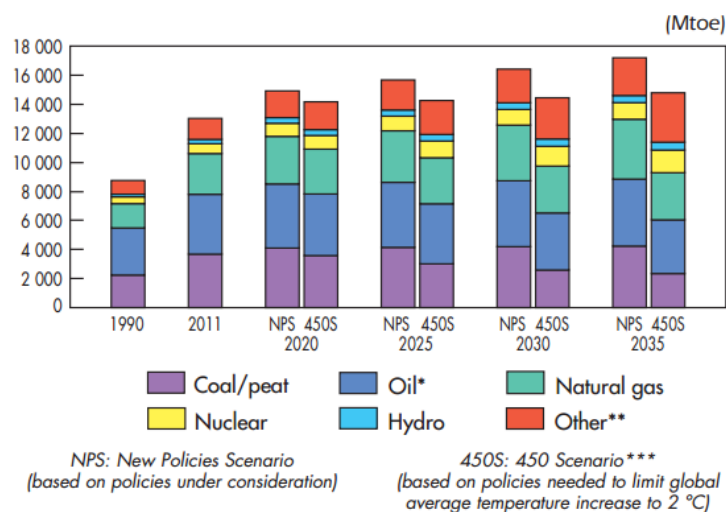


**Figura 1 - Fornecimento primário de energia mundial (incluindo os consumos da aviação e marinha mercante internacional) entre 1971 e 2011, retirado do relatório da IEA (International Energy Agency) Estatísticas Chave da Energia Mundial 2013, escala vertical em Mtoe. Outros inclui fontes geotérmicas, solares, eólicas, etc.**

Como afirmado anteriormente, os hidrocarbonetos representam a fonte de energia com maior procura mundial, tendo vindo o gás natural a ganhar destaque dentro deste grupo na última década. A Figura 2 mostra em maior detalhe o aumento do consumo de gás natural entre 1971 e 2011. Na Figura 3 podem ver-se as previsões da IEA (*International Energy Agency*) relativamente ao fornecimento de energia segundo um cenário em que são seguidas novas políticas sob consideração e segundo um outro cenário no qual são aplicadas políticas que limitam o aumento da temperatura média global a 2°C sobre a de 2013. Em todos os cenários se prevê um aumento substancial da importância do gás natural no mercado energético mundial.



**Figura 2 - Consumo de Gás Natural entre 1971 e 2011 em diferentes sectores. Retirado de IEA. Escala vertical em Mtoe, outros inclui utilização agrícola, abastecimento de residências, serviços públicos e privados, etc.**

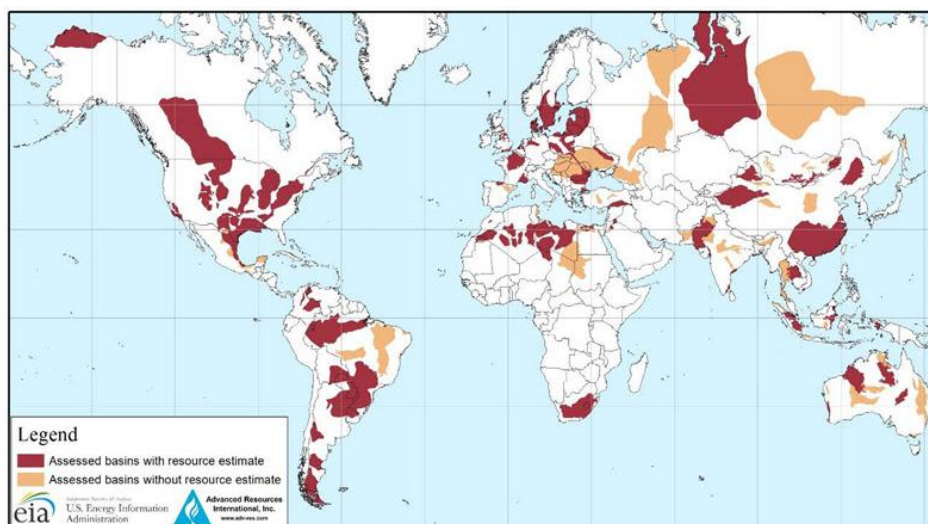


**Figura 3 - Previsão do Fornecimento Primário de Energia Total por combustível, retirado de IEA . Escala vertical em Mtoe. Outros inclui biocombustíveis, queima de lixo, e renováveis.**

Desta forma, torna-se estrategicamente importante para as empresas do sector que se produza conhecimento o mais detalhado possível sobre as potenciais acumulações deste recurso.

## **I.2. Exploração de Hidrocarbonetos**

Define-se como Hidrocarboneto um composto orgânico constituído exclusivamente por átomos de Carbono e Hidrogénio. Estes são agrupados consoante a sua estrutura e complexidade molecular, que lhes conferem características específicas. Podem ocorrer sob forma gasosa (gás natural), líquida (Petróleo) e sólida (Cera parafina). Convencionalmente exploram-se hidrocarbonetos de rochas reservatório com porosidades e permeabilidades elevadas, contudo o desenvolvimento tecnológico e o crescimento da sociedade actual provocou um aumento dos consumos energéticos, obrigando as empresas deste sector a procurarem alternativas que anteriormente não eram consideradas viáveis para alimentar esta exigência. Neste contexto ganharam importância as companhias que investiram na exploração de hidrocarbonetos não convencionais, sendo um dos mais proeminentes o *shale gas*. Sendo o *shale* uma rocha muito pouco permeável, a exploração deste recurso só se tornou possível pela conjugação de duas tecnologias, Fracturação Hidráulica e Perfuração Direcional. A primeira consiste na injeção de um fluido, geralmente água misturada com areias, no poço, aumentando a pressão nas paredes do mesmo com o intuito de criar ou aumentar fracturas na rocha, aumentando artificialmente a sua permeabilidade permitindo a circulação dos hidrocarbonetos. Com o passar do tempo e a extracção de hidrocarbonetos, a pressão no poço desce levando ao fecho das fracturas, sendo necessária uma nova estimulação para continuar com as operações de extracção. Inicialmente, os poços para exploração de hidrocarbonetos eram perfurados, grosso modo, na vertical, sendo as unidades sedimentares por definição horizontais, estes poços têm um contacto limitado com as acumulações de hidrocarbonetos, tornando necessária a abertura de inúmeros poços para exploração de um jazigo. O advento da perfuração direcional permitiu o aparecimento de poços inclinados e, eventualmente, horizontais, o que aumenta o contacto entre o poço e a acumulação. Isto reduz o número de poços necessários por jazigo, reduzindo os custos e abrindo portas à exploração de acumulações que de outra forma não seriam rentáveis. Estas tecnologias foram conjugadas no "*Barnett Shale*", no centro do estado do Texas, EUA, que após 20 anos de experiências foi considerado economicamente rentável. Este sucesso provocou uma alteração de paradigma tornando o *shale*, antes considerado apenas como gerador ou selo, um potencial reservatório. Actualmente existem várias bacias no mundo cujo potencial exploratório já foi avaliado (Figura 4) e que se encontram em fase exploratória, especialmente nos EUA e Canadá.



**Figura 4 - Bacias no mundo que contém formações com potencial para exploração de shale oil e shale gas. Retirado de U. S. Energy Information Administration 2013**

Contudo o sucesso que este recurso obteve na América do Norte não se tem verificado na Europa. Ao passo que na América do norte, a exploração beneficia de extensas regiões aplanadas com baixa densidade populacional aliadas a exigências ambientais reduzidas por parte dos governos, que ajudam à rentabilidade da exploração, no caso da Europa, as pressões por parte de grupos ambientalistas e a opinião pública contra a fracturação hidráulica devido aos riscos de contaminação de águas subterrâneas que abastecem as populações, têm obrigado os governos a negar o acesso à exploração, sendo a Polónia o único Estado Membro da UE a tentar iniciar exploração comercial de um poço em 2014. Contudo perante os cenários de aumento de consumo energético e face à crise vivida actualmente no leste europeu, o fornecimento de gás à Europa está posto em causa, pelo que será expectável que as políticas de não exploração e de proibição de fracturação hidráulica sejam revistas.

### **I.3. Objectivos**

O presente trabalho tem por objectivo determinar o potencial para exploração de hidrocarbonetos não convencionais, especificamente *shale gas*, das Formações do Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo na Zona Sul Portuguesa (ZSP), em particular da Formação de Mira.

Têm sido efectuados vários estudos sobre as condições de geração de hidrocarbonetos na ZSP, de demarcar os trabalhos de McCormack (2007) e Fernandes (2012) sobre o estado de maturação das Formações pela Reflectância das Vitrinites (VR) e de I. Abad (2001) pelo índice de Cristalinidade da Ilite de Kubler 1967 (CI). Têm também sido realizados alguns estudos sobre as condições geoquímicas da zona, muitas vezes com parcerias entre universidades e empresas ligadas à exploração de Hidrocarbonetos, Pena dos Reis (2013). Mais recentemente o trabalho de Barberes (2013) que conjuga vários parâmetros geoquímicos procurando aumentar o conhecimento da ZSP relativamente ao seu potencial exploratório.

O presente trabalho têm por base uma avaliação da maturação da formação de Mira e de um sector da base da Formação Brejeira complementada por análises geoquímicas, Pirólise Rock-Eval e determinação de TOC, procurando conjugar o máximo de informação já existente e relevante para o tema dos Hidrocarbonetos não convencionais. Com este objectivo procedeu-se à caracterização no campo, com colheita de amostras para análise de CI por DRX e avaliação do conteúdo em matéria orgânica por Rock-Eval Pirólise, sendo no final analisados os resultados e discutido o seu significado.

## II. Enquadramento

### II.1. Área de Estudo

Este estudo foi realizado numa faixa SE-NW entre as cidades de Almodôvar e Monchique dos distritos de Beja e Faro, respectivamente. Incidiu sobre unidades estratigráficas pertencentes ao Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo, na considerada, Zona Sul Portuguesa (ZSP).

Este Grupo encontra-se limitado a Norte e Nordeste pela "faixa piritosa ibérica" juntamente com o Antiforma do Pulo do Lobo, a Noroeste pela Bacia Terciária do baixo Sado, a Oeste pelos anticlinais de Aljezur e Bordeira e a Sul pela Bacia Mesozóica do Algarve (Figura 4 e Figura 7). Em termos litológicos é constituído por uma sucessão de sedimentos turbidíticos profundos, com uma espessura superior a 5 km (Dias, *et al.* 2013)

### II.2. Sedimentologia e Estratigrafia

O Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo teve a sua génese durante o período Carbonífero, andares Viseano a Moscoviano, e corresponde a uma sequência turbidítica, de intercalações de xistos argilosos ("Shale") e grauvaques, com espessuras centimétricas a métricas. Oliveira *et al* (1979) identifica três Formações dentro deste Grupo, sendo da mais antiga para a mais recente, Mértola, Mira e Brejeira (Figura 6). Todas estas formações se encontram presentemente basculadas, com uma direcção noroeste-sudeste, com inclinação para sudoeste.



Figura 5 - Carta geológica de Portugal, Serviços Geológicos e Mineiros, área de estudo a laranja. Fonte: INETI.



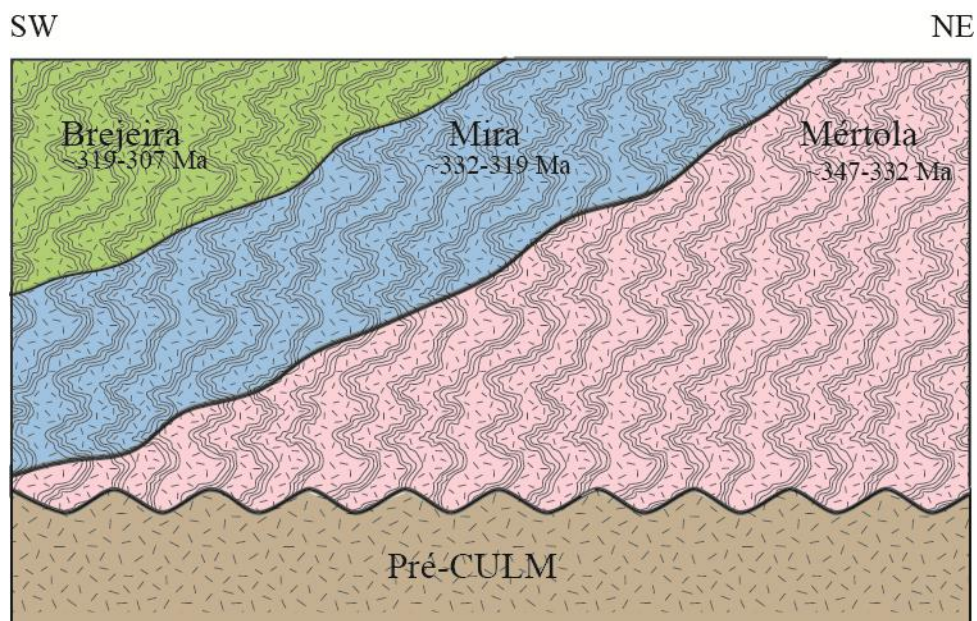


Figura 6 - Representação esquemática da morfologia do Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo em corte (comprimento na horizontal por espessura na vertical).

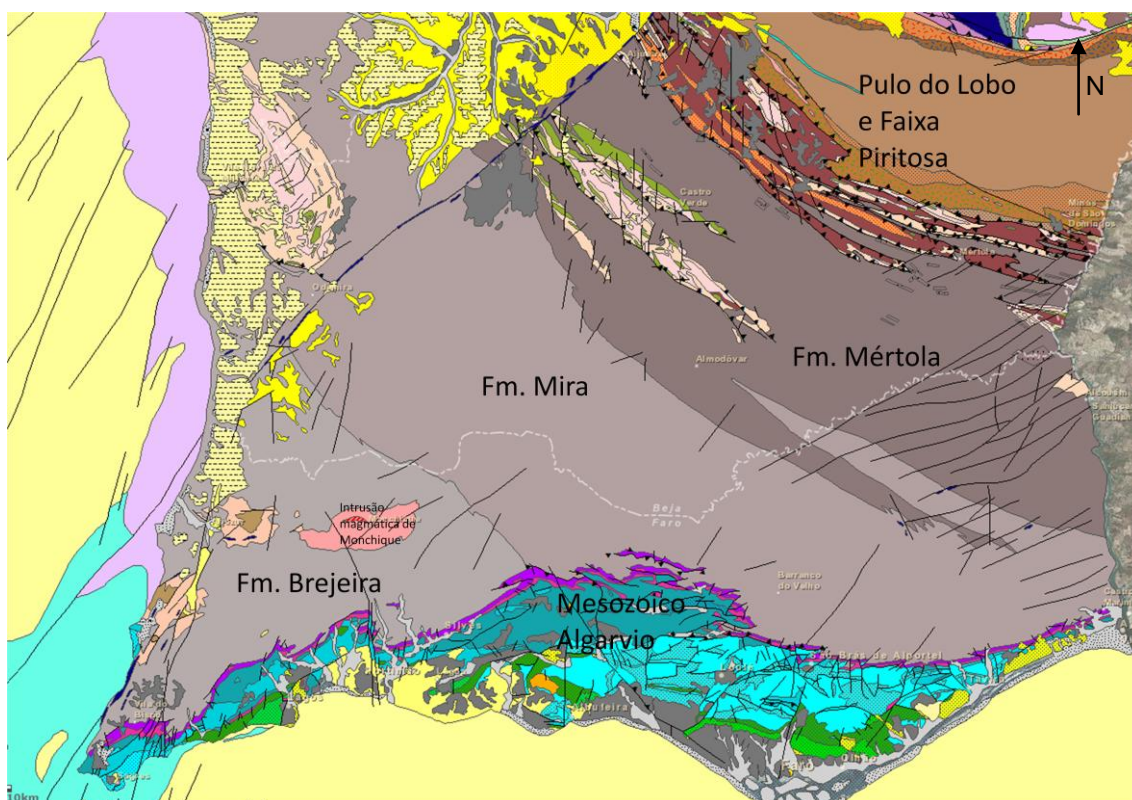


Figura 7 - Geologia do Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo.



### **II.2.1. Formação Mértola**

Além da intercalação de xistos argilosos (*shales*) e grauvaques característicos do "*Flysch*", também estão presentes na formação de Mértola alguns níveis de Conglomerados, mais comuns próximo ao limite com a faixa piritosa, e raros depósitos de torrentes de lama. Nos grauvaques podem identificar-se as estruturas sedimentares características de turbiditos descritas por Bouma (1962) e Mutti & Ricci Luchi (1975). Tanto os grauvaques como os conglomerados apresentam clastos de argila provenientes do substrato e sob observação ao microscópio mostram fragmentos de vulcanitos ácidos e básicos, quartzo vulcânico, cherte, Quartzito e de xistos com clivagem, dispersos numa matriz sericito-clorítica (Oliveira *et al.*, 2013)). Isto sugere que a própria Faixa Piritosa seria a origem do material que compõe esta formação, não sendo de excluir a contribuição da Zona da Ossa Morena. As associações fossilíferas datam esta formação entre a base do Viseano,  $\pm 347$  Ma ao Serpukoviano Inferior,  $\pm 332$  Ma (Korn, 1997; Oliveira *et al* 2006).

### **II.2.2. Formação Mira**

O limite entre as Formações de Mértola e Mira faz-se por um horizonte composto principalmente por pelitos cinzentos escuros, com uma espessura máxima de 100 m, passível de ser seguido desde Santiago do Cacém até Oeste do Azinhal, via Dogueno e Taipas (Oliveira, 1983b). A Formação de Mira apresenta uma menor variabilidade interna que a Formação de Mértola, sendo composta essencialmente pelos *shales* e grauvaques, fácies mais pelágicas, sendo raros os conglomerados. Segundo Oliveira (1983b) não se encontram fácies do tipo F (Walker & Mutti, 1973), características de fluxos mais energéticos e por isso mais proximais. Por este motivo o autor sugere a probabilidade da Formação de Mira corresponder a uma parte mais distal do cone de sedimentação, sendo esta alteração de ambiente associada a uma possível súbida relativa do nível eustático local. Os sedimentos desta Formação apresentam características sedimentares mais maduras, evidência de uma maior transporte, ou seja, maior distância à fonte, a sua granulometria mais fina aponta para um transporte menos energético, suportando assim a hipótese anteriormente referida, a semelhança em termos mineralógicos com a formação subjacente aponta ainda para uma fonte comum. Em termos estratigráficos, as associações fósseis encontradas por Oliveira & Wagner Genthis (1983) e Korn (1997) colocam esta formação entre o Serpukoviano inferior  $\pm 332$  Ma e o meio do Bashkiriano,  $\pm 319$  Ma.

### **II.2.3. Formação Brejeira**

A transição entre Formação de Mira e a Formação Brejeira ocorre ao longo de uma faixa de intercalações entre *shales*, quartzitos impuros e quartzovaques, com largura entre 5 a 10 km, representando fácies mais proximais do cone sedimentar (divisões A→B de Bouma). Em contraste as litologias do topo da Formação representam fácies intermédias do cone sedimentar (divisões B→C de Bouma), apontando um carácter retrogradante desta Formação. As marcas de paleocorrentes estudadas por Oliveira (1983b) indicam uma mudança de fonte

sedimentar algures de Oeste, no actual Oceano Atlântico, um alto-fundo ou no sentido inverso, em direção à Mauritânia, hipótese reforçada por medidas de paleocorrentes estudadas por Ribeiro & Silva (1983), sem deixar de considerar no entanto a possibilidade de a bacia ser alimentada por ambas as fontes em simultâneo. As associações fóssilíferas identificadas por Pereira & Oliveira (1995) e Pereira (1999) datam esta formação entre o Bashikiriano inferior a médio, +/- 319 Ma e o Moscoviano superior, +/- 307Ma.

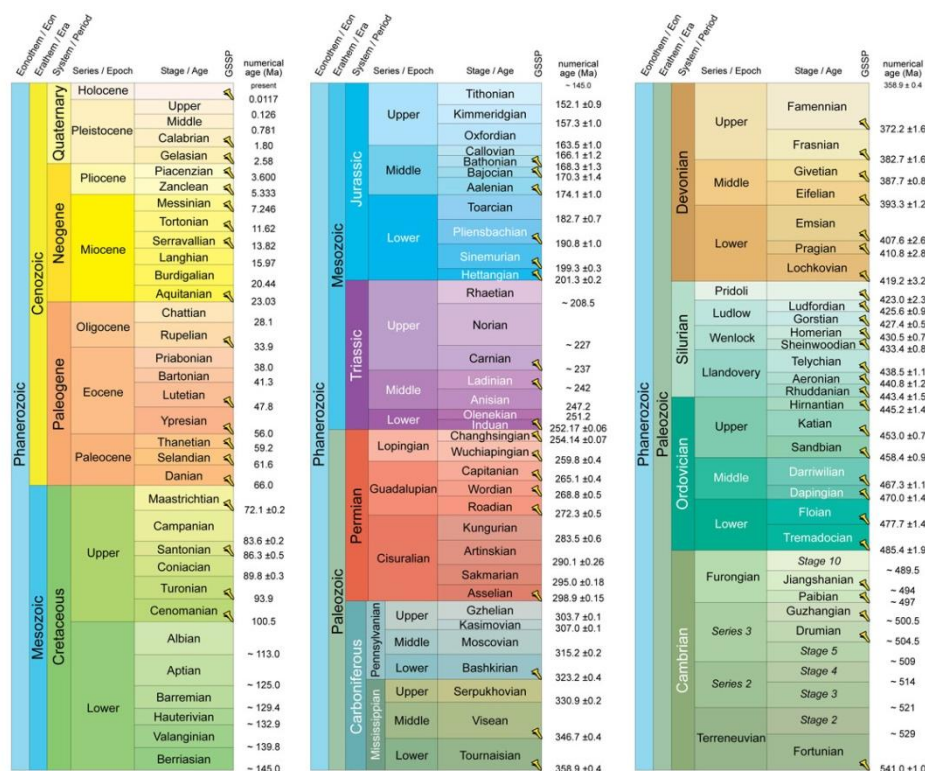


Figura 8 - Carta Cronostratigráfica da Comissão Internacional de Estratigrafia (2014), datando desde o início do Pérmico(541 Ma +/- 1 Ma) à actualidade (0 Ma) .

### II.3. Enquadramento Tectónico e Geodinâmico

A ZSP contacta a Norte com a Zona da Ossa Morena (ZOM), estabelecendo uma das principais suturas oceânicas activas durante o ciclo orogénico Varisco, marcada por rochas de afinidade ofiolítica (Soares de Andrade, 1977; Munhá *et al.* 1986). Esta representa a colisão e subducção inicialmente de litosfera oceânica, evoluindo para subducção continental (ZSP sob a ZOM) com acreção das duas placas. Segundo o modelo geodinâmico da cadeia Hercínica de Bard, *et al.* (1980) esta colisão origina uma bacia intracontinental de *back-arc* a Sul (Ribeiro,1983; Munhá, 1983). Durante o Vestefaliano dá-se uma inversão tectónica de carácter transpressivo, que origina uma deformação progradante de NE para SW, afectando a Formação de Brejeira, do Moscoviano superior. Este regime resulta num encurtamento orogénico caracterizado pelo desenvolvimento de uma clivagem xistenta regional associada a dobramentos e cavalgamentos imbricados, representando as estruturas maiores da ZSP com direcção próxima de NW-SE (Ribeiro e Silva,1983; Ribeiro *et al.*1995; Silva 1989; Silva *et al.*

1990). O grau de metamorfismo reconhecido no Antiforma do Pulo do Lobo é da fácies dos xistos verdes (zona da clorite), decrescendo para SW, com fácies da prenite-pumpelite na Faixa Piritosa e fácies de anqui-metamorfismo no sector SW (Munhá, 1979). Esta progradação da deformação de NE para SW imprime à ZSP uma polaridade tectónica concordante com a polaridade estratigráfica, bem como uma polaridade metamórfica concordante (Shermerhorn, 1971; Carvalho *et al.*, 1971).

Todas as estruturas tectónicas resultantes desta deformação são posteriormente reactivadas no início do Triásico com a abertura dos Oceanos Tétis e posteriormente do Atlântico, que vão originar as bacias Meso-Cenozoicas Lusitaniana, Algarvia e posteriormente com a reactivação Alpina, principalmente compressiva N-S, a Bacia do Baixo Tejo-Sado.

## III. Metodologia

### III.1. Recolha de dados

A recolha de dados para a execução do trabalho foi efectuada por etapas consecutivas e de seguimento indispensável para o cumprimento dos objectivos propostos. Foram efectuadas saídas de campo com o objectivo de recolher amostras para posterior análise ao difractómetro de RX para avaliar as maturações, e ROCK-EVAL para determinar o conteúdo em matéria orgânica.

#### III.1.1. Campo

A fase de campo efectuou-se em Abril de 2013 com o intuito de conhecer o contexto *in situ* da Formação de Mira e para recolha de amostras de mão da fracção xistenta (*shale*) para as análises geoquímicas. Foram efectuadas 45 paragens em cortes de estrada para avaliar a condição da Formação e se possível<sup>1</sup> amostrar o xisto mais escuros. Estas paragens incluíram uma breve descrição do corte, fotografia de panorama geral (Figura 9) e de detalhe (Figura 10), fornecidas em CD anexo, e marcação de coordenadas por GPS. No total foram recolhidas 33 amostras de *shale* colocadas em sacos de plásticos catalogadas com a identificação da formação (Mi - Mira, Be - Brejeira) e número de paragem. A identificação foi feita no próprio saco com marcador e a lápis de grafite num papel colocado dentro do saco por questões de redundância.



Figura 9 - Fotografia geral da terceira paragem

<sup>1</sup> Muitas vezes o estado de alteração dos cortes não permitia a recolha de uma amostra em condições favoráveis às análises pretendidas.



**Figura 10 - Foto de detalhe da terceira paragem.**

### **III.1.2. Descrição e Preparação de lâminas para difracção de Raios X**

No museu de Engenharia Geológica e Minas do IST, sob alçada do Professor Manuel Francisco Pereira, as amostras foram lavadas com o intuito de remover o máximo de alteração evitando a contaminação dos resultados e permitindo observação de rocha sã. Após secagem ao ar as amostras foram observadas e descritas com auxílio de lupa binocular e posteriormente fotografadas (Figura 11), sendo fornecidas as fotografias completas no CD anexo.

Terminada a descrição, foi seleccionada uma fracção com cerca de 50g de cada amostra para pulverização num moinho de Àgata (Figura 12), tendo em atenção o grau de alteração do material e escolhendo sempre a rocha mais sã. Devido a uma avaria no difractómetro de Raios-X do IST, o material pulverizado foi transferido para a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) onde foi sujeito a separação granulométrica por um crivo, para separar a fracção grosseira dos siltes ( $1/16$  mm) e argilas (inferior a  $1/256$  mm). Uma vez que para a difracção de Raios X são necessárias partículas da dimensão das argilas, recorreu-se a um centrifugador (Figura 13, Figura 14), com ciclo de 50 minutos, para separar estas duas fracções, sendo que, segundo a lei de Stokes, a sedimentação seria tal que se formam duas camadas, de material mais grosseiro na base (siltes) e mais fino no topo (argilas) (Figura 15) sendo apenas a camada superior utilizada para a difração de raios X. Após a separação foi feito um esfregaço do material (Figura 16) numa lâmina delgada para realizar a difracção.





**Figura 11 - Fotografia da amostra Mi 44.**



**Figura 12 - Moinho de Àgata.**



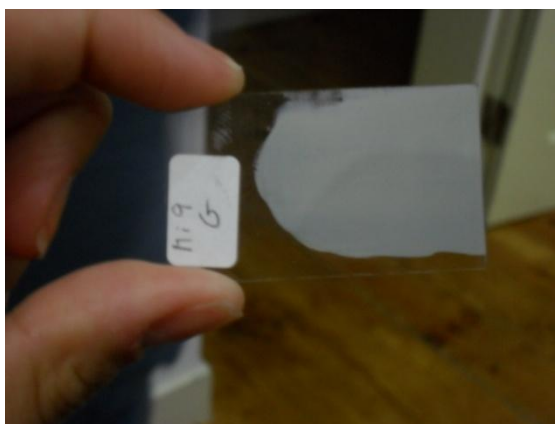
**Figura 13 - Recipientes com material fino em suspensão no centrífugador.**



**Figura 14 - Centrífugador**



**Figura 15 - Recipiente após o ciclo de centrifugação, pode identificar-se uma camada mais fina e escura no limite superior que serão as argilas.**



**Figura 16 - Lâmina de argila obtida por esfregaço.**

A difração de Raios X foi feita na FCUL, com auxílio do Doutor Pedro Rodrigues, recorrendo a um difractor Phillips (Figura 17) com espectrómetro PW 1830, um controlo PW 1710 com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , filtro de Níquel, fendas de 0.1 mm, utilizando um passo de  $0.2^\circ 2\theta$  com um passo a cada segundo. Dado que o intervalo para o pico específico pretendido se encontrava na primeira metade do espectro de  $2\theta$  foi utilizado o ciclo mais curto (+/- 30 min) para dar celeridade ao processo. Foram realizados dois ciclos com cada amostra, um com a amostra seca ao ar, e um segundo com a mesma lâmina glicolada para validação dos resultados.





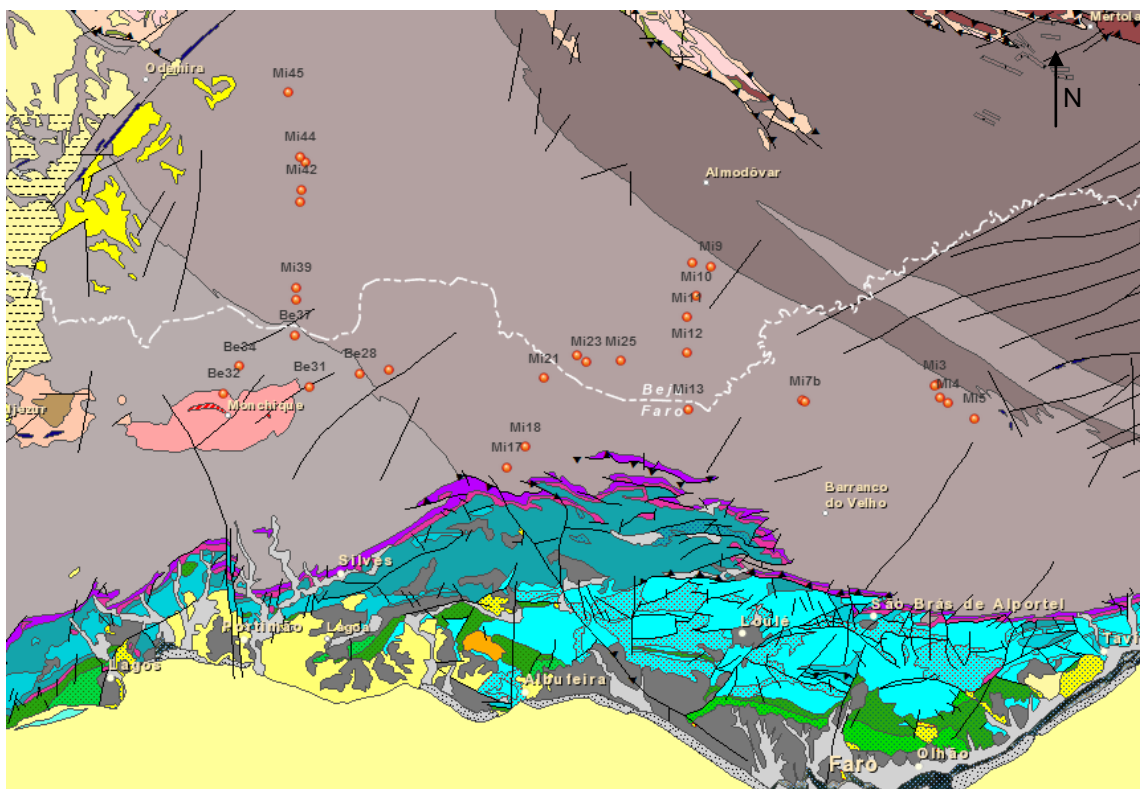
**Figura 17 - Diffractómetro de Raios-X na FCUL.**

### **III.1.3. Análises Geoquímicas**

As amostras foram devidamente embaladas e enviadas para o laboratório Geo Data na Alemanha ([www.geo-data.de](http://www.geo-data.de), mantendo contacto com o Doutor Anke Jurisch) onde foi realizado ROCK EVAL sobre as mesmas, sendo fornecida uma tabela com os resultados em anexo.

### **III.2. Tratamento de dados**

Após a sua obtenção, todos os dados foram qualificados e/ou quantificados e inseridos em folhas de cálculo de *Microsoft Office Excel* para uma procura de correlações Interdados, bem como analisados e comparados com os dados bibliográficos disponíveis para complementação do conhecimento. As posições geográficas das amostras foram projectadas num mapa georreferenciado recorrendo à ferramenta ArcGIS Desktop da ESRI por forma a facilitar a distribuição espacial dos valores das análises(Figura 18), estando todos estes mapas orientados com o Norte para o topo da página.



**Figura 18 - Localização da recolha de cada amostra, Norte para o topo da página.**

De modo a facilitar a leitura dos dados em *Excel*, bem como a procura por correlações, as amostras foram numeradas segundo a sua projecção numa linha imaginária NE-SW que representará, grosso modo, uma evolução estratigráfica dentro da formação (Figura 19), ou seja, sequencia as amostras de base da formação (NE) para o topo da formação (SW) havendo uma ligeira correspondência temporal à escala regional. É no entanto necessário ter em atenção que esta correspondência não é linear devido à alta deformação da região que frequentemente altera a sequência estratigráfica localmente.

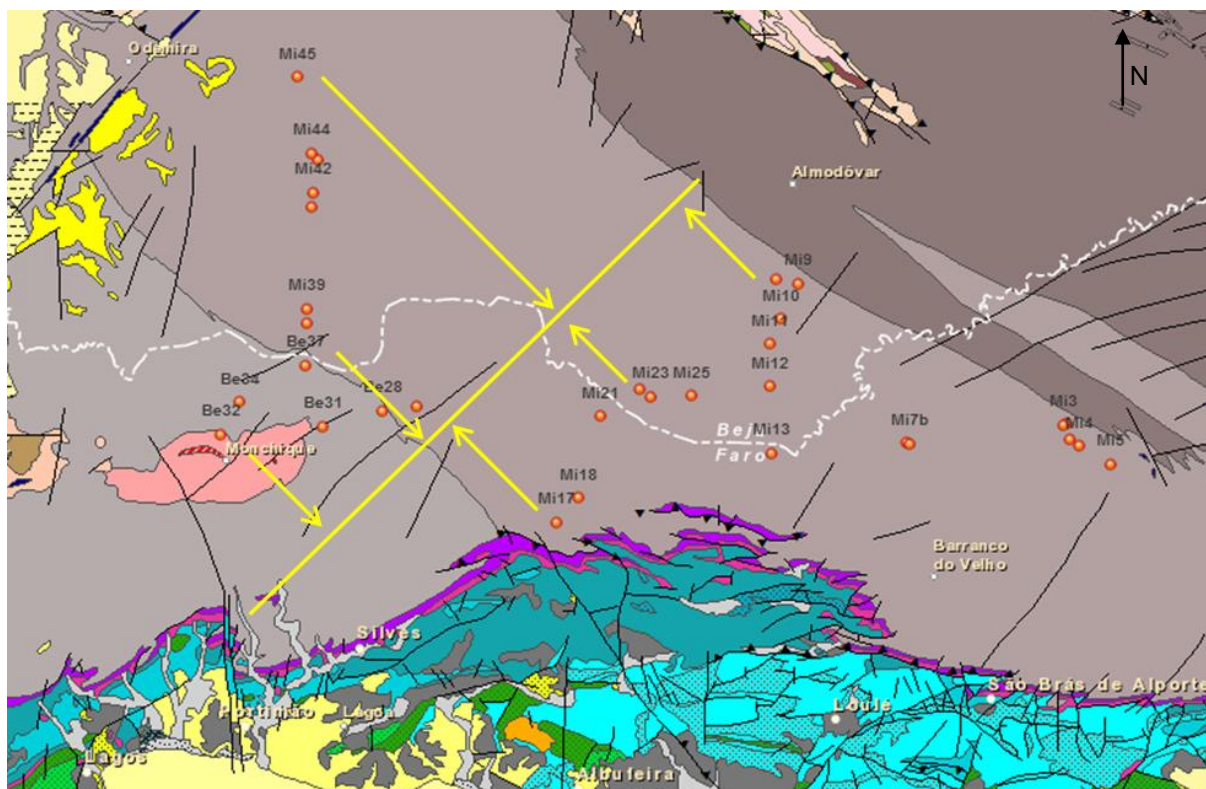


Figura 19 - Projecção das amostras Segundo uma linha NE-SW, Base-Topo da sequência estratigráfica.

## IV. Índice de cristalinidade da Ilite

### IV.1. Bases Conceptuais

A Ílite é uma mineral, não expansivo (Meunier & Veld,1989; Srodoñ *et al.*,1992), do grupo dos filossilicatos (micas), estruturalmente semelhante à muscovite com ligeiramente mais sílica, mágnesio, ferro e água e menos alumínio tetraédrico e potássio inter camada. Foi definida por Grim *et al.* (1937) a partir de um difractograma de Raios-X (Figura 20, Figura 21).

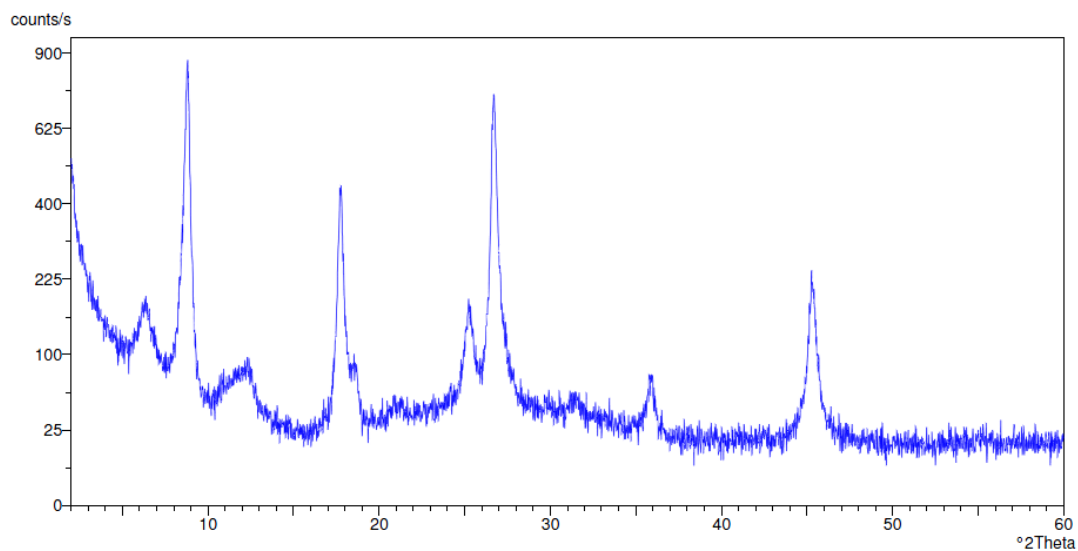


Figura 20 - amostra Mi 10a\_a (a\_a = seca ao ar), a linha azul representa o difractograma. O eixo das abscissas representa  $^{\circ} 2\theta$  Cu K  $\alpha$  e nas ordenadas CPS ("Counts per second").

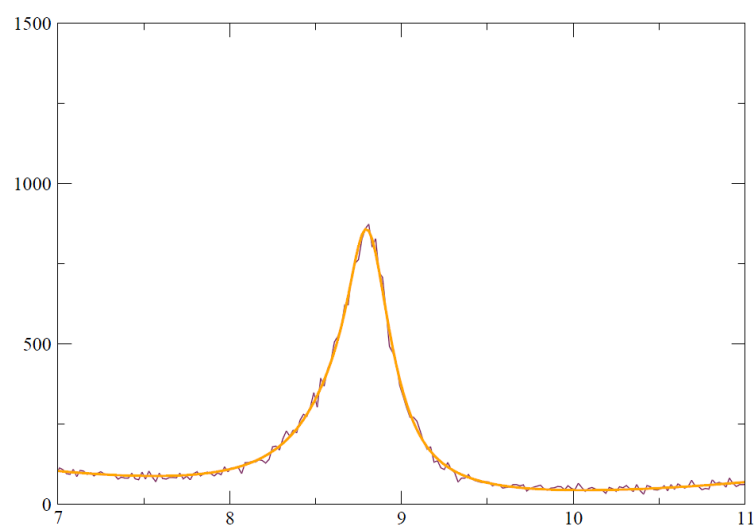
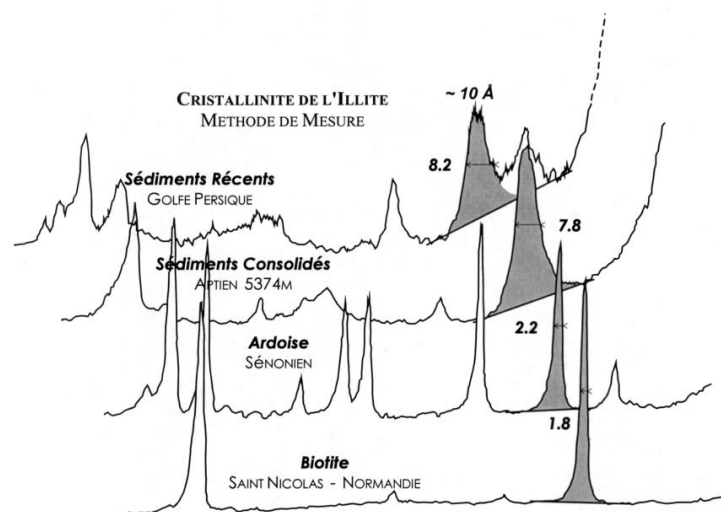


Figura 21 - Difractograma da amostra Mi 10a\_a (a\_a = seca ao ar), a linha a negro representa o difractograma, a linha amarela representa a equação de Lorentz ajustada ao pico. O eixo das abscissas representa  $^{\circ} 2\theta$  Cu K  $\alpha$  e nas ordenadas CPS ("Counts per second").

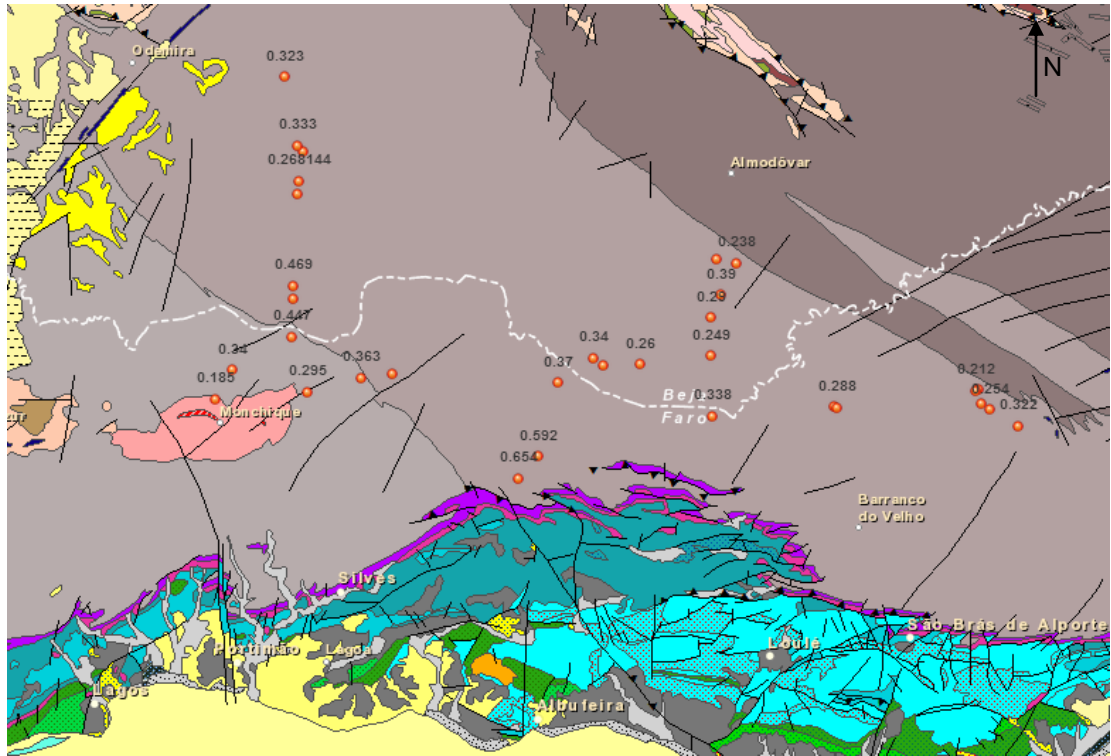
O CI define-se como a largura a meia altura do pico de difração a 10 Å (1 nm) (Figura 22), foi desenvolvido na década de 60, essencialmente para a prospecção petrolífera pois permite identificar rochas não produtivas devido a sobrematuração da matéria orgânica, com orçamentos mais reduzidos. O potencial impacto económico do descarte destes prospectos obrigou a várias padronizações cautelosas. Por exemplo, o CI foi calibrado com o "*Sharpness Ratio*" definido por Weaver (1960), com base em mais de 700 preparações. Dunoyer de Segonzac (1969), determina a zona anchimetamórfica ou anchizona como a transição entre a diagénese e o metamorfismo de baixo grau ( fácies dos xistos verdes), sendo consequentemente as rochas nesta situação consideradas como sobrematuras e não produtivas como demonstrado na Líbia. Os óleos do Este da Líbia, Djefara, tem uma densidade média progredindo para óleos pesados mais a Oeste em Hassi Messaoud e condensado em Hassi R'Mel. Este padrão evolutivo continua para oeste para as rochas não produtoras na zona anchimetamórfica de *El Golea* terminando nos estratos metamórficos da bacia de Tidouf. Este gradiente foi confirmado por estudos da coloração de esporos.



**Figura 22 - Medições de cristalinidade da Illite em várias litologias com grau metamórfico crescente para baixo. dados da década de 60. Unidades em mm. Os ângulos [ $^{\circ}$  ( $\Delta 2 \theta$  Cu  $K\alpha$ )] aumentam da direita para a esquerda. Retirado de Kubler & Jaboyedoff (2000)**

#### IV.2. Resultados Obtidos

No Mapa da pode ver-se a distribuição geográfica dos valores de CI para as diferentes amostras recolhidas, aparentando uma tendência crescente destes valores para SW, logo uma redução de maturação no mesmo sentido.

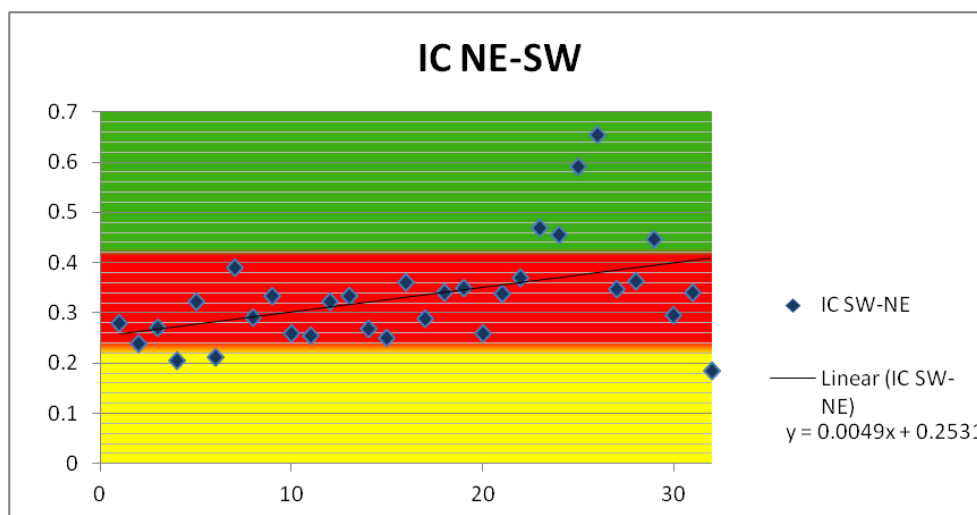


**Figura 23 - Distribuição dos valores de CI.**

Os valores da largura a meia altura obtidos a partir dos picos de Ilite variam entre os 0,19 e os 0,65° ( $\Delta 2\theta$  Cu K $\alpha$ ) compreendendo valores dentro dos três campos definidos pelo CI (Figura 24). Projectando a posição estratigráfica das amostras vs. o seu CI (Figura 25) podemos confirmar a tendência crescente dos valores de largura a meia altura (FWMH) para SW, ou seja, uma progressão de maior para menor grau de maturação da base para o topo da formação.

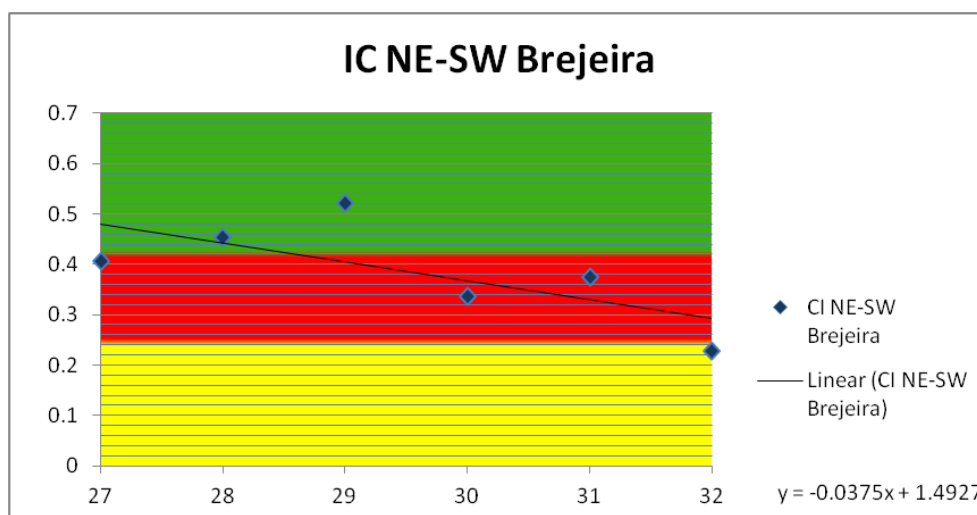
0,42																											0,25					Abad, et al. 2001 (IC, CIS *Δ2θ)				
			Diagéne										Anquimetamórfico					Epimetamórfico								Zonas de baixo grau metamórfico (Kübler, 1967)										
Imaturo	Gás hum.	Gás seco	Óleo					Gás húmido			Gás seco			Sobremaduro										Potencial petrolífero												
Turfa		Lignite		Hulha						Antracite						Meta-antracite									Coal rank											
0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1	3,3	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3	4,5	4,7	4,9	5,1	5,3	5,5	5,7	5,9	Reflec. das vitrinites						

**Figura 24 - Comparação e correlação gráfica entre várias classificações de maturação de querógeno, retirado de Barberes (2013).**



**Figura 25 - Gráfico do CI, no eixo vertical, vs. a posição geográfica da amostra, NE-SW no eixo horizontal sendo SW para a Direita . Verde representa Diagênese, Vermelho Anchizona e Amarelo Epizona.**

Desta forma, levando em consideração as relações na Figura 24, pode-se inferir que a base da formação Brejeira e o topo da formação Mira estiveram sujeitos a condições da janela do Gás Seco (condensado), evoluindo para rocha cada vez mais sobremadura para a base da última. Existe uma diferença de comportamento de CI no seio das duas formações, apesar de no quadro global haver um aparente aumento de maturação para NE, quando comparados apenas os valores de CI para as amostras das da formação Brejeira, parece haver um aumento de maturação para SW (Figura 26).



**Figura 26 - CI das amostras da formação Brejeira, sob as mesmas condições da Figura 25. NE-SW**

Esta aparente inversão da tendência de maturação poderá estar influenciada pela proximidade com o batólito de Monchique. Esta intrusão, além de aumentar localmente o gradiente geotérmico, tem como associação a percolação de fluídos geotérmicos quentes na rocha sedimentar encaixante, levando a metamorfismo de contacto elevando o seu grau de maturação.



## V. Rock EVAL e TOC

### V.1. Bases Conceptuais

A pirólise a altas temperaturas já era utilizada no séc. XVIII para obter óleo a partir de argilitos mas foi na década de 1960 começou a ser utilizada como ferramenta de prospecção de hidrocarbonetos. Ao medir a diferença entre o Carbono Orgânico Total (Total Organic Carbon, TOC) e o Carbono residual após a pirólise ( $C_R$ ) determinava-se o potencial gerador de uma rocha (Giraud, 1970; Gransch & Eisma, 1970; Bordenave *et al*, 1970). Mais tarde, segundo os estudos de Espitalié *et al* (1973), Tissot & Espitalié (1975) e Claypool & Reed (1976), foi desenvolvida a pirólise com temperatura programada recorrendo a um Detector de Ionização de Chama (FID).

Desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) em colaboração com *Petrofina* durante a década de 1970 (Espitalié *et al.*, 1977, 1985), o método de Rock Eval reduziu o custo analítico, tornando as análises passíveis de serem realizadas em grandes números, com os resultados processados por um microprocessador e apresentados sob a forma de listagens ou *logs* geoquímicos. Este método permite caracterizar o tipo de matéria orgânica, calcular o potencial residual e o TOC da amostra e avaliar a maturação térmica a que esteve sujeita.

Este método envolve o aquecimento de cerca de 100 mg de rocha, numa atmosfera de hélio, a 300 °C durante um intervalo temporal de 3 minutos, após o qual a temperatura aumenta a um ritmo de 25 °C por minuto até atingir os 600 °C. Assim que são gerados, os produtos da pirólise são varridos para os detectores pelo fluxo de Hélio, garantindo que apenas ocorrem reações de fracionamento primário. Estes ensaios produzem vários dados. Primeiro, aos 300°C (acumulado durante os 3 minutos), são vaporizados os hidrocarbonetos livres, óleo e gás, representado pelo pico  $S_1$  expresso em mg de hidrocarboneto por g de rocha (mg HC/g rock). Entre os 300 e os 600°C, ocorre o fracionamento do querógeno e de compostos extraíveis pesados, como as resinas e asfaltenos, sendo expelidos da rocha compostos de hidrocarbonetos e oxigénio. Os hidrocarbonetos formam o pico  $S_2$ , expresso em mg HC/g rock, e correspondem ao actual potencial gerador da rocha. Os compostos de Oxigénio libertos entre os 300 e os 390°C são medidos no pico  $S_3$ , juntamente com o restante  $CO_2$ , que vem expresso em  $CO_2$ /g rock. A temperatura a que o pico  $S_2$  corresponde à  $T_{max}$  (°C) varia consoante a maturação térmica a que a rocha foi sujeita, sendo maior, quanto maior for a maturação.

## V.2. Dados Obtidos

Análises de TOC foram efectuadas em todos nas 32 amostras e ROCK EVAL nas 20 amostras mais a SW, desprezando as amostras com maior grau de maturação.

No Anexo 1 podem ver-se os resultados destes ensaios. Em termos dos valores de TOC, existe uma variação entre valores inferiores a 0.5 wt% (percentagem de peso) e um máximo de 1.6 wt% na amostra Mi39, com uma média de 0.6 wt%. Os valores inferiores a 0.5 wt% aparecem contabilizados com 0.5 wt% devido a uma dificuldade do equipamento em precisar valores inferiores. Quando comparado com a posição estratigráfica das amostras, tanto no mapa da Figura 27 como na Figura 28 não parece haver muita correlação entre os dois factores, contudo existe um aparente aumento dos valores de TOC na fronteira entre as formações de Mira (topo) e Brejeira (base) (entre os pontos 23 e 27 no eixo horizontal).

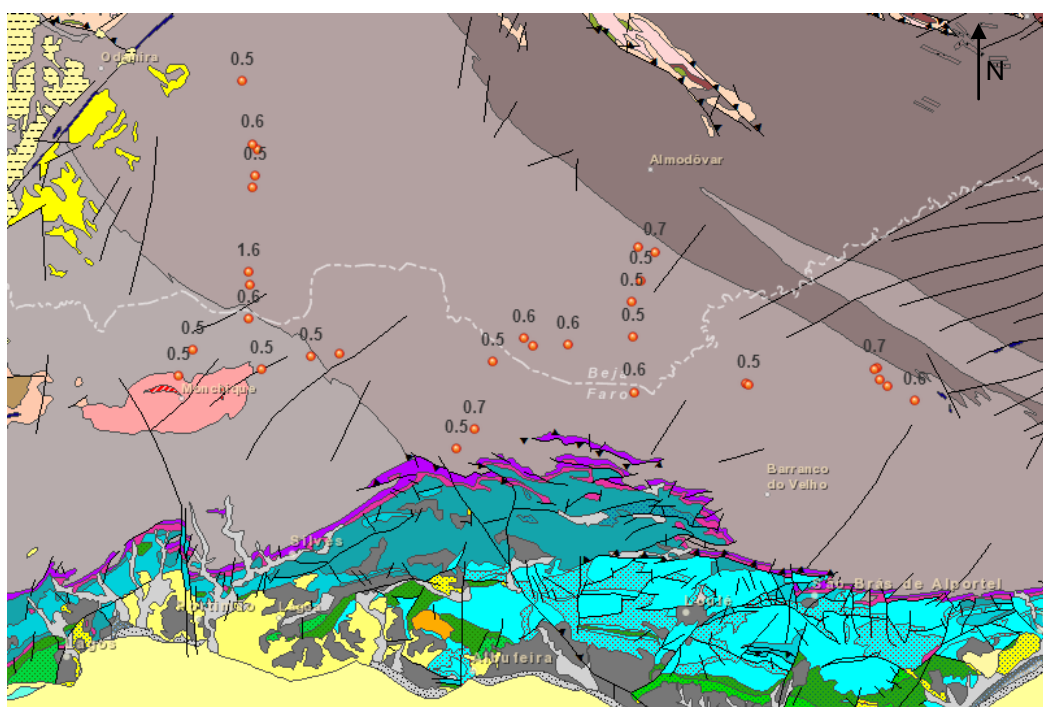
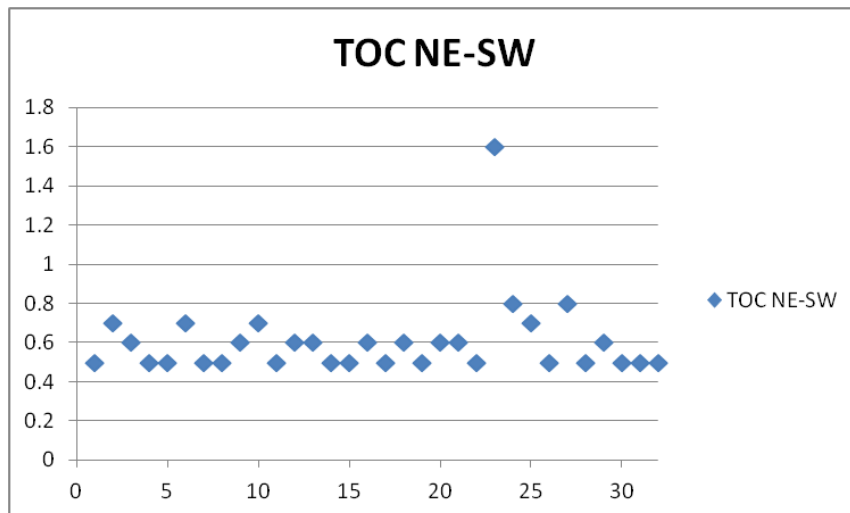
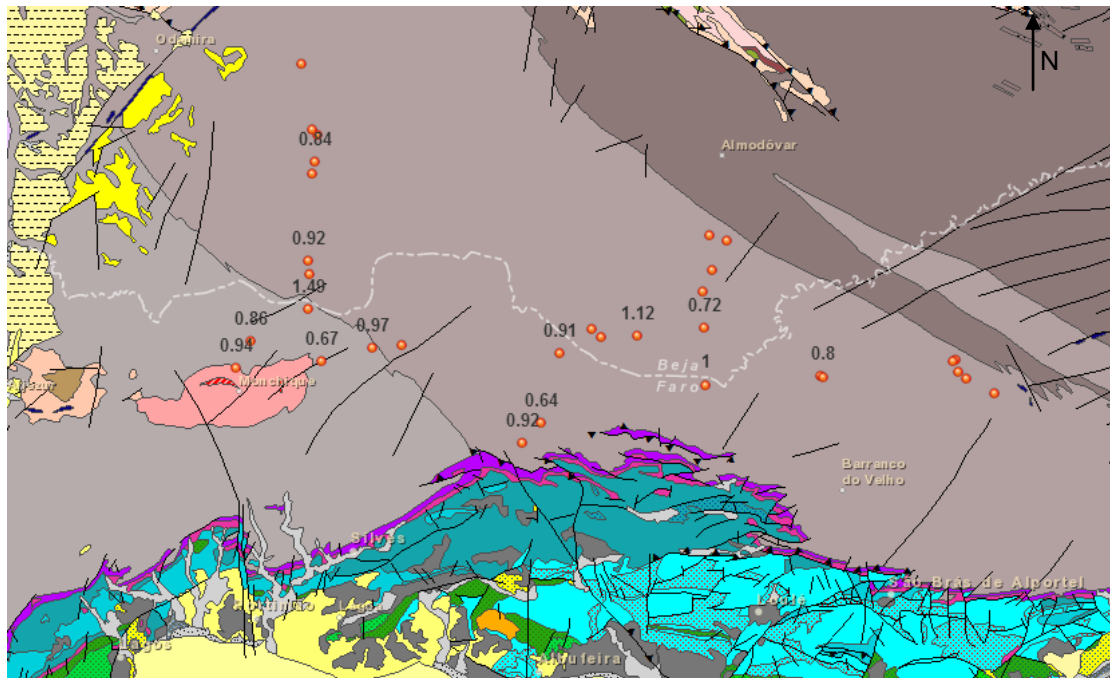


Figura 27 - Distribuição de valores de TOC wt%.

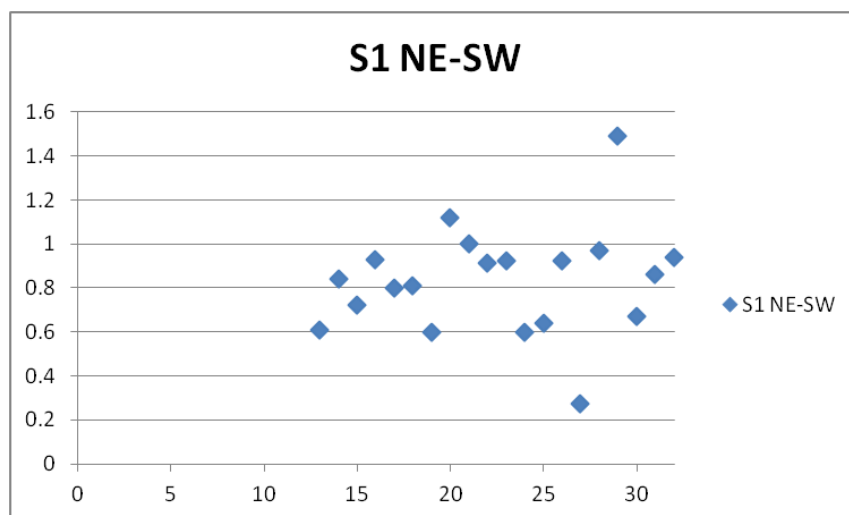


**Figura 28 - Valores de TOC (vertical), vs a posição estratigráfica das amostras (horizontal).**

Dos picos correspondentes à libertação de Hidrocarbonetos o que se mostra mais significativo é o pico S<sub>1</sub>, com valores compreendidos entre os 0.27 mg HC/g rock na amostra Be 26 e os 1.49 mg HC/g rock na amostra Be 37, com uma média de 0.8 mg HC/g rock. Quando comparados com a posição estratigráfica das amostras (Figura 29, Figura 30) não parece haver uma tendência definida.

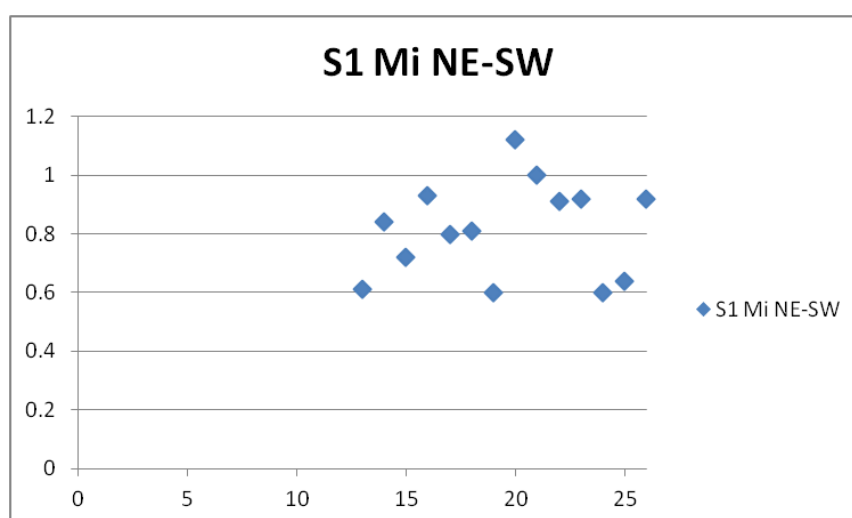


**Figura 29 - Distribuição dos Valores do pico S1 mg HC/g rock.**



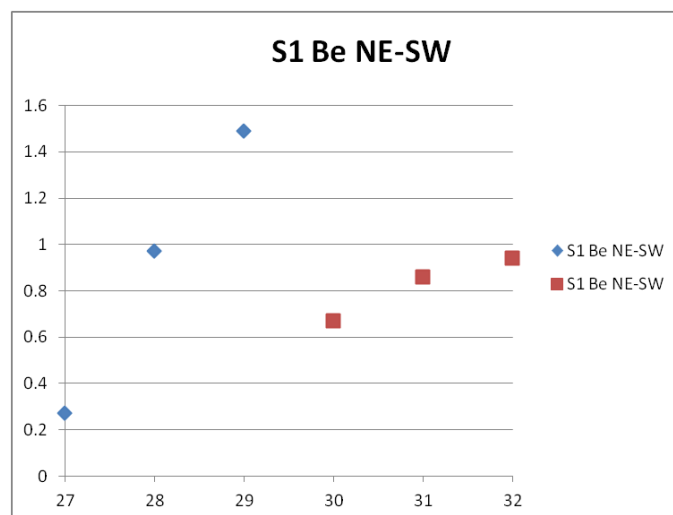
**Figura 30 - Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal).**

Contudo com uma separação destes dados por formação (Figura 31 e Figura 32) tornam-se visíveis algumas possibilidades.



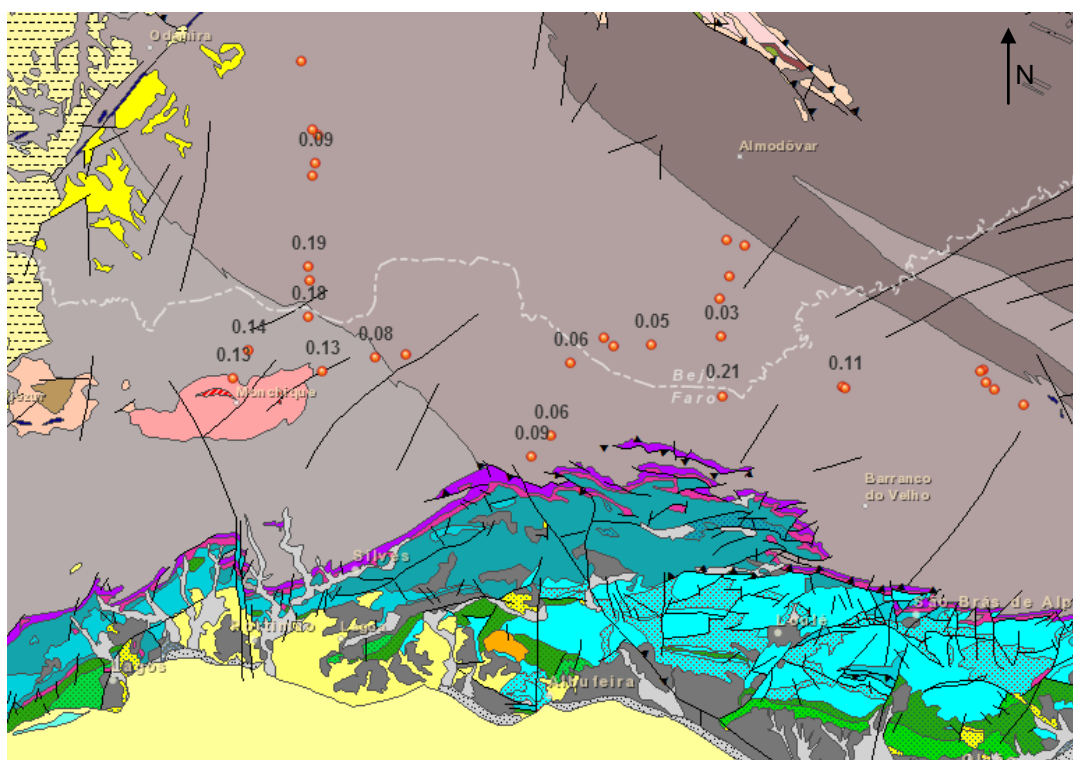
**Figura 31 - Valores Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Mira.**

Na formação de Mira (Figura 31), aparenta haver um aumento pouco pronunciado do valor de S<sub>1</sub> para o topo da formação (SW). Já na formação Brejeira (Figura 32) podemos distinguir duas tendências, uma na base da formação (a azul na Figura 32), com um aumento muito pronunciado de S<sub>1</sub> para o interior da formação e uma segunda (a castanho na Figura 32) com uma redução face á tendência na base, mas também com aumento para o interior.

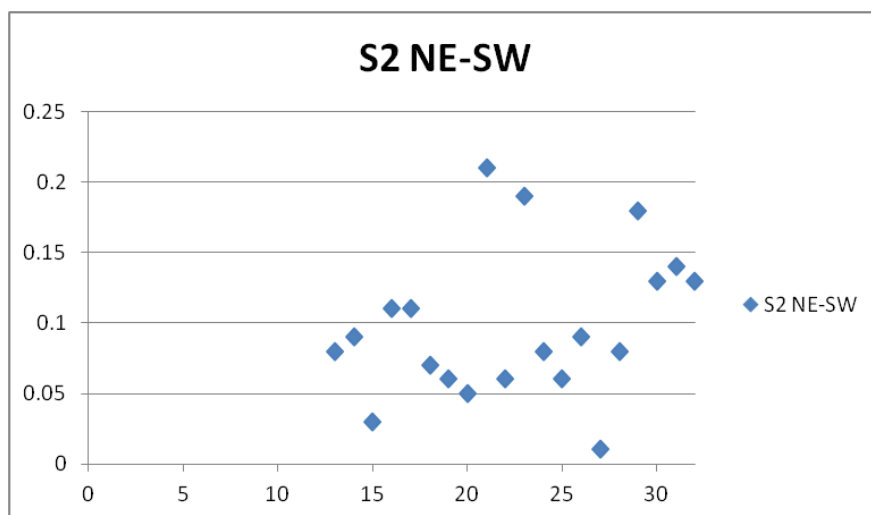


**Figura 32 - Valores do Pico S<sub>1</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Brejeira.**

Já o pico S<sub>2</sub>, com valores entre os 0.01 mg HC/g rock na amostra Be 26 e 0.21mg HC/g rock na amostra Mi 13, mostra uma certa uniformidade nos valores (Figura 33 e Figura 34). Desconsiderando os dois valores extremos das amostras Mi 13 e Mi 19 (21 e 23 no eixo horizontal) a formação de Mira aparenta ter valores de S<sub>2</sub> globalmente mais baixos que a formação Brejeira.

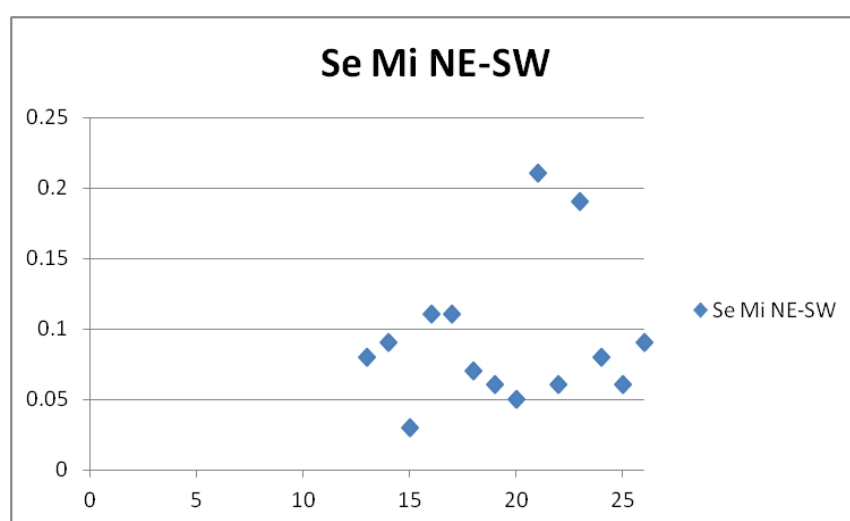


**Figura 33 - Distribuição dos valores do Pico S2 mg HC/g rock.**

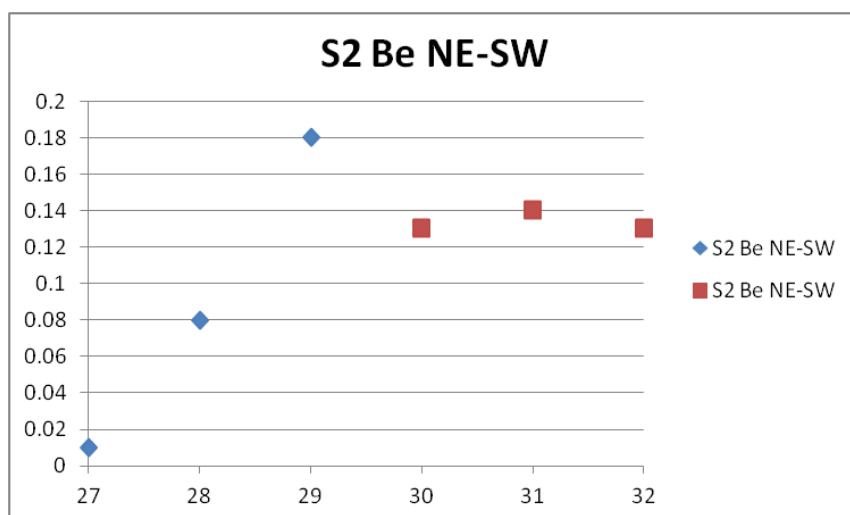


**Figura 34 - Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal).**

Procedendo da mesma forma que para o S<sub>1</sub>, subdividiu-se o gráfico da Figura 34 em dois gráficos com os valores de S<sub>2</sub> para cada uma das formações (Figura 35 e Figura 36). Como foi descrito, para a formação de Mira (Figura 35), os valores de S<sub>2</sub> não apresentam grande variação com a posição estratigráfica das amostras, sendo no global bastante baixos. Na Formação Brejeira (Figura 36) pode notar-se um padrão muito semelhante ao que acontece com os valores de S<sub>1</sub>, nas primeiras 3 amostras temos observa-se um aumento de S<sub>2</sub> muito acentuado para o interior da formação com uma quebra dos valores, e neste caso uma estabilização da variação, nas últimas três amostras.



**Figura 35 - Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Mira.**



**Figura 36 - Valores do Pico S<sub>2</sub> (mg HC/g rock; vertical) posição estratigráfica da amostra (horizontal) para a formação de Brejeira.**

Este padrão na variação de valores de dos picos de libertação de hidrocarbonetos poderá estar relacionada com a proximidade das amostras Be 31, Be 32 e Be 34 ao maciço intrusivo de Monchique, hipótese esta que será explorada no próximo capítulo.

Os valores de T<sub>máx</sub> obtidos são bastante baixos, rondam os 293°C, o que indicaria amostras imaturas, contudo, além de não ter sido possível obter este dado para a maioria das amostras devido aos picos muito baixos de S<sub>2</sub>, os valores obtidos vêm com um comentário do laboratório alertando para o facto de não serem fáceis de computar pelos mesmos motivos. Convém ainda referir os parâmetros Índice de Hidrogénio (HI) a variar entre 1 e 35 mg HC/g TOC e o Índice de Oxigénio (OI) variando entre 27 e 242 mg CO<sub>2</sub>/g TOC. Estes dois parâmetros são frequentemente utilizados na classificação de querógeno num diagrama de Van Krevelen, HI vertical e OI horizontal.

De um modo geral estes valores são muito baixos, revelando uma rocha sem potencial gerador, o que será concordante com os dados de CI, indicando que estamos perante uma rocha que se encontra num grau de maturação avançado e já gerou hidrocarbonetos.

## VI. Discussão dos Resultados

### VI.1. Cristalinidade da Ilite e Maturação

Nos trabalhos realizados por P. Fernandes e N. McCormack (McCormack *et al.* 2007, Fernandes *et al.* 2010, Fernandes *et al.* 2012), as rochas da ZSP são consideradas sobre-maturas, com base em análises de reflectância de vitrinite (VR).

Em McCormack *et al.* (2007) a análise da VR de rochas da ZSP revela um valor de VR médio de 4.28% o que classifica a zona como pós matura (Figura 24). Os autores consideram ainda, conjugando provas estratigráficas com a investigação da textura óptica de uma amostra de carvão do Carbonífero, que o pico de temperaturas foi atingido no seguimento da deformação Hercínica, podendo ser restringida entre o fim do Carbonífero superior e o Triásico médio. A semelhança entre os resultados obtidos dos carvões com os dos *mudrocks* (*shales*) associados indica que os últimos não são influenciados de forma significativa por partículas de vitrinite reutilizada.

Fernandes *et al.* (2012) classifica a maturação da matéria orgânica presente nas rochas do Paleozóico Superior do SW da ZSP como correspondente ao *coal rank* da meta-antracite, logo sobre-maturas. O autor avança ainda, com base na textura da vitrinite em carvões orientados da Formação Brejeira, que a maturação terá ocorrido em condições de enterramento simples, não tectónico. Isto implica que o pico máximo de temperatura será anterior á deformação Varisca.

Abad *et al.* (2001), determinou a evolução entre a diagénese e a fácies dos xistos verdes dos metapelitos da ZSP pela CI, notando um decréscimo óbvio de grau metamórfico de NE para SW, contudo a complexidade da deformação tectónica na região faz com que esta relação não seja gradual. Nos resultados deste estudo, o Grupo do "*Flysch*" do Baixo Alentejo apresenta os CI mais baixos na Formação de Mértola (Mt) de 0.18 °Δ2θ, estando esta formação sobretudo na epizona evoluindo para anchizona a SW. A formação Brejeira (Be) apresenta os valores mais elevados de CI, 0.53 °Δ2θ, encontrando-se no campo da diagénese, evoluindo para anchizona a NE. A Formação de Mira (Mi), mimetiza o comportamento da formação Brejeira, com valores de CI entre a diagénese e a anchizona.

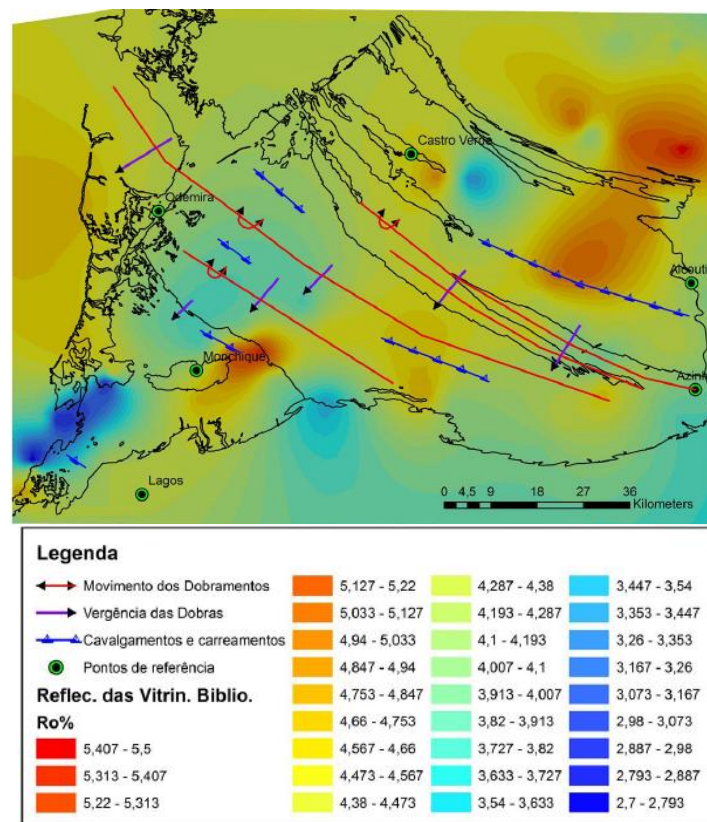
Barberes (2013) apresenta dados de CI para o Grupo do "*Flysch*", concordantes com Abad *et al.* (2001), evidenciado a mesma redução e grau metamórfico de NE para SW e colocando as formações na janela de formação do gás húmido, gás seco e início de sobrematuração.

Existe uma discordância entre os dados de maturação dada pela reflectância da vitrinite e coloração de palinórfos em relação aos obtidos por cristalinidade da Ilite, já identificada por Fernandes, P. *et al.* (2010). Os resultados do presente trabalho, quando comparados com os trabalhos anteriores, estabelecem uma ponte entre os dois extremos de resultados. Não deixa no entanto de haver existir uma discrepância de difícil explicação entre os resultados dos



diferentes geotermómetros, poder-se ia argumentar a presença de vitrinite retrabalhada, contudo, como foi referido anteriormente, McCormack *et al* (2007), mostra que este facto não tem grande influência nos resultados. Este problema não se põe com a Ilite, dado esta indicar uma maturação mais baixa, poderia no entanto existir contaminação de ilite de rochas mais recentes e sujeitas a menores temperaturas/pressões, mas não será este o caso dada a concordância de resultados entre Abad *et al.* (2001), Barberes (2013) e o presente trabalho. Apesar desta discrepância na globalidade dos resultados, todos indicam uma tendência de decréscimo de grau de maturação de NE para SW, concordante com a idade da sequência estratigráfica, sendo os acidentes tectónicos da região apontados como o principal factor na inexistência de uma mudança linear e gradual do mesmo. Esta concordância pode servir como validação da credibilidade dos dados obtidos em todos estes trabalhos.

A Figura 37 apresenta uma interpolação de dados bibliográficos de VR recolhidos na ZSP. Com este mapa podemos notar que, além da diminuição do grau de maturação de NE para SW, existe uma zona de maior grau de maturação na base da Formação Brejeira, nos arredores de Monchique. Este aumento será devido á instalação do Maciço Ígneo de Monchique, o que explicará alguns dos valores de maior grau de maturação na base desta formação.

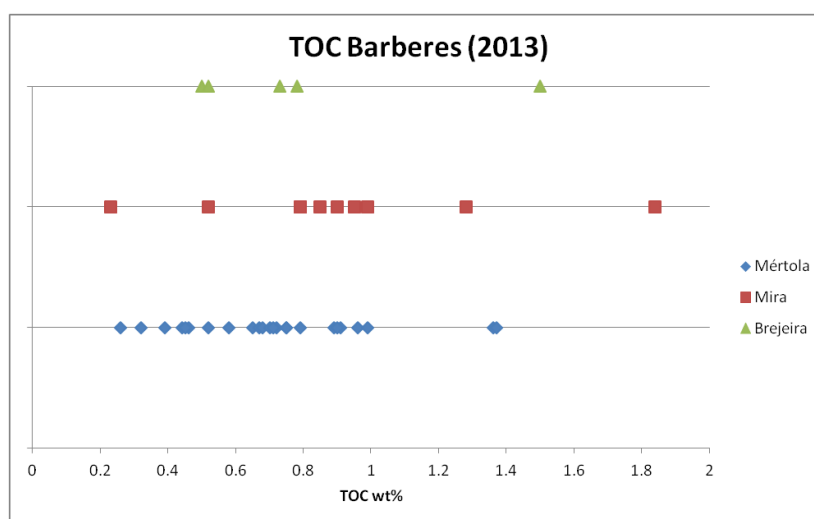


**Figura 37 - Interpolação de dados de VR bibliográficos (McCormack *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2007; Fernandes *et al.*, 2012) na ZSP, com a cinemática dos acidentes tectónicos principais (P. Fonseca, dados não publicados). Norte situa-se para o topo da figura. Retirado de Barberes (2013); Anexos.**

## VI.2. TOC & ROCK EVAL e Potencial Gerador

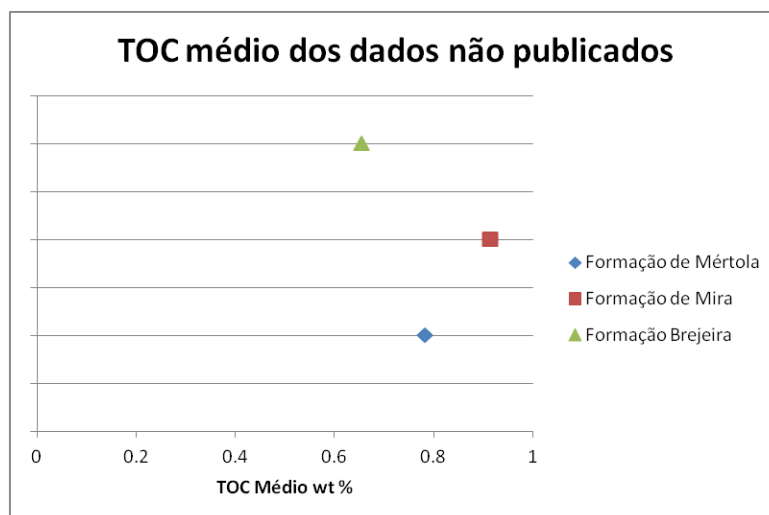
Por forma a completar a avaliação dos resultados obtidos das análises de geoquímica orgânica realizadas para este trabalho foram analisados em paralelos os dados de TOC obtidos por Barberes (2013) que faz um paralelismo entre este valor e a sua relação com U autigénico, e dados de TOC e ROCK EVAL obtidos nos laboratórios da WEATHERFORD, no âmbito de um Projecto de investigação financiado pela PARTEX e REPSOL, fornecidos pelo Professor Nuno Pimental da Faculdade de Ciências de Lisboa (dados não publicados, pelo que não serão expostos na integra, apenas correlacionados com os obtidos para este trabalho).

Barberes (2013) obteve valores de TOC, para a totalidade das formações do Grupo do "Flysch", entre os 0.23 e os 1.84 wt%, ambos na Formação de Mira. Na Figura 38, podemos ver a distribuição dos valores de TOC nas diferentes formações. Apesar da existência de valores pontuais, potencialmente interessantes, a maioria das amostras contém quantidades inferiores a 1 wt%.



**Figura 38 - Valores de TOC para as diferentes formações do grupo do *flysch* obtidas por Barberes (2013).**

Dos dados do Projecto de investigação, também estes para as três formações, a variação dá-se entre 0.32 wt% na formação Brejeira e 1.84 wt% na formação de Mira. Seguindo a mesma tendência que os dados do estudo na Figura 38, com predominância de valores inferiores a 1wt%. Este conjunto de dados inclui também resultados de ROCK EVAL para amostras das varias formações, com pico S1 entre 0.01 e 0.08 mg HC/g rock, pico S2 entre 0.01 e 0.08 mg HC/g rock e Tmáx a variar entre 312 e 479 °C. De salientar ainda os parâmetros geoquímicos OI a variar entre 10 e 67 mg CO<sub>2</sub>/ g TOC e HI a variar entre 1 e 5 mg HC/g TOC. Na Figura 39 pode ver-se a média dos valores de TOC determinadas para as três formações do Grupo do "Flysch".



**Figura 39 - Média de TOC wt% em cada Formação do Grupo do "Flysch", do Projecto de investigação.**

Pela análise desta figura, a formação com maior interesse será a formação de Mira. Utilizando como referência os valores na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, utilizados como padrão para rochas geradoras imaturas, que já foi determinado não ser o caso, os valores médios de TOC para o Grupo do "Flysch" são na melhor das hipóteses medíocres.

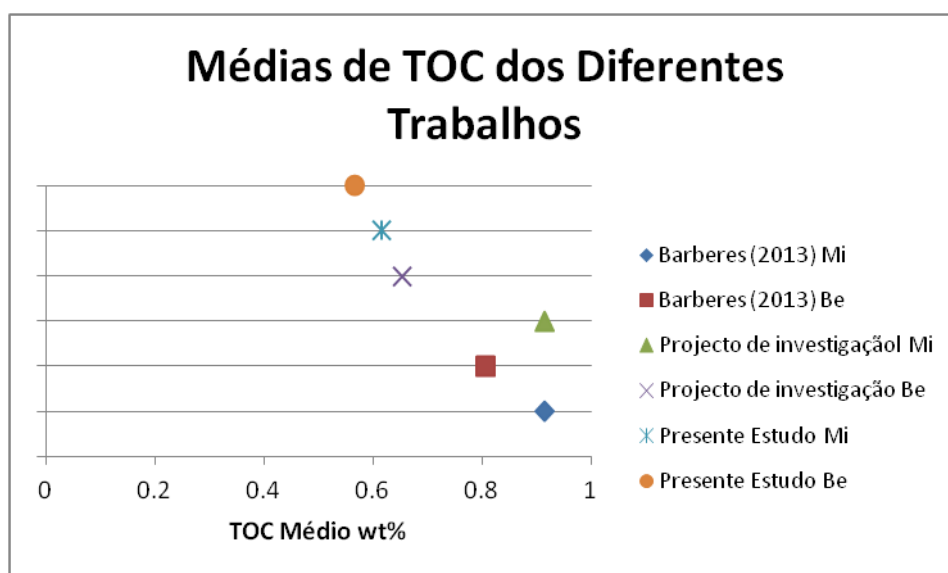
**Tabela 1 - Tabela de referência de parâmetros geoquímicos para qualificação do potencial de uma rocha geradora imatura (adaptado de Peters & Cassa, 1994)**

Potencial Petrolífero	Matéria Orgânica		
	TOC (wt%)	Rock-Eval Pirólise	
		$S_1^a$	$S_2^b$
Pobre	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 2.5
Medíocre	0.5 - 1	0.5 - 1	2.5 - 5
Bom	1 - 2	1 - 2	5 - 10
Muito Bom	2 - 4	2 - 4	10 - 20
Excelente	>4	>4	>20

Ainda no seguimento dos valores de TOC, a Figura 40 contrapõe as médias deste para as Formações de Mira e Brejeira das duas fontes citadas com as do presente trabalho. Visto este trabalho focar especificamente a Formação de Mira, em conjunto com um sector da base da Formação Brejeira, não foram considerados os valores da Formação de Mértola para a seguinte comparação.

A Formação Brejeira apresenta-se nos três estudos com a média mais baixa. As médias dos três estudos estão dentro da categoria medíocre segundo os valores da **Erro! A origem da eferência não foi encontrada..**

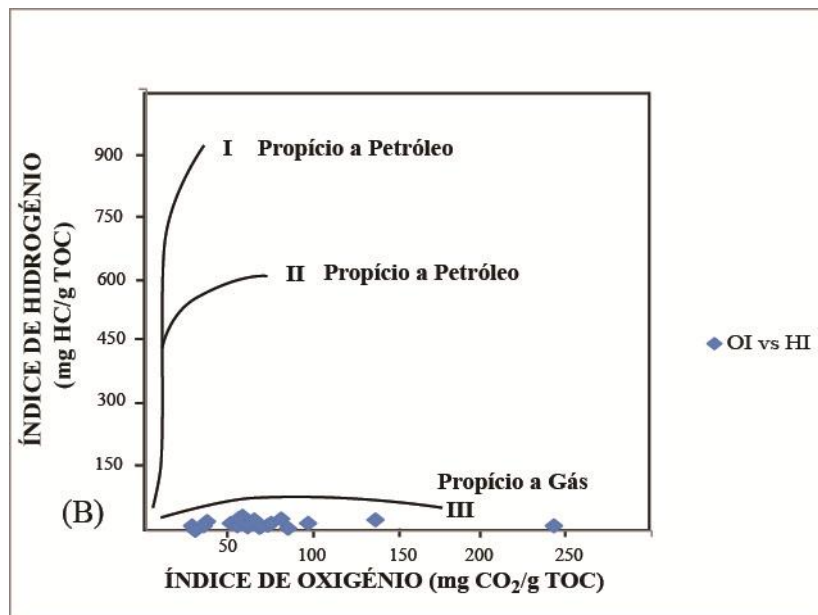
Os valores dos picos de libertação de Hidrocarbonetos ( $S_1$  e  $S_2$ ) obtidos por Pena dos Reis (2013) não diferem significativamente dos do presente trabalho, apesar de uma diferença nos valores de  $S_1$  (mais elevados no presente trabalho), no global apontam também para um baixo potencial gerador actual das Formações em estudo. Apesar de no presente trabalho os valores de  $T_{máx}$  serem baixos (290-300°C), indicando uma rocha imatura, os valores do mesmo parâmetro para o Projecto de investigação são mais característicos de uma rocha com maior grau de maturação. Os resultados mais baixos de  $T_{máx}$  do presente trabalho estarão possivelmente relacionados com a sensibilidade do aparelho que, como foi referido, vieram acompanhados por uma nota a indicar que a leitura deste parâmetro foi dificultada devido à baixa intensidade dos picos  $S_2$



**Figura 40 - Média dos valores de TOC das Formações Mira (Mi) e Brejeira (Be) nos diferentes estudos.**

Apesar de baixos, a existência de valores não negligenciáveis para o pico  $S_1$  comprovam a existência de hidrocarbonetos na rocha, e assumindo que estamos perante a rocha geradora, que a mesma foi sujeita a condições de maturação. Esta assunção é suportada pelos dados de  $S_2$  reduzidos (implicativo de um potencial gerador actual reduzido ou inexistente) e os altos valores de  $T_{máx}$  obtidos no Projecto de investigação. Uma maturação avançada explicaria ainda os baixos valores de TOC obtidos em todos os estudos, uma vez que na maioria dos sistemas petrolíferos se dá a expulsão dos hidrocarbonetos da rocha geradora após a sua geração. Levando em consideração os dados de VR e de CI discutidos anteriormente, tudo aponta para que as formações do Grupo do "Flysch" do Baixo Alentejo atingiram o pico de maturação no final do Paleozóico, expelindo a maioria dos hidrocarbonetos que produziram, tal

como acontece num sistema petrolífero convencional. Uma forma comumente utilizada para determinar a produtividade de uma rocha geradora é o *plot* dos valores de HI em ordenadas face os valores de OI em absissas num diagrama de Van Krevelen para determinar o tipo de querógeno, indicando assim a propensão deste para gerar óleo/gás. Este diagrama foi elaborado com os valores do presente trabalho e é apresentado na Figura 41. Como se pode observar apenas pelos valores de HI (<100), todos as amostras indicam um querógeno inerte, ou seja, não irá gerar mais Hidrocarbonetos.



**Figura 41 - Resultados de HI vs. OI do presente trabalho num diagrama de Van Krevelen (Adaptado de Peters & Cassa, 1994).**

## VII. Conclusões

Apesar da discordância relativamente ao grau de maturação da Formação de Mira das diferentes fontes e métodos, todos indicam uma maturação no mínimo avançada (Gás Húmido, Barberes 2013 e Abad 2001). Os resultados dos ensaios de Rock-Eval indicam que esta Formação geológica, não pode ser considerada como uma rocha geradora que alimente presentemente alguma acumulação de hidrocarbonetos, apontando no entanto para uma formação que no passado terá funcionado como geradora. Os trabalhos de McCormack (2007) e Fernandes (2012) determinaram que o pico térmico das Formações do Grupo do "*Flysch*" ocorreu na sequência da deformação Varisca, entre o final do Carbonífero e meados do Pérmico, período entre o qual terão sido gerados e expulsos os hidrocarbonetos, segundo um sistema petrolífero convencional. Estes seriam acumulados nas Formações geológicas sobrejacentes ao Grupo do "*Flysch*", contudo, como avançado por McCormack (2007), ter-se-ão perdido na sequência da deformação provocada pela orogenia ou no período erosivo que se lhe seguiu. Resta no entanto a possibilidade destas formações conterem hidrocarbonetos não expulsos (*shale gas, shale oil*), o que se mostra plausível pelos resultados do Rock-Eval. A mera existência de um pico  $S_1$  é prova da presença de hidrocarbonetos na rocha, o que por si não é suficiente para determinar o potencial exploratório. A simples existência de hidrocarbonetos não torna viável a sua exploração, é necessário que haja uma acumulação de dimensões consideráveis que justifique o investimento, com custos superiores ao normal no caso de hidrocarbonetos não convencionais. No caso concreto da Formação de Mira, além da problemática das intercalações de grauvaque, que não sendo considerados como rocha geradora reduzem o volume potencial das acumulações, acresce o facto de que pela análise dos valores de  $S_1$  e TOC, não parece haver indicações de acumulações consideráveis de Hidrocarbonetos. A intensa deformação e falhamento sofridos pela Formação, aliados à intensa meteorização e alteração do material, reduzem as probabilidades de acumulações economicamente rentáveis (Falhamento e fracturação provocam aumento de porosidade eficaz, permeabilidade), devido ao escape de hidrocarbonetos voláteis, e a localização superficial possibilita a degradação de hidrocarbonetos líquidos. Será de admitir, porém, a existência de blocos tectónicos autónomos e empilhados, internamente sem fracturação tão intensa, permitindo uma exploração mais favorável. Dado todos estes factores, pode determinar-se que a Formação de Mira (e possivelmente todo o Grupo do "*Flysch*" do Baixo Alentejo) têm um potencial limitado para a exploração de hidrocarbonetos não convencionais. Para além da caracterização intrínseca das Formações, será necessário ter também em conta a logística na região e dos custos devido a protecções ambientais e com a necessidade de atravessar terrenos privados, podendo condicionar a exploração.

Considerando no entanto a possibilidade de estas Formações se estenderem para sul, e se encontrarem com as mesmas condições geoquímicas sob o Mesozóico do *offshore* Algarvio existe a possibilidade de terem funcionado como rochas geradoras e alimentado sistemas petrolíferos sobrejacentes com maiores potenciais económicos.

## Referências Bibliográficas

Abad, I.; Matal, M. P.; Nieto, F.; Venilla, N.; 2001. The Phyllosilicates in Diagenetic-Metamorphic Rocks of the Sout Portuguese Zone, Southwest Portugal. *In: The Canadian Mineralogist* 2001, Vol. 39, pp. 1571-1589.

Barberes, Gabriel 2013. *A Utilização da Espectrometria de Raios Gama na Exploração - Caso do Carbonífero da Zona Sul Portuguesa*. Dissertação de Mestrado (não pub.) Universidade de Coimbra, Faculdade de Ciências.

Bard, J. P.; Burg, J. P.; Matte, P.; Ribeiro, A., 1980. La Chaîne Hercynienne d'Europe Occidentale en Termes de Tectonique des Plaques. *In: Cogné, Slansky (Eds.), 26ème Congrès Géol. Int. Paris, 1980. Cool C6. Ann. Soc. Géol. Nord, XCIX. Géologie de l'Europe du précambrien aux bassins sédimentaires post-hercyniens*, pps. 233-246.

Bordenave, M., Combaz, A., & Giraud, A. 1970. Influence of the Origin of Organic Matter and of its Degree of Evolution on the Pyrolysis Products of Kerogen. *In: Advances in Organic Geochemistry (3rd. International Congress Proceedings)*. Hobson, G. D. and Speers, G. C (Eds). Pergamon Press, Oxford. pps. 389-405.

Bouma, A. 1962. Sedimentology of Some Flysch Deposits. *In: Amsterdam, Elsevier*, pps. 1-168.

Carvalho, D. 1971. The Metalogenetic Consequences of Plate Tectonics and the Upper Paleozoic Evolution of Southern Portugal. *In: Estud. Notas Trab. Serv. Min. Porto, 20, 3/4*. pps. 297-320.

Claypool, G. E., and Reed, P. R., 1976, Thermal-Analysis Technique for Source-Rock Evaluation-Quantitative Estimate of Organic Richness and Effects of Lithologic Variation. *In: American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 60. pps. 608-612.

Clayton, G.; Fernandes, P.; Goodhue, R.; McCormack, N.; Musgrave, J. A.; O'Donoghue, E. P. 2010. The Thermal History and Hydrocarbon Source Rock Potential of the Mid Carboniferous Quebradas Formation in SW Portugal and its Correlatives in Eastern Atlantic Offshore Basins. II Central & North Atlantic CONJUGATE MARGINS CONFERENCE, (Extended Abs).

Dunoyer de Segonzac G. 1969. Les Minéraux Argileux dans la Diagenèse. Passage au métamorphisme. *In: Mém. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine*, 29. pps. 321.

Espitalié, J.; Deroo, G.; Marquis, F. 1985. Rock Eval Pyrolysis and its Applications. Institut Français du Pétrole, Preprint no. 27299.

Espitalié, J.; Durand, B.; Roussel, J.C.; and Souron, C. 1973. Etude de la Matière Organique Insoluble (Kérogène) des Argiles du Toarcien du Bassin de Paris. II - Etudes en Spectrométrie

Infrarouge, en Analyse Thermique Différentielle et en Analyse Thermogravimétrique. *In: Rev. Inst. Franc. Petrole*, v. 28. pps. 37-66.

Espitalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplant, P.; Paulet, J. 1977. Méthode Rapide de Caractérisation des Roches Mères, de leur Potentiel Pétrolier et de Leur Degré d'Évolution. *in: Revue Institut Français du Pétrole*, 32 (1). pps. 23-45.

Fernandes, P.; Musgrave, J. A.; Clayton, G.; Pereira, Z.; Oliveira, J. T.; Goodhue, R.; Rodrigues, B. 2012. New Evidence Concerning the Thermal History of Devonian and Carboniferous Rocks in the South Portuguese Zone. *In: Journal of the Geological Society*, London. Vol 169, 2012, pp. 647-654.

Giraud, A. 1970. Application of Pyrolysis and Gas Chromatography to Geochemical Characterization of Kerogen in Sedimentary Rock. *In: Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, v. 54, no. 3, pps. 439-455.

Gransch, J. A., & Eisma, E. 1970. Characterization of the Insoluble Organic Matter of Sediments by Pyrolysis. *in: G. D. Hobson and G. C. Speers (Eds). Advances in Organic Geochemistry (3d Internat. Cong. Proc.): Oxford, Pergamon Press*, pps. 407-426.

Grim R. E., Bray R.H., Bradley W.F. 1937. Mica in argillaceous sediments, *In: Am. Mineral.* 22. pps. 813-829.

International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics 2013.

Jackson, T. A. 1977. A Relationship Between Crystallographic Properties of Illite and Chemical Properties of Extractable Organic Matter in Pre-Phanerozoic and Phanerozoic Sediments. *In: Clays and Clay Minerals*, Vol. 15, 1977, pp 187-195.

Korn, D. 1997. The Paleozoic Amonoids of the South Portuguese Zone. *In: Memórias do Instituto Geológico e Mineiro, Portugal* 33, 131 pps. Large, R.; Blundell, D. (Eds.), 2000. Database on Global VMS districts. CODES-GEODE, 179 pps.

Kubler, B. & Jaboyedoff, M. 2000. Illite Crystallinity. *In: C. R. Acad. Sci. Paris, Science de la Terre et des Planètes* 331, 2000, pp. 75-89.

Kübler, B. 1967. La Cristallinité de l'Illite et les Zones Tout à Fait Supérieures de Métamorphisme *In: Schaer, J.P. (Ed.), Étages Tectoniques: Colloque Neuchâtel*, 18-21 Avril 1966, A La Baconnière, Neuchâtel. pps. 105-122.

Kübler, B. 1968 Evaluation Quantitative du Métamorphisme par la Cristallinité de L'Illite. Etat des Progrès Réalisés ces Dernières Années. *In: Centre Recherche Pau Bull.*, 2. pps. 385-397.

Kübler, B.; Pittion, J. L.; Héroux, Y., Charolais, J. & Weidmann, M. 1979. Sur le Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite dans Quelques Roches du Jura, de la Molasse et des Nappes



Préalpines, Helvétiques et Penniques (Suisse Occidentale et Haute-Savoie). *In: Eclogae Geologicae Helvetiae*, 72. pps. 347-373.

McCormack, N.; Clayton, G.; Fernandes, P. 2007. The Thermal History of the Upper Paleozoic Rocks of Southern Portugal. *In: Marine and Petroleum Geology* 24 (2007) pp 145-150.

Meunier A., Velde B. 1989. Solid Solutions in I/S Mixed-Layer Minerals and Illite. *In: Am. Mineral.* 74. pps. 1106-1112.

Munhá, J. 1979. Blue Amphiboles, Metamorphic Regime and Plate Tectonic Modelling in the Iberian Pyrite Belt. *In: Contributions Mineral Petrology*, Berlin, v. 69, pps. 279-289.

Munhá, J. 1983. Hercynian Magmatism in the Iberian Pyrite Belt. *In: M. J. L. Sousa, J. T. Oliveira (Eds.), The Carboniferous of Portugal. Mem. Serv. Geol. Portugal*, 29. pps. 39-81.

Munhá, J.; Oliveira, J. T.; Ribeiro, A.; Oliveira, V.; Quesada, C.; Kerrich, R. 1986. Beja Acebuches Ophiolite, Characterization and Geodynamic significance. *In: Maleo*, 2. pps. 13-31.

Mutti, E.; Ricci Lucchi, T. 1975. Turbidite Facies and Facies Associations. Examples from Turbidite Facies Association from Related Formations of the Northern Apennines. *In: Field Trip Guide Book A-11. International Sedimentology Congress*, Nice. 9, pps. 21-36.

Oliveira, J. T. 1983b. The Marine Carboniferous of South Portugal: a Stratigraphic and Sedimentological Approach. *In: Lemos de Sousa, M. J., Oliveira, J. T. (Eds.), The Carboniferous of Portugal, Serviços Geológicos de Portugal*, 29, pps. 3-38.

Oliveira, J. T.; Horn, M.; Paproth, E. 1979. Preliminary Note on the Stratigraphy of the Baixo-Alentejo Flysch Group, Carboniferous of Portugal and on the Palaeogeographic Development Compared to Corresponding Units in Northwest Germany. *In: Comunicações dos serviços Geológicos de Portugal*, 65, pp. 151-168.

Oliveira, J. T.; Relvas, J.; Pereira, Z.; Matos, J.; Rosa, C.; Rosa, D.; Munhá, J.; Fernandes, P.; Jorge, R.; Pinto, Á. 2006. Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. *In: Dias, R.; Araújo, A.; Terrinha, P.; Kullberg, J. C. (Eds); Geologia de Portugal, Volume I, Geologia Pré-mesozóica de Portugal (2013)*, pp. 673-765.

Oliveira, J. T.; Wagner Genthis, C., 1983. The Mértola and Mira Formations Boundary Between Doguedo and Almada do Ouro, Marine Carboniferous of South Portugal. *In: M. J. Lemos de Sousa (Ed.), Contributions to the Carboniferous Geology and Palaeontology of the Iberian Peninsula*. pps. 1-39.

Pena dos Reis, R.; Pimentel, N.; Fonseca, P. (2013) - Shale Gas in Southern Portugal. Final Report (unpub), 2 pp + 9 Folders. Partex /Repsol / Universidades de Coimbra e Lisboa.

Pereira, Z. 1999. Palinoestratigrafia do Sector Sudeste da Zona Sul Portuguesa. In: Comunicações Instituto Geológico e Mineiro, Portugal, 86/1. pps. 25-57.

Pereira, Z.; Matos, J.; Fernandes, P.; Oliveira, J. T. 2007. Devonian and Carboniferous palynostratigraphy of the South Portuguese Zone, Portugal - An overview. In: Comunicações Geológicas, 2007, t. 94, pp. 53-79.

Pereira, Z.; Oliveira, J. T. 1995. Estudo Palinológico da Formação da Brejeira, Sector Sudoeste da Zona Sul Portuguesa. In: Sodré Borges, F.; Marques, M. M. (Eds.). IV Congresso Nacional de Geologia, Porto, 1995. Resumos Alargados, Memórias do Museu Laboratório Mineralógico Geológico da Faculdade de Ciências, Porto, 4. pps. 111-115.

Peters, K. E. & Cassa, M. R. 1994. Applied Source Rock Geochemistry. in: , Magoon, L. B.; Dow, W. G. (Eds), The Petroleum System - From Source to Trap, (1994), pp 93-120.

Peters, K. E. 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. In: The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. V. 70, No 3 (March 1986), pp 318-329.

Ribeiro, A.; Dias, R.; Silva, J. 1995. Genesis of the Ibero-Armorican Arc. In: Geodin. Acta, 8/2. pps. 173-184

Ribeiro, A.; Silva, J. 1983. Structure of the South Portuguese Zone. In: Lemos de Sousa, M. J., Oliveira, J. T. (Eds.), The Carboniferous of Portugal, Serviços Geológicos de Portugal, 29. pps. 83-89.

Schermerhorn, L. J. G. 1971. An Outline Stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. In: Boletín Geológico y Minero LXXXII-III-IV. pps. 239-268.

Silva, J. 1989. Estrutura de uma Geotransversal da Faixa Piritosa: Vale do Guadiana. Tese Doutorado. Faculdade de Ciências Lisboa.

Silva, J.; Oliveira, J. T.; Ribeiro, A. 1990. South Portuguese Zone Structural outline. In: R. Dallmeyer & Martinez Garcia (Eds.), Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer-Verlag. pps. 348-362.

Soares de Andrade, A. A. 1977. The Beja Ophiolitic Complex in Southern Portugal: a preliminary description. In: Mem Notice Publicações do Museu Laboratório de Mineralogia Geologia da Universidade de Coimbra, 84. pps. 49-52.

Srodoñ J., Elsass F., McHardy W. J., Morgan D.J. 1992. Chemistry of Illite–Smectite Inferred from TEM Measurements of Fundamental Particles. In: Clay Miner, 27. pps. 137-158.

Tissot, B.; Espitalie, J. 1975. L'Evolution Thermique de la Matiere Organique des Sediments: Applications d'une Simulation Mathematique. *In*: Revue de l'Institut Francais du Petrole, v. 30. pps. 743-777.

U. S. Energy Information Administration 2013. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States.

Walker, R. G.; Mutti, E. 1973. Turbidite Facies and Facies Association. *In*: Middleton, G. V. & Bouma, A. H. (Eds): Short Course: Turbidites and Deep Water Sedimentation. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. pps. 119-157.

Weaver C.E. 1960. Possible Uses of Clay Minerals in Search for Oil, *In*: Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 44. pps. 1505-1518.

## Anexos

Coordenadas N-S	Coordenadas E-W	Formação	Paragem	Designação NE-SW	CI ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ )	Maturação
N 37° 20.693'	W 7° 49.217'	Mi	1	3	0.271	Anchizona
N 37° 20.073'	W 7° 49.040'	Mi	2	4	0.205	Epizona
N 37° 20.620'	W 7° 49.348'	Mi	3	6	0.212	Epizona
N 37° 19.760'	W 7° 48.542'	Mi	4	11	0.254	Anchizona
N 37° 19.006'	W 7° 46.850'	Mi	5	12	0.322	Anchizona
N 37° 19.887'	W 7° 57.574'	Mi	7a	16	0.36	Anchizona
N 37° 19.838'	W 7° 57.390'	Mi	7b	17	0.288	Anchizona
N 37° 26.721'	W 8° 04.396'	Mi	8	1	0.28	Anchizona
N 37° 26.516'	W 8° 03.286'	Mi	9	2	0.238	Epizona
N 37° 25.071'	W 8° 04.193'	Mi	10	7	0.39	Anchizona
N 37° 24.019'	W 8° 04.780'	Mi	11	8	0.29	Anchizona
N 37° 22.245'	W 8° 04.755'	Mi	12	15	0.249	Epizona
N 37° 19.442'	W 8° 04.662'	Mi	13	21	0.338	Anchizona
N 37° 16.569'	W 8° 15.946'	Mi	17	26	0.654	Diagénese
N 37° 17.594'	W 8° 14.799'	Mi	18	25	0.592	Diagénese
N 37° 21.002'	W 8° 13.630'	Mi	21	22	0.37	Anchizona
N 37° 22.152'	W 8° 11.609'	Mi	22	18	0.34	Anchizona
N 37° 21.800'	W 8° 11.059'	Mi	23	19	0.349	Anchizona
N 37° 21.860'	W 8° 08.849'	Mi	25	20	0.26	Anchizona
N 37° 21.401'	W 8° 23.305'	Be	26	27	0.348	Anchizona
N 37° 21.244'	W 8° 25.135'	Be	28	28	0.363	Anchizona
N 37° 20.581'	W 8° 28.272'	Be	31	30	0.295	Anchizona
N 37° 20.266'	W 8° 33.567'	Be	32	32	0.185	Epizona
N 37° 21.590'	W 8° 32.624'	Be	34	31	0.34	Anchizona
N 37° 23.149'	W 8° 29.127'	Be	37	29	0.447	Diagénese
N 37° 24.861'	W 8° 29.060'	Mi	38	24	0.456	Diagénese
N 37° 25.486'	W 8° 29.067'	Mi	39	23	0.469	Diagénese
N 37° 29.756'	W 8° 28.838'	Mi	41	13	0.334	Anchizona
N 37° 30.338'	W 8° 28.698'	Mi	42	14	0.268144	Anchizona
N 37° 31.684'	W 8° 28.512'	Mi	43	10	0.26	Anchizona
N 37° 31.946'	W 8° 28.843'	Mi	44	9	0.333	Anchizona
N 37° 35.132'	W 8° 29.554'	Mi	45	5	0.323	Anchizona

**Anexo 1 - Tabela com dados geográficos das amostras e resultados de CI**

Project#: A1418-04420

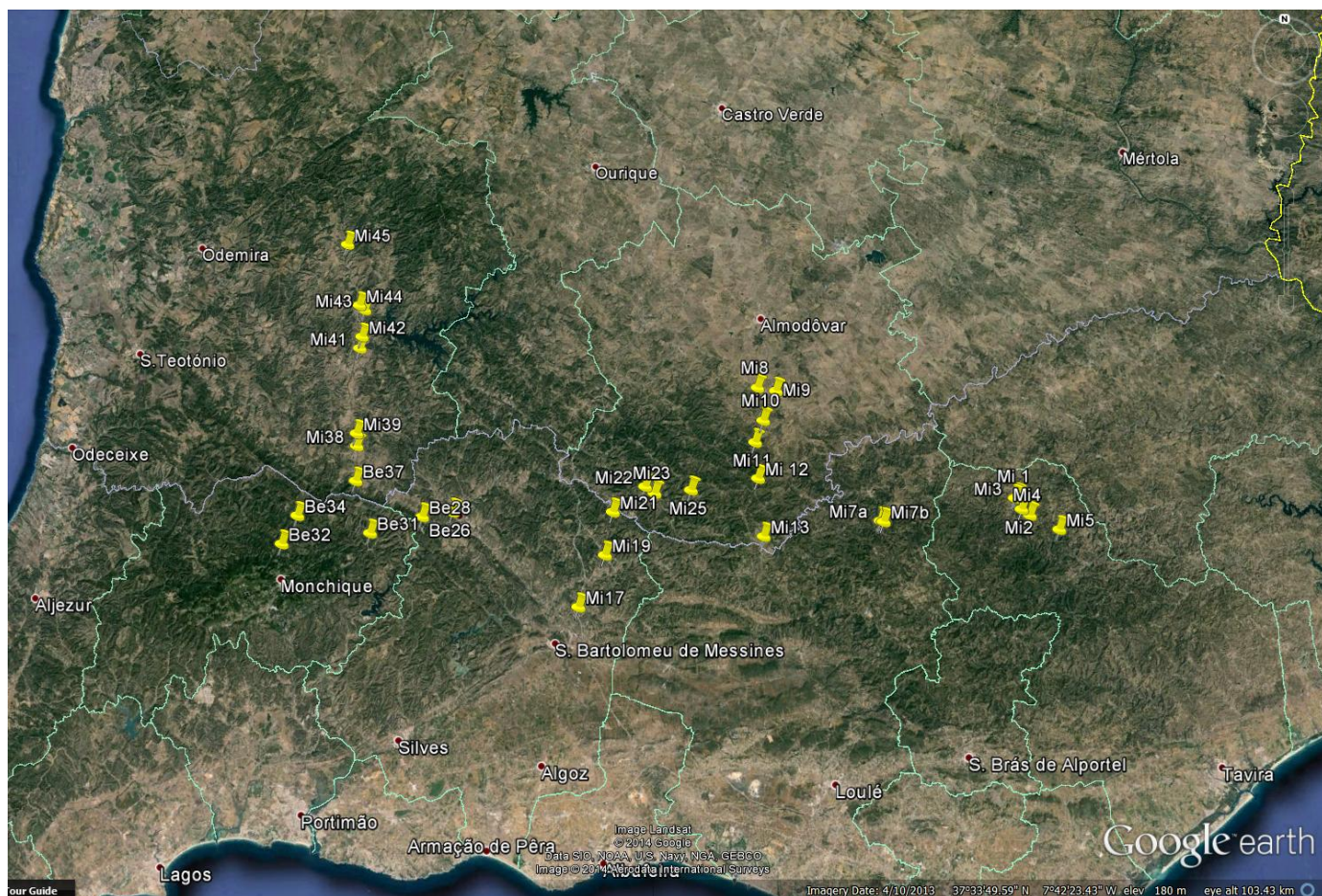
Report#: 2013-04420001

27-Oct-13

Sample ID	Lab ID	Depth	Rock Type	TC Total carbon wt%	TOC Total organic carbon TOC <0.5% wt%	S1 [mg HC/g rock]	S2 [mg HC/g rock]	S3 [mg CO <sub>2</sub> /g rock]	HI Hydrogen Index [mg HC/g TOC]	OI Oxygen Index [mg CO <sub>2</sub> /g TOC]	PI Production Index	Tmax [°C]	Remarks
M1	2013-42184		Shale	0.7	0.6								
M2	2013-42185		Shale	<0.5	<0.5								
M3	2013-42186		Shale	0.9	0.7								
M4	2013-42187		Shale	<0.5	<0.5								
M5	2013-42188		Shale	0.7	0.6								
M7a	2013-42189		Shale	0.7	0.6	0.93		0.11	0.30	18	50	0.89	294 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M7b	2013-42190		Shale	0.7	0.5	0.80		0.11	0.18	22	36	0.88	293 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M8	2013-42191		Shale	<0.5	<0.5								
M9	2013-42192		Shale	0.7	0.7								
M10	2013-42193		Shale	<0.5	<0.5								
M11	2013-42194		Shale	<0.5	<0.5								
M12	2013-42195		Shale	<0.5	0.5	0.72		0.03	0.42	6	84	0.96	nd Tmax not identifiable
M13	2013-42196		Shale	0.7	0.6	1.00		0.21	0.34	35	57	0.83	293 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M17	2013-42197		Shale	0.6	0.5	0.92		0.09	0.37	18	74	0.91	292 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M18	2013-42198		Shale	0.7	0.7	0.64		0.06	0.42	9	60	0.91	295 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M21	2013-42199		Shale	0.7	0.5	0.91		0.06	1.21	12	242	0.94	nd Tmax not identifiable
M22	2013-42200		Shale	0.7	0.6	0.81		0.07	0.16	12	27	0.92	295 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M23	2013-42201		Shale	0.5	0.5	0.60		0.06	0.17	12	34	0.91	294 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
M25	2013-42202		Shale	0.9	0.6	1.12		0.05	0.40	8	67	0.96	nd Tmax not identifiable
Be26	2013-42203		Shale	1.0	0.8	0.27		0.01	0.23	1	29	0.96	nd Tmax not identifiable
Be28	2013-42204		Shale	0.6	0.5	0.97		0.08	0.30	16	60	0.92	289 S2-Peak very low - Tmax not clearly identifiable
Be31	2013-42205		Shale	<0.5	0.5	0.67		0.13	0.68	26	136	0.84	nd Tmax not identifiable
Be32	2013-42206		Shale	0.7	0.5	0.94		0.13	0.32	26	64	0.88	nd Tmax not identifiable
Be34	2013-42207		Shale	<0.5	0.5	0.86		0.14	0.40	28	80	0.86	nd Tmax not identifiable
Be37	2013-42208		Shale	0.8	0.6	1.49		0.18	0.33	30	55	0.89	293
M38	2013-42209		Shale	1.0	0.8	0.60		0.08	0.54	10	68	0.88	nd Tmax not identifiable
M39	2013-42210		Shale	1.8	1.6	0.92		0.19	0.87	12	54	0.83	289
M41	2013-42211		Shale	0.6	0.6	0.61		0.08	0.43	13	72	0.88	nd Tmax not identifiable
M42	2013-42212		Shale	<0.5	0.5	0.84		0.09	0.48	18	96	0.90	nd Tmax not identifiable
M43	2013-42213		Shale	0.6	0.7								
M44	2013-42214		Shale	0.6	0.6								
M45	2013-42215		Shale	<0.5	<0.5								

## Anexo 2 - Resultados de Rock Eval





**Anexo 3 - Mapa com a localização geográfica das amostras**