Geoquímica inorgânica em apoio à estratigrafia e interpretações paleoambientais: Albiano da Bacia de Campos

Inorganic geochemistry in support of the stratigraphy and paleoenvironmental interpretations: Albian Campos Basin

Ricardo Latgé Milward de Azevedo | Janaína Teixeira Lobo

resumo

A necessidade de aprimorar o detalhamento estratigráfico do Cretáceo médio das bacias da margem sudeste do Brasil, em apoio à exploração e produção de petróleo, tem estimulado a avaliação de variáveis não convencionais para este fim, dentre elas análises geoquímicas de diversos tipos. Este trabalho, de cunho metodológico, examina o comportamento dos teores de elementos químicos medidos numa seção albiana da Bacia de Campos, amostrada por uma perfuração. Os eventos marcados por *data* geoquímicos geram expectativas de poderem integrar, com o avanço da pesquisa, o conjunto de marcos passíveis de correlações regionais. No poço examinado, um dos eventos reconhecidos testemunha profundas mudanças ocorridas na paleogeografia das bordas e na própria condição ambiental do Mar Atlântico Sul, no neo-albiano, marcada pela ampliação significativa dos elementos químicos litófilos nos carbonatos estudados.

Palavras-chave: Albiano | Atlântico Sul | geoquímica inorgânica | estratigrafia e interpretações paleoambientais

abstract

In support of oil exploration and production, many efforts have been done to Improve the stratigraphic subdivision of the Middle Cretaceous, in the Brazilian southeastern margin. Many of them have stimulated the evaluation of non-conventional variables, including geochemical analysis of various types. This paper examines the methodological imprint behavior of measured concentrations of chemical elements in the Albian section of the Campos Basin. The events offers expectations regarding the date geochemists come to integrate the set of marks liable to regional correlation. In the well examined, one of the events witnessed profound changes in paleogeography and the very edges of sea conditions in the South Atlantic during the late Albian marked by significant expansion of the lithophiles chemical elements on the depositional site studied.

(Expanded abstract available at the end of the paper).

Keywords: Albian | South Atlantic | inorganic geochemistry | stratigraphy and paleoenvironmental interpretations

introdução

No dinâmico processo da tectônica de placas, o Mesocretáceo marca a consolidação do primitivo Oceano Atlântico Sul. No final do Aptiano e durante todo o Albiano, uma porção deste mar, ao norte da barreira formada pela Alto de Florianópolis/Dorsal de São Paulo, esteve em condições de produzir e acumular carbonatos sob uma massa d'água com propriedades particulares. Naturalmente, a evolução de um mar restrito para um oceano aberto promoveu alterações físico-químicas e bióticas tanto na lâmina d'água como no substrato, que deixaram seus registros nos sedimentos.

O principal objetivo deste artigo é mostrar que os elementos químicos, maiores, menores e traços, com destaque para os lantanídeos, podem propiciar informações relevantes sobre variações na sedimentação e, deste modo, contribuir para o refinamento cronoestratigráfico de seções carbonáticas como aquelas do Cretáceo médio da Bacia de Campos. O estudo analisa apenas uma seção, mas se preocupa em tratar o conjunto de dados de forma holística. Nesta abordagem de ordem metodológica, as comparações com resultados de isótopos estáveis de carbono e oxigênio, obtidos a partir de amostras do tipo rocha-total, carbono orgânico total (COT) e composições bióticas descrita em lâminas delgadas contribuíram na definição de indicadores paleoambientais, em especial aqueles relacionados à hipersalinidade e paleoprodutividade.

material e métodos aplicados

A investigação envolveu o poço CB-3, perfurado na Bacia de Campos (fig. 1). Trata-se de um poço com a representação da sucessão sedimentar pertencente ao Grupo Macaé, formações Quissamã e Outeiro, de Idade Albiano. Esta sucessão é constituída por ciclos carbonáticos de ordens distintas, que têm como unidade básica, da base para o topo, uma sucessão de litofácies de ambientes de plataforma progressivamente mais rasos, definindo o padrão *shallowing-upward* (arrasamento para o topo). No seu conjunto, a seção albiana representa um processo de afogamento decorrente do progressivo afastamento dos continentes sul-americano e africano. Esta sucessão de ciclos carbonáticos foi alvo da pesquisa.



Mapa de localização da Bacia de Campos e o poço CB-3.

Figure 1

22°30

BACIA

15km

DE CAMPOS

Location map of the Campos Basin and CB-3 well.

A seção do poço CB-3 dispõe de um espesso intervalo testemunhado objeto de vários estudos de bioestratigrafia, paleoecologia, petrografia, microbiofácies e isótopos, com destaque para os de Spadini (1982), Spadini *et al.* (1988) e Dias-Brito (1995). Os dados analíticos apresentados e boa parte destas interpretações foram integrados por Azevedo (2001), do qual se extraiu o artigo em tela, que enfatiza o comportamento dos elementos químicos maiores, menores e traços integrado a outras variáveis geológicas em apoio à interpretação estratigráfica e paleoambiental.

500

Alto de

Cabo Frio

OCEANO ATLÂNTICO

1.000km

non

0

Alto de

Vitória

Os critérios de definição de elementos químicos maiores, menores e traços foram balizados por faixas não muito rígidas de seus teores médios nas águas dos oceanos atuais, conforme indicação de Broecker (1974). Os maiores reúnem aqueles elementos com concentrações superiores a 1% por litro d'água, os menores entre 1% e uma parte por milhão (1ppm), e traços são os que têm menos de 1ppm.

Os resultados das análises de elementos maiores estão representados, de modo geral, pelos óxidos Fe_2O_3 , MnO, TiO₂, CaO, K₂O, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₃, MgO, Na₂O e BaO (teores expressos em % de peso). Sua análise foi efetuada nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando-se Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, Rigaku Rix 2000. Um segundo lote de amostras foi examinado por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). Utilizou-se do equipamento da marca Spectro Analitical Instruments, modelo Spectroflame-FVMO3, da Universidade de Brasília (UnB). Neste caso, além dos óxidos, foram dosados os elementos Sr, Mo, U, Th, Pb, Ga, Zn, Ni, Cr, Ba, V, Zr, Co e Cu, além dos elementos terras raras (ETR), todos os teores expressos em ppm.

CB-3

40°30

Para a determinação dos ETR - La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Y e Hf - foi usado o procedimento de separação pré-concentração em resina de troca iônica. A determinação final dos elementos na solução concentrada foi feita no ICP/ AES. Para os elementos Na e K, utilizou-se Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS), marca Perkin Elmer, modelo 603, da UnB.

A tabela 1 mostra o conjunto de dados geológicos utilizados nestas análises. Na tabela 2 são disponibilizados os resultados utilizados nesta pesquisa.

Tipo de Análise	ροςο CB-3
Intervalo analisado (m)	2.358 a 2.698,8
Tipo de amostra (testemunho)	#14-16 e 38-41
Isótopos (número de amostras)	83
Cot (número de amostras)	59
Elementos químicos (número de amostras)	61
Bioestratigrafia (grupos microfossilíferos)	PALIN, FORAM, NANOF, PITON

Obs.: os mnemônicos PALIN, FORAM., NANOF e PITON correspondem respectivamente aos grupos fósseis dos palinomorfos, foraminíferos, nanofósseis calcários e pitonelidos

Tabela 1

Base de dados geológicos

Table 1 Geological data base.

Tabela 2

Resultados químicos analíticos da seção carbonática albiana do poço CB-3.

Table 2

Analytical Chemists results from CB-3 Albian carbonate section.

2.468,55	2.467,2	2.465,05	2.463,1	2.462,0	2.461,4	2.461	2.459,7	2.459,65	2.456,65	2.456,1	2.454,65	2.453,8	2.453,6	2.452,2	2.451,65	2.451,3	2.451,25	2.450,65	2.450,45	2.450,2	2.449,45	2.448,1	2.448,0	2.442,9	2.435,85	2.434,0	2.433,6	2.433,0	PROF CORRIG (#) VER PROPRIEDADES
				Ciclo2T																			SCPE-la					MCT	MARCOS ESTRATIGRÁFICOS
			F. 110.3		βΟ		P. ovalis									B. conoidea						F-115				β1	F-120.2		UNIDADES BIOESTRATIGRÁFICAS
_	_	_						_	2	_	_	_		2	_		_								_				LITOLOGIA
0,1	0,4	0,2						0,2	0,2	0,3	0,1	0,1		0,1			0,4	0,1											сот (%)
80	77	80						85	77	81	84	76		72			92	72											CaCO3 (%)
3,04	3,29	2,22				2,7		2,62	2,59	2,63	3,65	2,73	2,3	2,96	2,27		2,49			1,7	1,9			1,2	1,6				DELTA13C (%0)
-1,5	-2,4	-2,2				.'- ω		-1,4	-2,1	-1,9	-2,2	-2,3	;-1 , 2	-2,4	-1,9		-'-',9			-2,1	-2,2			-4,2	<u>ليٰ</u>				DELTA18O (%0)
	-	10				6,2		7	8,8	14	11	15	12	15				17	24	13				42	45				SiO2 (%)
		0,2				0,1		,0,1	0,1	,0,1	0,1	0,2	0,1	0, 2			0	0,1	0,4	0,1				0,3	0,7				TiO2 (%)
		2,3				_		1,2	1,1	1,6	1,6	2,5	1,7	2,1			0,5	2,1	4,7	1,7				3,6	7,5				Al2O3 (%)
		_				1,5		1,9	0,7	0,8	1,5	1,4	0,8	1,8			0,3	1, 2	2,3	1,4				1,9	4,6				Fe2O3 (%)
		0				0			0	0	0	0	0	0,1			0	0,1	0,1	0,1				0,1	0,1				MnO (%)
		0,9				0,6		0,6	0,7	0,7	0,7	1,2	0,8	1,4			2,9	1,2	2,4	1,6				0,7	2,6				MgO (%)
		47				50		49	49	45	47	43	46	43			50	42	33	44				29	17				CaO (%)
		0,4				0,3		0,2	0,3	0,4	0,3	0,6	0,4	0,4			0,2	0,5	0,9	0,3				0,8	1,3				Na2O (%)
		8,0				0,3		0,3	0,3	0,5	0,5	0,7	0,5	0,6			0,2	0,6	1,5	0,5				_	2,2				К2О (%)
		0,1				0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1			0,1	0,1	0	0,1				0,1	0				P2O5 (%)
		360				335		392	410	374	332	348	343	483			371	313	375	308				426	356				Sr (ppm)
		37				30		30	28	32	32	43	31	39			25	37	40	35				55	15				V (ppm)
		52				60		60	58	57	61	59	57	85			60	57	65	59				54	53				Ni (ppm)
		37				33		33	18	25	60	46	30	48			9,4	34	72	30				72	64				Zr (ppm)
		17				12		19	14	17	14	31	14	18			17	22	31	14				31	41				Cu (ppm)
		26				23		22	22	25	26	30	24	19			19	29	43	25				30	54				Cr (ppm)
		136				108		109	108	125	124	165	125	107			59	167	324	170				245	355				Ba (ppm)
		31				151		37	20	28	24	45	126	30			21	60	217	152				227	229				Zn (ppm)
		62				61		59	60	59	61	60	60	38			63	31	68	63				59	51				Co (ppm)
		17				9,3		13	8,4	=	8,7	17		12					14	12				15	16				La (ppm)
		22				τ		18	12	5	13	25		17					57	50				59	53				Ce (ppm)
		14				8,9		12	8,1	10	8,7	14		10					41	39				40	37				Nd (ppm)
		4,2				3,2		3,2	3,2	α,5	2,9	4,5		3,7					18	17				18	16				Sm (ppm)
		0,5				0,3		0,4	0,3	0,3	0, 3	0,5		0,4					1,1	_				1,2	1,1				Eu (ppm)
		2,4				1,7		N	1,7	1,9	1,7	2,2		2					7,4	6,4				7,3	6,9				Gd (ppm)
		2,1				1,5		1,9	1,3	1,5	1,4	2,2		1,7					3,4	3,2				3,4	3,4				Dy (ppm)
		0,9				0,7		0,7	0,7	8,0	0,7	0,9		0,7					3,5	3,3				3,4	ω				Ho (ppm)
		2,1				1,6		1,8	1,6	1,7	1,4	2,2		1,5					∞	7,6				7,6	6,9				Er (ppm)
		0,9				0,4		0,7	0,4	0,5	0,4	_		0,6					0,5	0,4				0,6	8,0				Yb (ppm)
		0,1				0,1		0,1	0	0,1	0,1	0,2		0,1					0,2	0,1				0,2	0,2				Lu (ppm)

2.520,8	2.520,1	2.519,45	2.516,1	2.511,75	2.510,05	2.510,0	2.503,4	2.502	2.499,4	2.498,5	2.498,0	2.498	2.482,0	2.481,1	2.480,25	2.479,4	2.4/ 3,0	2.475,0	2.473,8	2.473,7	2.472,65	2.472,5	2.472,1	2.471,4	2.470,5	2.470,35	2.469,95	PROF CORRIG (#) VER PROPRIEDADES
						MQST					Glauc.		Ciclo1T					MMT										MARCOS ESTRATIGRÁFICOS
							α							P. sphaerica			gorbachikae	-										UNIDADES BIOESTRATIGRÁFICAS
			2						2												_	_				_	2	LITOLOGIA
																			1,4		0,6	1,1				0,3	0,2	СОТ (%)
																			68		64	64				84	81	CaCO3 (%)
	4	4,1	4,4	3,6	4,1			ω.	3,6	ω		2,9			2,9	2,7			, 35 υ, 35	2,9	4,44	3,71	3,1	2,9	2,9	w	3,16	DELTA13C (%0)
1 -2,7	1 -2,7	-2,9	1 -2,8	5 -2,7	-2,2			-2	5 -2,2	-2,3		9 -1,7			9 -1,5	- ن			-2,3	-2,4	-1,8	-2,2	-1,3	9 -1,6	9 -1,2	3 -2,3	-1,5	DELTA18O (%0)
0,7	0,7	1, 2	1,9	1,7	7,1			2,6	12	9,8						14				4,5								SiO2 (%)
0	0	0	0		0,1			0	0,2	0,2						0,3				0,1								TiO2 (%)
0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	1,5			0,6	3,1	2,8						ω ω				1, 2								Al2O3 (%)
0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,7			0,4	1,5	2,5						1,5				8,0								Fe2O3 (%)
0	0	0	0		0			0	0	0						0				•								MnO (%)
0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7			0,6	1,1	0,7						3,7				0,7								MgO (%)
54	54	54	53	54	49			53	44	45						42				51								CaO (%)
0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3			0,2	0,5	0,4						0,5				0,1								Na2O (%)
0	0	0	0,1	0,1	0,5			0,2	0,9	0,9						0,9				0,3								К2О (%)
0	0	0,1	0,1	0,1	0,1			0,4	0,4	0,4						0,2				0,1								P2O5 (%)
	444	444	449	454	484			485	483	483						444				484								Sr (ppm)
	<u>3</u>	ω	ω	ω	39			41	73	л С						61				45								V (ppm)
	111	88	90	85	84			91	86	93						96				94								Ni (ppm)
	48	36	45	37	63			21	78	140						37				24								Zr (ppm)
	5,9	9,4	19	8,8	7,5			∞	16	13						18				19								Cu (ppm)
	26	14	15	16	19			20	35	30						43				32								Cr (ppm)
	27	137	47	73	161			582	136	127						246				163								Ba (ppm)
	231	141	120	193	166			186	258	176						160				233								Zn (ppm)
	42	39	39	38	39			40	42	41						53				54								Co (ppm)
	=	14	32	16	15			12	18	20						12				13								La (ppm)
	9	12	37	13	15			12	24	22						19				12								Ce (ppm)
	7,9	9	8,8	10	=			9,6	16	5						13				7,9								Nd (ppm)
	4,7	4	3,8	4,4	4,1			3,7	5,4	5,5						3,8				2,9								Sm (ppm)
	0, 3	0, 3	0, 3	0,4	0,5			0,4	0,7	0,6						0,5				0, 3								Eu (ppm)
	1,5	1,8	1,9	1,9	2,3			1,9	3,5	3,1						1,7				_								Gd (ppm)
	1,7	1,7	1,8	1,9	2,3			1,7	ω	2,8						1,9				1,1								Dy (ppm)
	_	_	0,8	_	_			1,1	1,1	1, 3						0,8				0,6								Ho (ppm)
	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2			1,8	2,3	2,6						2,3				1,8								Er (ppm)
	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6			0,4	_	0,9						0,7				0,3								Yb (ppm)
	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2			0,1	0,2	0,3						0				0								Lu (ppm)

	_	_		_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_		_	_	_	_			_	_
PROF CORRIG (#) VER PROPRIEDADES	2.522,1	2.523,0	2.524,4	2.526,15	2.527,8	2.532,8	2.540,0	2.540,2	2.553,3	2.562,4	2.566,95	2.573,7	2.576	2.576,7	2.578,75	2.581,8	2.594,7	2.595,65	2.597,7	2.599,1	2.600,0	2.604,95	2.608,4	2.609,7	2.611	2.614,45	2.622,55	2.627,8	2.630
MARCOS ESTRATIGRÁFICOS		MART					MARX														MLi2(YY)								
UNIDADES BIOESTRATIGRÁFICAS																													
LITOLOGIA									2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	4		4	4	4	4	4	4	4	4
СОТ (%)																													
CaCO3 (%)																													
DELTA13C (%0)	4,2		4,1	4,2	4,4	4,5		4,3	3,8	3,8	3,8	4,2	4,1	4	4	4	4	3,8	و, د	α,ε		υ,ε	4,2	4,5	4	4,3	4,1	3,6	4,7
DELTA18O (%0)	-2,5		-2,5	-2,3	-2,4	-2,2		-2,2	-2,4	-2,2	-2,4	-2,3	-2,6	-2,-	-2,-	-2,4	-2,5	-2,8	-2,8	-2,6		-2,5	-2,7	-2,9		ώ	.,	ψ	
SiO2 (%)	1,2		1,	1,5	1,8			1 4,8	4 3,ε	2 3,1	4	3 2,7	5 3,2	5,1	7 4,2		0,9	3 2,6	, 1	1		4,2	2,2	9 1,8	1,2		0,7	, ,	01
TiO2 (%)	-		0	0	~			∞ 0,1	³ 0,1	0,1	џ 0,1		1, 0, 1	,0,1	0,1	0,1						-		~	0		~		
Al2O3 (%)	0,		0,2	0,3	0,4			1,2	0,9	,0,7	1	0,6	9,0	,,	1,2	9,0	0,3	0,6	0,2	0,			0,6	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4	
Fe2O3 (%)	0,1		0,2	,0 ,3	1 0,2			0,7	0,5	7 0,5	0,6	,0 ,3	0,5	,0,8	0,6	0,4	,0,1	0,2	0,1	0,1		0,2	0,2	1 0, 2	,0,1	0,2	0,1	,0,1	
MnO (%)									0	0	0		0		0														
MgO (%)	0,6		0,6	_	1,1			2,6	1,6	2,9	0,8	9,0	1,4	- 1,5	1,5	2,4	0,7	0,7	0,8	0,6		0,6	0,6	0,6	0,6	1,3	0,7	0,6	
CaO (%)	54		54	53	52			48	49	49	50	51	50	49	50	47	54	53	5	54		<u>م</u>	53	53	54	53	54	54	
Na2O (%)	0,3		0,2	0,3	0,3			0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	,0,1		0,3	0,2	0,2	0,1	0	0	,0,1	
К2О (%)	0		0,1	0,1	0,1	0		0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,1	0,1	0	0		0,4	0,2	0,2	0	0	0	0	
P2O5 (%)	0		0,1	0,1	0,1	0,1		,0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Sr (ppm)	484			485	485			483	484	469	485	485	485	485	485	484	485	337	288	320		485	485	485	322	283	275	285	
V (ppm)	28			29	30			щ	33	40	44	32	52	41	36	32	30	37	34	34		32	34	30	38	ш ш	37	28	
Ni (ppm)	88			88	68			89	68	90	91	91	92	96	91	89	68	91	87	91		87	90	87	68	80	83	76	
Zr (ppm)	ω			65	16			88	22	38	57	22	48	ង	33	85	36	19	5	25		30	57	51	13	43	=	=	
Cu (ppm)	6,7			7,1	5,4			8,4	8,1	8,9	9,7	5,6	12	=	8,8	8,7	5,9	12	1	=		8,3	6,8	5,1	9	1	7,9	8,1	
Cr (ppm)	15			15	15			17	17	18	21	23	19	24	19	17	14	29	25	26		18	17	16	23	21	20	19	
Ba (ppm)	180			226	46			713	593	60	96	117	59	66	65	56	260	267	183	373		137	118	181	320	260	370	295	
Zn (ppm)	183			218	159			185	203	120	156	212	264	100	57	141	107	168	151	177		161	145	117	179	123	48	117	
Co (ppm)	39			40	40			40	41	40	40	40	43	43	42	41	41	52	5	<u>م</u>		40	42	40	51	50	51	45	
La (ppm)	1			14	16			14	15	14	17	17	15	16	14	13	14	7,5	6,2	6,3		16	14	13	4,9	4,5	4,4	9,7	
Ce (ppm)	9,8			1	1			14	13	14	16	13	14	14	16	13	12	9,8	8,7	8,7		12	1	9,7	8,3	9,2	9,5	9,8	
Nd (ppm)	8,5			8,6	9,8			10	10	9,8	11	11	9,6	11	11	9,3	9,5	8,4	∞	7,7		10	9,2	8,9	7,3	7,9	6,8	8,6	
Sm (ppm)	4,2			4,1	4,6			4,4	4,2	4,6	4,3	4,7	4,4	4,4	4,3	4,9	4,3	2,7	2,7	2,9		4,5	4,6	4,2	3,2	3,1	3,1	3,5	
Eu (ppm)	0,4			0,4	0,4			0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3		0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0, 3	0,4	
Gd (ppm)	1,5			1,5	2			2,3	1,9	2,2	2,1	1,6	1,7	2,2	2,1	1,8	1,8	, <u>,</u>	0,9	_		2	2	1,7	0,9	0,9	1, 1	1,3	
Dy (ppm)	1,5			1,7	2,1			1,9	2	2,1	2,3	2	2	2,2	1,9	1,8	1,9	1,3	1,1	_		2	1,9	1,7	0,9	1,1	_	1,4	
Ho (ppm)	0,9			_	_			1	0,9	_	0,9	0,8	0,8	,- ,-	_	0,9	1	0,6	0,7	0,7		1	1	_	0,8	0,7	0,7	0,7	
Er (ppm)	1,8			1,8	2,3			1,8	2,4	2,4	2,2	2,2	2,1	2,2	2,2	1,9	2,2	1,7	1,8	1,9		2,4	2,5	2	2,3	1,9	2,2	2,1	
Yb (ppm)	0,3			0,4	0,4			0,5	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2		0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	
Lu (ppm)	0,2			0,1	0,2			0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0	0	0		0,2	0,2	0,2	0	0	0	0	

2.675,4	2.674,9	2.674,6	2.674,3	2.673,5	2.672,9	2.672,6	2.672,15	2.671,75	2.670,7	2.670,3	2.670,1	2.669,25	2.651,75	2.651,7	2.650,4	2.650,0	2.649,95	2.649,6	2.648,6	2.647,8	2.646,9	2.646,8	2.645,45	2.644,75	2.643,4	2.640,85	2.637,7	2.631,7	PROF CORRIG (#) VER PROPRIEDADES
																CPVerm													MARCOS ESTRATIGRÁFICOS
																													UNIDADES BIOESTRATIGRÁFICAS
2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	LITOLOGIA
0,2	0,2		0,8	0,2	0,3	_	_	0,8	1,6	0,3	0,6	1,5		0,4	0,5		0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4					СОТ (%)
92	68		88	93	93	84	88	80	92	93	85	84		96	92		93	88	96	92	96	89	97	97					CaCO3 (%)
3,81	3,99	3,9	4,25	3,92	3,98	4,08	4,06	4,25	4,3	4,13	4,38	4,61	3,6	4,07	4,28		3,97	3,95	4,1	4,28	3,6	3,84	4,07		4,1	4	3,8	4,1	DELTA13C (%0)
-4,1	-4,1	-3,8	-4,3	-4	-4		-4,2	ώ	 ,-',9		÷3,9			ώ. 	-3,2		-'3,6	-3,4	ά,	;- ,,1	 ,ω	-3,7	-', ,9		,ώ			-3,6	DELTA18O (%0)
		1,9		-	-								1,8					-				, 0,6	0,6	8,0	0,7	1. μ	1,1	8,0	SiO2 (%)
		0											0																TiO2 (%)
		0,4											0,4									0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	Al2O3 (%)
		0,2											0,2									0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	Fe2O3 (%)
		0											0									0		0	0	0	0	0	MnO (%)
		1, 3											ω									0,6	0,5	0,5	1,6	6,1	1,2	0,6	MgO (%)
		52											51									54	55	54	53	48	53	54	CaO (%)
		0,2											0,1									0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	0,2	0	Na2O (%)
		0,1											0,1									0	0	0	0	0,1	0,1	0	К2О (%)
		0,1											0,1									0	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	P2O5 (%)
		330											391									483	485	485	285	357	296	285	Sr (ppm)
		39											34									24	27	28	ω	34	30	33	V (ppm)
		84											81									78	87	87	74	81	80	81	Ni (ppm)
		12											14									37	28	65	10	=	22	12	Zr (ppm)
		11											9,1									9,7	12	9	7,2	7,2	10	8,3	Cu (ppm)
		20											21									12	12	14	18	19	19	21	Cr (ppm)
		317											167									25	24	27	186	289	523	358	Ba (ppm)
		142											240									14	28	ω1	154	202	85	124	Zn (ppm)
		53											54									37	39	39	50	54	50	51	Co (ppm)
		4											8,4									12	16	12	8,2	5,3	5,9	11	La (ppm)
		19											8,4									9,2	11	11	11	10	9,4	12	Ce (ppm)
		7,3											7,1									7,8	8,6	7,5	=	9,9	8,9	10	Nd (ppm)
		5,4											2									4,1	4,7	4	4,4	3,5	3,3	4	Sm (ppm)
		0,1											0,4									0,3	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	Eu (ppm)
		2,6											0,7									1, 2	1,7	1,7	1,8	1,3	1,3	1,4	Gd (ppm)
		8,0											1,4									1,5	1,9	1,5	1,5	1,3	1,3	1,5	Dy (ppm)
		0,7											0,6									0,9	0,9	0,8	_	0,8	0,8	0,8	Ho (ppm)
		4,7											2,1									1,5	1,9	1,9	2,9	2,6	2,5	2,6	Er (ppm)
		0,1											0,2									0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	Yb (ppm)
		0											0									0,1	0,1	0,1	0	0	0	0	Lu (ppm)

2.686,3	2.685,8	2.685,3	2.684,9	2.684,65	2.684,3	2.683,7	2.682,85	2.682,5	2.681,7	2.681,3	2.680,45	2.680,15	2.679,8	2.679,45	2.678,45	2.678,1	2.677,6	2.676,8	2.676,4	2.675,8	PROF CORRIG (#) VER PROPRIEDADES
																					MARCOS ESTRATIGRÁFICOS
																					UNIDADES BIOESTRATIGRÁFICAS
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	LITOLOGIA
0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,9	0,4	0,2	0,2	0,7	8,0	0,5	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5	СОТ (%)
88	92	97	93	92	96	97	96	96	88	93	96	97	88	96	97	96	92	97	97	92	CaCO3 (%)
4,08	3,87	3,85	4,33	4, 05	4,17	4,17	4,29	4,37	4,24	3,98	3,9	4,23	4,18	4,21	4,11	4,16	4,23	4,18	4,15	3,97	DELTA13C (%0)
.,	-3,6	-3,ε		-4,2	-	-4,1	-	ώ,	-		-	-' ₃ ,	-	-3,9		-4,1	ά,	.,'	-	-4,	DELTA18O (%0)
		1,7	-		-		-		-	-	-		-		τ 1,3				-		SiO2 (%)
		0																			TiO2 (%)
		0													0						Al2O3 (%)
		0,4													0,2						Fe2O3 (%)
		0													0						MnO (%)
		0,9													1,1						MgO (%)
		52													52						CaO (%)
		0,3													0,2						Na2O (%)
		0,2													0, 2						К2О (%)
		0													0						P2O5 (%)
		363													368						Sr (ppm)
		27													30						V (ppm)
		117													140						Ni (ppm)
		15													6,8						Zr (ppm)
		13													15						Cu (ppm)
		72													74						Cr (ppm)
		47													52						Ba (ppm)
		82													59						Zn (ppm)
		62													67						Co (ppm)
		9													9,9						La (ppm)
		9,5													8,4						Ce (ppm)
		7,9													7,2						Nd (ppm)
		3,6													3,4						Sm (ppm)
		0,3													0, 3						Eu (ppm)
		1, 2													1,3						Gd (ppm)
		1,2													1,2						Dy (ppm)
		8,0													0,8						Ho (ppm)
		1,8													1,7						Er (ppm)
		0,3													0,3						Yb (ppm)
		0,1													0,1						Lu (ppm)
	2.686,3 2 0,6 88 4,08 -3,7 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	2.685,8 2 0,3 92 3,87 -3,6 Image: Constraint of the c	2.685,3 2 0,3 97 3,85 -3,8 1,7 0 0 4,4 0 9,5 2,3 0,2 17 15 13 72 47 82 62 9 9,5 7,9 3,6 0,3 1,2 1,2 0,8 1,8 0,3 0,1 2.685,8 2 0,3 92 3,87 -3,6 1 1 1 1 1 15 13 72 47 82 62 9 9,5 7,9 3,6 0,3 1,2 1,2 0,8 1,8 0,3 0,1 2.685,8 2 0,3 92 3,87 -3,6 1 <td< th=""><th>2.684.9 2 0.3 93 4.33 -4 0</th><th>2.684,65 2 0.3 92 4.05 -4.2 0</th><th>2.684.3 2 0.4 96 4.17 -4</th><th>2.683,7 2 0.3 97 4,17 -4,1 -4 -</th><th>2.682,85 2 0.2 96 4.29 -4 0</th><th>2.682.5 2 0.2 0.3 96 4.37 -3.5 -1 1</th><th>2.681,7 2 0.9 88 4.24 -4 -4 -1 11 <</th><th>2.681.3 2 0.4 93 9.9 4.4 0.1<th>2.680,45 2 0.2 0.2 0.4 9.4<</th><th>2.680,15 </th><th>2.579. 2 0.7 0.8 4.10 4.</th><th>2.679.45 2 0.6 0.6 0.7 0.9 0.6 0.7<</th><th>2.678.45 2.0.5 9.1 4.11 4.1 9.1 <th< th=""><th>2678.1 2 6 4,1</th><th>2.5775 2 0 9 1 9 1 1 9 1<th>2.676.6 Y 2 1<!--</th--><th>2.576.4 C<!--</th--><th>2.675.8 2 1<!--</th--></th></th></th></th></th<></th></th></td<>	2.684.9 2 0.3 93 4.33 -4 0	2.684,65 2 0.3 92 4.05 -4.2 0	2.684.3 2 0.4 96 4.17 -4	2.683,7 2 0.3 97 4,17 -4,1 -4 -	2.682,85 2 0.2 96 4.29 -4 0	2.682.5 2 0.2 0.3 96 4.37 -3.5 -1 1	2.681,7 2 0.9 88 4.24 -4 -4 -1 11 <	2.681.3 2 0.4 93 9.9 4.4 0.1 <th>2.680,45 2 0.2 0.2 0.4 9.4<</th> <th>2.680,15 </th> <th>2.579. 2 0.7 0.8 4.10 4.</th> <th>2.679.45 2 0.6 0.6 0.7 0.9 0.6 0.7<</th> <th>2.678.45 2.0.5 9.1 4.11 4.1 9.1 <th< th=""><th>2678.1 2 6 4,1</th><th>2.5775 2 0 9 1 9 1 1 9 1<th>2.676.6 Y 2 1<!--</th--><th>2.576.4 C<!--</th--><th>2.675.8 2 1<!--</th--></th></th></th></th></th<></th>	2.680,45 2 0.2 0.2 0.4 9.4<	2.680,15	2.579. 2 0.7 0.8 4.10 4.	2.679.45 2 0.6 0.6 0.7 0.9 0.6 0.7<	2.678.45 2.0.5 9.1 4.11 4.1 9.1 <th< th=""><th>2678.1 2 6 4,1</th><th>2.5775 2 0 9 1 9 1 1 9 1<th>2.676.6 Y 2 1<!--</th--><th>2.576.4 C<!--</th--><th>2.675.8 2 1<!--</th--></th></th></th></th></th<>	2678.1 2 6 4,1	2.5775 2 0 9 1 9 1 1 9 1 <th>2.676.6 Y 2 1<!--</th--><th>2.576.4 C<!--</th--><th>2.675.8 2 1<!--</th--></th></th></th>	2.676.6 Y 2 1 </th <th>2.576.4 C<!--</th--><th>2.675.8 2 1<!--</th--></th></th>	2.576.4 C </th <th>2.675.8 2 1<!--</th--></th>	2.675.8 2 1 </th

Legenda:

1 – Marga;

- 2 Calcilutito;
- 2,5 Calcilutito/Calcissiltito;

4 – Calcarenito; 3 – Calcilutito.

elementos terras raras (ETR): breves comentários

Justifica este capítulo conceitual o uso menos frequente dos elementos terra raras em apoio às interpretações estratigráficas e paleoambientais. As bases conceituais desta síntese sobre os ETR, também designados lantanídeos, ou família dos lantanídeos, vêm dos artigos de Elderfield e Greaves (1982), Formoso *et al.* (1989), McLennan (1989), Brookins (1989) e Rollinson (1993), Rollinson (2007).

O grupo ETR é constituído por 15 elementos, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), cujos números atômicos variam de 57 a 71. Apresentam-se normalmente com valência três (Ln³⁺) e largo raio iônico, dandolhes propriedades químicas e físicas que facilitam sua segregação dos demais elementos traços. Fogem desta regra somente o cério e o európio, que, sob condições específicas, se estruturam com estados de valência Ce⁴⁺ e Eu²⁺. O Eu bivalente e trivalente comportam-se diferentemente sob condições de alta e baixa fugacidade de oxigênio, respectivamente (Drake e Weill, 1975). Sob condições de baixa fO₂, o Eu deve possuir um comportamento compatível, produzindo uma anomalia negativa nos diagramas de elementos terras raras, à semelhança do Sr (Fugimaki, 1984). As similaridades entre os lantanídios não impedem, no entanto, a subdivisão do grupo nos elementos terras raras leves (ETRL) e nos mais pesados (elementos terras raras pesados - ETRP).

Os lantanídeos são elementos litófilos e ocorrem principalmente participando, de forma coadjuvante, da composição química de minerais. Raramente formam minerais próprios. São as diferenças químicas composicionais das rochas que permitem o uso dos lantanídeos na interpretação de ampla variedade de processos geoquímicos. Em geral, compara-se o desenho das curvas obtidas da concentração destes elementos com respostas conhecidas em diversos tipos de magmas e rochas, sendo também comum o uso de razões entre elementos específicos (Rollinson, 2007).

As curvas utilizadas nessas comparações entre teores dos ETR são comumente obtidas nos diagramas de Masuda-Coryell (fig. 2). A distribuição dos elementos na abscissa segue uma ordem crescente de número atômica dos lantanídeos mais comuns, da esquerda para a direita. A ordenada registra valores normalizados pela média apurada por Evensen *et al.* (*apud* Rollinson, 1993) para os lantanídeos presentes no condrito carbonáceo do tipo Ivuna (CI). O artifício permite comparar os valores entre curvas de diferentes lugares do planeta.



A aplicação dos ETR na geoquímica de rochas sedimentares é dirigida a estudos de proveniência siliciclástica. A focalização nesta área se deve ao fato de o maior volume de lantanídeos chegar à bacia transportado como matéria particulada. Em que pesem as concentrações mínimas destes elementos no meio aquoso, a baixa mobilidade química do grupo reduz a possibilidade de grandes alterações durante a deposição e nos processos diagenéticos posteriores. Esta particularidade leva, não raro, a adoção do padrão *North America Shale Composite* (NASC) na normalização dos valores de lantanídeos em folhelhos acumulados em plataformas continentais, com o propósito de obter informações sobre a crosta continental fonte da sedimentação (Gromet *et al.*, 1984).

Não obstante as concentrações muitíssimo inferiores das águas naturais, há situações em que o resultado final é afetado por processos específicos de oceanos, mares ou lagos. É o caso de regiões submetidas a exsudações hidrotermais ligadas a

Figura

Comportamento dos ETR para diferentes materiais, grafados no diagrama de Masuda-Coryell. Os dados de água do pacífico e Atlântico foram obtidos por Taylor e McLennan (1988).

Figure 2

Behavior of REE for different materials, ploted in Coryell-Masuda diagram. Data from Atlantic and Pacific water were obtained by Taylor McLennan (1988). cadeias mesoceânicas, onde a maior oferta de Eu²⁺ pode atenuar a pequena anomalia negativa deste elemento própria dos folhelhos. Por sua vez, em rochas com reduzidas influências terrígenas, como carbonatos ou evaporitos, lantanídeos espelham particularidades da concentração destes elementos do meio aquoso no qual se formaram.

Nos mares, os ETR possuem tempo de residência inferior ao tempo de homogeneização, prevendo-se, assim, diferenças nos teores entre oceanos ou mesmo em um mesmo oceano. Elderfield e Greaves (1982) demonstraram as diferenças na concentração dos lantanídeos no Pacífico e Atlântico, extensivas à própria massa d'água (fig. 2). Embora se note um subparalelismo entre as curvas, há o enriquecimento nos teores com a profundidade, especialmente no Pacífico, e maiores instabilidades nos lantanídeos mais leves. Mais sutil é o aumento proporcional dos ETRL em relação aos ETRP no Atlântico, comprovado pela ampliação da área entre as curvas. Esta tendência não se evidencia para o Pacífico em face da anomalia negativa do cério.

O fato de as massas d'águas superficiais registrarem teores de lantanídeos mais baixos do que as de fundo reflete a baixa influência do aporte terrígeno. Por isto, elas têm contornos mais assemelhados ao padrão NASC, que representa o valor médio de um ambiente plataformal, normalmente com profundidades inferiores à 400m. Com relação aos valores medidos nas águas de fundo, há alguns fenômenos que poderiam levar ao enriquecimento em ETR. Entre estes estão as exsudações hidrotermais associadas a cadeias mesoceânicas, a reciclagem de águas intersticiais dos sedimentos consequentes à neodiagênese, ou ainda à formação de ambientes anóxicos sobre o piso marinho. Amostras do meio marinho profundo registram também, com maior frequência, anomalias negativas de cério, porque o ambiente admite condições redutoras.

dados e interpretações

A figura 3 apresenta perfis geofísicos e geoquímicos obtidos na seção albiana do CB-3. Ao lado da coluna com as indicações dos testemunhos, grafados em profundidade corrigida para o nível do mar (-12,5m referentes a mesa rotativa), e suas atribuições cronoestratigráficas, há o registro da sucessão de sequências compostas de grande escala (SCGE's), que representam unidades paraestratigráficas de terceira ordem reconhecidas por Azevedo (2001 e 2005).



Figura 3

Perfis geofísicos e geoquímicos ao longo do poço CB-3. As colunas da esquerda informam os testemunhos e as unidades lito, crono, bio e parestratigráficas consolidadas por Azevedo (2001).

Figure 3

Geophysical and geochemical profiles along the well CB-3. The left columns report the cores sections and litho, chrono, bio and parestratigraphics unities consolidated by Azevedo (2001). Em termos de compartimentação estratigráfica, o conjunto de perfis dos elementos químicos define quatro unidades, cujos limites são distintos das SCGE's. Grosso modo, os perfis partem de valores baixos que crescem a reduzidas taxas em direção ao topo da seção, para então infletirem abruptamente para valores mais baixos. A coluna da direita da figura 3 registra as unidades quimioestratigráficas deduzida desta apreciação do conjunto de curvas de elementos maiores, menores e traços.

As variações nas razões isotópicas de carbono e oxigênio reforçam a compartimentação proposta, embora por falta de amostragem mais adensada não se consiga fazer distinção entre as unidades quimioestratigráficas I e II. Observa-se um tênue aumento nos valores de δ^{18} O e relativa estabilidade no comportamento da curva de δ^{13} C ao tempo da deposição da Formação Quissamã (SCGE's C, D e E).

Quando não há evidências maiores de alterações diagenéticas sobre o sinal primário dos isótopos de oxigênio e carbono medidos em componentes carbonatos numa sucessão sedimentar, o aumento no fracionamento de δ^{18} O é normalmente associado ao incremento de salinidade ou à redução da temperatura da massa d'água onde se formou esta rocha.

No caso em questão, a geodinâmica de separação dos continentes africano e sul-americano desenha o Atlântico Sul primitivo, no tempo Aptiano/Albiano, como um golfo, com águas hipersalinas (Dias Brito, 1995; Azevedo, 2001), cujas condições marinhas se aproximavam da normalidade à medida que a separação das massas continentais sul-americana e africana se processava. Assim, a tendência ao longo da seção amostrada no poço CB-3 de aumento nos valores de δ^{18} O é interpretada como resultante de progressivo decréscimo na temperatura da massa d'água.

Quando se registram os valores de δ^{18} O contra os de δ^{13} C em gráfico cartesiano comprova-se a independência das variáveis na seção Quissamã (fig, 4). Deduz-se que a redução da temperatura não implicou grandes alterações na reciclagem do CO₂ na massa d'água, mantendo a razão isotópica de carbono pouco alterada no eo/meso-albiano e início do neo-albiano (unidades quimioestratigráficas I e II). Este comportamento é substituído no neo-albiano (Unidade Quimioestratigráfica III) por uma correlação inversa entre as variáveis isotópicas, sugerindo condições climáticas mais frias e um aumento na oxidação da matéria orgânica ao longo da massa d'água (δ^{13} C mais baixos).



Figura 4

Gráfico correlacionando os isótopos de carbono e oxigênio.

Figure 4

Carbon and oxygen isotopes correlation.

As respostas das curvas das razões isotópicas de carbono e oxigênio modificam-se novamente nos estratos mais superiores da seção analisada (Unidade Quimioestratigráfica IV). As quatro amostras retiradas deste pacote são de rochas formadas em meio a expressivo e rápido aumento no aporte de pelitos na bacia. Interpreta-se que a excursão negativa de δ^{18} O decorra de mudança climática para condições mais quente e úmida, resultando na turbidez da massa d'água e reduzindo o fracionamento isotópico do carbono.

A observação dos elementos guímicos, cotejando perfis de cerca de duas dezenas de variáveis grafadas na figura 3, leva a distinguir, de pronto, as afinidades entre os elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu). Compõem um conjunto de curvas que evolui harmoniosamente, com oscilação mais abrupta na porção superior do intervalo amostrado e guardam razoável correspondência direta com os litófilos (SiO₂, K₂O, Al₂O₃ e TiO₂), o Fe₂O₃ e o MnO. Em absoluta discrepância segue a curva de CaO e comportamentos menos previsíveis marcam os perfis dos elementos Sr, Zn, Ba, Co, Cr. Ni. V, MgO e P₂O₂. Igualmente difícil é saber como respondem os isótopos de carbono e oxigênio, ou o COT frente às dosagens dos elementos químicos. Neste caso, a comparação fica ainda mais comprometida em face das defasagens de poucos centímetros entre as amostras analisadas por diferentes métodos, para os diferentes parâmetros.

Em auxílio ao significado do comportamento das variáveis geoquímicas e sua relação com a litologia, decidiu-se proceder uma análise estatística pelo método de componentes principais, utilizando o programa Statistica. Para efeito de tabulação, os carbonatos foram representados por valores crescentes segundo parâmetros granulométricos. Assim, os calcilutitos receberam o numeral 2, calcissiltitos 3 e calcarenitos 4. Amostras descritas como marga foram registradas com o numeral 1.

Este tipo de modelagem geoquímica é amplamente utilizado para se obter confiabilidade estatística de grupamento de dados químicos e suas variações (Deutsch 1997; Schwartz e Zhang, 2003; Rollinson, 2007). Quando cotejados os dados de dosagens de elementos com os de isótopos, COT e calcimetria, as amostras com profundidades em comum se reduzem a 11, tornando estatisticamente pouco confiável a adoção da técnica (tabela 2). Com a retirada dos parâmetros COT e calcimetria este número sobe para 56 amostras, quantidade suficiente para validar a análise envolvendo 33 variáveis.

A figura 5 apresenta o resultado da análise de componentes principais, destacando o gráfico com a distribuição de cada uma das variáveis projetadas no plano formado pelos fatores 1 e 2. Completam a figura a matriz de correlação referente à totalidade dos pares de variáveis e as tabelas de densidade dos fatores e do peso específico interpolado para as variáveis agrupadas em sete fatores.



Figura 5 - Análise fatorial envolvendo variáveis geoquímicas de amostras de testemunhos do poço CB-3.

Figure 5 - Factor analysis involving variables related geochemical data from CB-3 core samples.

O Fator 1, que abarca 50,7% da variança possível na combinação de resultados dos 33 parâmetros cotejados (fig. 5), confirma a afinidade dos litófilos, ETR, Fe_2O_3 e MnO e a relação inversa destes frente ao CaO e à razão isotópica de carbono. Os

calcários de grã mais grossa mostram também maior sintonia a estes últimos. Por sua vez, a presença dos óxidos de ferro e manganês nos estratos mais argilosos sugere que não se estabeleceram condições redutoras significativas durante a sedimentação. Corrobora esta interpretação a tendência de redução do COT frente ao aumento da argilosidade (perfil de raios gama), dos litófilos, Fe_2O_3 , MnO e lantanídeos, como pode ser constatado na figura 3.

O Fator 2 indicado pela análise de componentes principais aponta a correspondência inversa entre os elementos Sr e o Co. Como se sabe, o Sr é um elemento que se associa, com frequência, de forma subordinada, a carbonatos, a sulfatos, ou ainda a fosfatos, neste caso em menores proporções (Renard, 1985). O cobalto acompanha o manganês e o ferro, ocorrendo como hidróxido no meio marinho, em sua valência mais elevada (Co³⁺). Em ambientes redutores torna-se mais solúvel ocorrendo na forma de Co²⁺, facilitando incorporações à pirita em quantidades diminutas (Open Unniversity Course Team, 1989, Deer et al., 1966). Como os valores de Co não mostram gualquer correspondência evidente em relação ao COT e ao Fe₂O₂, é razoável imaginar que a relação inversa entre o Sr e o Co reflita eventuais alternâncias nas condições de oxirredução (e.g. DeMartini et al., 2009) nos sedimentos acumulados no fundo marinho, ocorrendo um pequeno aumento de cobalto nos níveis com argilosidade (curva RG) mais elevada (fig. 3).

Os demais agrupamentos indicados na análise de componentes principais, com porcentagens de variança com alguma relevância (9,7 e 5,7%), são os fatores 3 e 4. O Fator 3 sugere que o aumento na granulometria dos calcários é acompanhado por teores mais elevados de bário e zinco. No entanto, esta tendência não se explicita ao cotejar os perfis destes elementos frentes às curvas geofísicas. Na falta de hipótese mais razoável, resta creditar a processos diagenéticos localizados as anomalias observadas nas curvas do Ba e do Zn.

Na seção estudada, o valor máximo de P_2O_5 coincide com um fenômeno de afogamento, de caráter global, cuja expressão sedimentar na Bacia de Campos é o "Marco Glauconita" (Spadini e Praça, 1989). O Fator 4 aponta a afinidade do P_2O_5 com o V, variáveis que normalmente tem a concentração elevada em sedimentos com melhores condições de preservação de matéria orgânica. Ao analisar as curvas destas variáveis na figura 3, contata-se o comportamento do P_2O_5 distinto do V, mas com os máximos coincidentes. Há também correspondência com picos isolados dos lantanídeos embora não haja correlação direta do fosfato com a curva de raios gama, um indicador de argilosidade.

Para explorar um pouco mais o comportamento dos ETR nos testemunhos do poço CB-3, os resultados foram grafados num diagrama de Masuda-Coryell (fig. 6). Cada curva representa uma amostra, com a posição dos vértices indicando os teores normalizados pela média apurada para os lantanídeos do condrito carbonáceo CI. O artifício permite comparar os valores da Bacia de Campos com outras curvas obtidas na literatura.



Considerando o intricado processo que envolve os ETR no meio aquoso e os problemas comuns de diluições das medidas em carbonatos, pode-se afirmar que os resultados obtidos na seção do CB-3 são bastante consistentes, permitindo a identificação de três grupos principais nas 57 amostras analisadas.

A maior parte do material define o "conjunto vermelho", onde as concentrações mais elevadas são dos elementos com menores massas atômicas (La a Sm). Estas amostras representam as rochas carbonáticas com maiores teores de CaO pertencentes à Formação Quissamã e boa parte à Formação Outeiro (fig. 7).

Tendo em conta as curvas de referência apresentadas na figura 2, o "conjunto vermelho" exibe um padrão que se assemelha ao dos carbonatos (Turekian e Wedepohl, *apud* Veizer, 1983) e também guarda relativa semelhança com a curva das águas superficiais do Atlântico (fig. 6). O resultado é compatível com a indicação de Azevedo *et al.* (1987), baseada em associações de foraminíferos, de um ambiente deposicional nerítico de raso a médio (<100m de lâmina d'água) para a formação destes carbonatos.

Figura 6

Comportamentos dos ETR ems amostras de testemunhos do poço CB-3, comparadas a outras curvas padrões.

Figure 6

Behaviour of REE in core samples from CB-3 well, compared to other standard curves. A julgar pelo subparalelismo das curvas e ampla abrangência estratigráfica do "conjunto vermelho", pode-se concluir pela estabilidade da área-fonte, com reduzido aporte continental à bacia até pouco antes do final do Albiano. Por sua vez, os terrígenos provinham de rochas da crosta superior, que normalmente registra valores baixos do elemento európio (Drake e Weill, 1975; Rollinson, 1993). Isto não ocorreria se houvesse contribuição maior de magmas da crosta inferior, onde condições redutoras levam o Eu a assumir a forma divalente e a aumentar o seu raio atômico, passando à substituir com relativa facilidade o Sr ou o Ca na estrutura dos Ca-plagioclásios (Drake e Weill, 1975; Weaver e Tarney, 1981; Lobo, 2000).

Figura 7

Indicação dos conjuntos de amostras verde, vermelho e preto ao longo da seção do CB-3.

Figure 7

The green, red and black grups of REE samples on the CB-3 stratigraphic section.



Como atualmente o embasamento cristalino já expõe rochas da crosta inferior, do núcleo do Orógeno Brasiliano, representadas pelo Complexo Rio Negro (Tupinambá *et al.*, 1996; Tupinambá, 1999), os baixos teores de Eu observados no CB-3 admitem ombreiras relativamente altas, formadas por rochas da crosta superior, bordejando a Bacia de Campos no Albiano. Naturalmente, a comprovação deste cenário paleogeográfico recomenda estudos por outros métodos, bem como novas medidas de ETR de estratos Cretáceo Superior e Cenozoico, de modo a testar a possibilidade de haver uma tendência de aumento do teor de európio nos sedimentos mais jovens.

Outro aspecto interessante nos resultados do "conjunto vermelho" está na reduzida anomalia de cério. O Ce comporta-se diferentemente de todos os demais lantanídeos, pois, em condições oxidantes, tende a assumir sua forma tetravalente, reduzindo o raio iônico e combinando com o oxigênio para formar CeO₂. A distinta depleção de Ce, observada na curva de teores de ETR nos oceanos, ou de fases precipitadas em equilíbrio com a água do mar, é consequência deste processo. Assim, a redução nos valores normalizados do Ce, acompanhando o contorno da curva das águas superficiais do Atlântico, sugere que o ambiente de sedimentação se manteve oxigenado durante a formação dos carbonatos do "conjunto vermelho".

O segundo grupo destacado nos resultados do CB-3 representa os sedimentos albianos mais tardios, com a prevalência de margas, que foi informalmente designado "conjunto verde". Envolve quatro amostras associadas à Unidade Quimioestratigráfica IV (porção superior da SCGE-H e a SCGE-I, de Azevedo, 2001), onde as concentrações dos lantanídeos atingem os valores mais elevados em toda a seção estudada. As curvas seguem razoavelmente o padrão delineado pelas amostras do "conjunto vermelho" com exceção dos ETR mais leves, que registram uma tendência marcante de empobrecimento relativo e progressivo dos elementos Nd, Ce e La.

Os valores mais elevados das amostras do "conjunto verde" respondem ao aumento no aporte de terrígenos à bacia, induzido por alterações tectônicas e climáticas ao final do tempo Albiano. Os decréscimos acentuados de δ^{13} C e δ^{18} O no intervalo (fig. 3) são evidências destas mudanças, provavelmente representada por substancial alteração no balanço hídrico do sistema marinho sul-atlântico, com o aumento da pluviometria e do influxo fluvial. Já a inversão na tendência do Ce parece mostrar que se estabeleceu alguma condição mais favorável a eventuais processos de sulfato-redução, em que pese a reduzida concentração de matéria orgânica, por maior diluição das margas que dominam esta seção. Finalmente, a tendência de redução nos valores de lantânio não encontra na literatura soluções geológicas senão aquelas vinculadas a alterações no aporte sedimentar.

Portanto, os resultados bem diferentes do "conjunto verde", representativo dos estratos mais superiores do Albiano, tornam factível imaginar uma substancial mudança de área-fonte para a bacia e, quiçá, a formação de descontinuidade estratigráfica em relação ao pacote de rocha representado pelo "conjunto vermelho". A presença do Arenito Namorado pode ser a indicação mais concreta de um efetivo e marcante evento tectônico rearranjando as áreas-fonte de sedimento a bacia, em meio a mudanças do clima planetário.

Finalmente, o terceiro grupo, chamado "conjunto preto", é representado por apenas uma amostra, coletada no Albiano inferior/médio (fig. 6). Tem desenho similar ao "conjunto verde", registrando, no entanto, teores normalizados para os ETR bem menores. Interpreta-se como decorrente de tênue aumento de argilosidade, ao tempo da formação da SCGE-C, promovido por uma ingressão marinha no eo/meso-albiano, apontada por Azevedo (2001).

conclusões

Examinou-se o comportamento de diversas variáveis geoquímicas, explorando aspectos metodológicos e o potencial de interpretações estratigráficas e paleoambientais para a seção testemunhada do poço CB-3, na seção carbonática albiana na Bacia de Campos. Integrados a dados geofísicos e litológicos, a evolução da razão isotópica de carbono e oxigênio, do carbono orgânico total e de elementos químicos maiores, menores e traços, contribui para a compartimentação da seção em quatro unidades quimioestratigráficas.

Essas unidades parecem representar grandes ciclos com aumento progressivo de argilosidade interrompidos por calcários mais limpos. Grosso modo, a tendência acompanha o vagaroso processo de resfriamento da massa d'água que dominou boa parte do Albiano, indicado pela razão isotópica de oxigênio. Excursões negativas de pouca magnitude coincidem com seus limites, sugerindo um efêmero processo de aquecimento das condições marinhas. Por sua vez, a relativa estabilidade na curva de δ^{13} C mostra que não houve grandes alterações na reciclagem do CO₂ do mar oxigenado que cobria a região no eo/meso-albiano.

A independência de δ^{13} C em relação ao δ^{18} O modifica-se no neo-albiano, com o recrudescimento das condições climáticas mais frias tornando mais eficiente a oxidação da matéria orgânica ao longo da massa d'água. Nos estratos mais superiores da seção albiana registra-se uma excursão negativa de δ^{18} O, indicando condições climáticas mais quentes e úmidas. Com isto, teve-se o aumento da turbidez da massa d'água, reduzindo o fracionamento isotópico no carbono.

A observação dos elementos químicos leva distinguir, de pronto, as afinidades entre os elementos terras raras. De forma geral registram um progressivo aumento de teor com o passar do Albiano, que é substituído por abrupto incremento no topo da seção. Os ETR guardam razoável correspondência direta com os litófilos (SiO₂, K₂O, Al₂O₃ e TiO₂), o Fe₂O₃ e o MnO. Em absoluta discrepância com o CaO e comportamentos menos previsíveis marcam os perfis dos elementos Zn, Sr, Ba, Co, Cr. Ni. V, MgO e P₂O₃.

Uma análise estatística pelo método de componentes principais envolvendo 56 amostras e 33 variáveis ratificou muito das interpretações subjetivas deduzidas da observação do conjunto de curvas. Confirmou que mesmo nos estratos mais argilosos da porção superior não há indícios do estabelecimento de condições redutoras significativas durante a sedimentação. Corrobora esta interpretação a tendência de redução do COT frente ao aumento da argilosidade (perfil de raios gama), dos litófilos, Fe₂O₃, MnO e lantanídeos.

Os valores de ETR grafados num diagrama de Masuda-Coryell distinguem três grupos, com amplo domínio do "conjunto vermelho", indicando a relativa estabilidade tectônica na região em boa parte do Albiano. Este grupo congrega os carbonatos mais puros, com concentrações elevadas dos elementos com menores massas atômicas (La a Sm) e tem similaridade com a curva dos ETR medidas atualmente nas águas superficiais do Atlântico Sul, indicando um ambiente deposicional relativamente raso e oxidante. Os dois outros agrupamentos, informalmente designados conjuntos preto e verde, exibem curvas com contornos similares, diferenciadas por valores bem maiores e menores respectivamente em relação ao "conjunto vermelho" Representam aumentos de argilosidade, sendo o mais antigo, o "conjunto preto", associado a uma ingressão marinha no eo/meso-albiano. Os valores mais elevados das amostras do "conjunto verde" respondem ao aumento no aporte de terrígenos à bacia induzido por alterações tectônicas e climáticas ao final do tempo Albiano.

Resta dizer que o propósito maior metodológico e de exercício interpretativo deste trabalho chegará ao seu intento se motivar estudos futuros envolvendo maior número de poços de modo a efetivamente aquilatar o quanto regionais são os *data* indicados e consistentes as interpretações propostas.

agradecimentos

A esta entidade de nome Petrobras, patrimônio do nosso povo, que me deu várias oportunidades para aprofundar meus conhecimentos em Geologia, incluindo um doutorado, que gerou as informações divulgadas neste artigo. Aos gestores desta empresa envolvidos na apreciação e aprovação do trabalho. Ao geólogo Rogério Loureiro Antunes e aos dois avaliadores anônimos, aos revisores cuidadosos que ofereceram excelentes contribuições de forma e críticas ao texto, as quais, espero, terem sido devidamente incorporadas nesta versão final. Aos membros do Corpo Editor e outras pessoas envolvidos na publicação deste número do BGP.

referências bibliográficas

AZEVEDO, R. L. M. **O Albiano no Atlântico Sul**: estratigrafia, paleoceanografia e relações globais. 2001. 401 f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001. 2 v.

AZEVEDO, R. L. M. Os ciclos sedimentares e seus significados na formação das sequências deposicionais carbonáticas albianas da Bacia de Campos. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 35, p. 117-128, 2005.

AZEVEDO, R. L. M.; GOMIDE, J.; VIVIERS, M. C. Geo-história da bacia de Campos, Brasil: do Albiano ao Maastrichtiano. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 139-146,1987.

BROECKER, W. S. **Chemical Oceanography.** New York: Harcourt Brace Jovanovich, 1974. 214 p.

BROOKINS, D. G. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: LIPIN, B. R.; McKAY, G. A. (Ed.). **Geochemistry and mineralogy of rare earth elements**. Washington: Mineralogical Society of America, 1989. p. 201-225. (Reviews in mineralogy, 21).

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock forming minerals**. London: Longman, 1966. 528 p.

DE MARTINI, A. T.; UNEMOTO, A.; KAWADA, T.; ADLER, S. Nonlinear Alanysis of the Oxygen Surface Reaction an Thermodynamic Behavior of $La_{1-x} Sr_x COO_3^{-6}$. **ECS Transactions**, Pennington, v. 16, n. 51, p. 47-67, 2009.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater geochemistry**: fundamentals and applications to contamination. Boca Raton: Lewis, 1997. p. 551.

DIAS-BRITO, D. **Calcisferas e microfácies em rochas carbonáticas pelágicas mesocretáceas**. 1995. 688 f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

DRAKE, M. J.; WEILL, D. F. Partition of Sr, Ba, Ce, Y, Eu 2+, Eu 3+ and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 39, n. 5, p. 689-712, May 1975.

ELDERFIELD, H.; GREAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. **Nature**, Basingstoke, v. 296, p. 214-219, Mar. 1982.

FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMI-CA, 1., 1987, Porto Alegre. **Anais**... Rio de Janeiro: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1989. p. 152. GROMET, L. P.; ROBERT F. D.; LARRY A. H.; RANDY L. K. The North American shale composite: its compilation, major and trace element characteristics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 48, p. 2469-2482, 1984.

HOYLE, J.; ELDERFIELD, H.; GLEDHILL, A.; GREA-VES, M. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, London, v. 48, n. 1, p. 143-149, Jan. 1984.

LOBO J. T. **Petrogênese dos basaltos do cretáceo inferior das Bacias de Campos e Pelotas, SE do Brasil**. 2000. 97 f. Dissertação (Mestrado)– Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Washington, v. 21, p. 169-200, 1989.

OPEN UNIVERSITY COURSE TEAM. **Ocean chemistry and deep-sea sediments**. Oxford: Pergamon, 1989. 133 p.

REINARD, M. **Géochimie des carbonates pélagiques**. Mise em évidence des fluctuations de la composition des eaux océaniques depuis 140 Ma. Essai de chimiostratigraphie. Orleans: Bureau de Recherches Geologiques et Minieres, 1985. 650 p. (Bureau de Recherches Géologiques et Minieres, Documents, 85).

ROLLINSON, H. R. **Using geochemical data**: evaluation, presentation, interpretation. Harlow: Perarson, 1993. 352 p.

ROLLINSON, H. R. Early Earth Systems. **A Geochemical Approach**. Oxford, Malden, Carlton: Blackwell Publishing. 285 p. 2007.

SCHWARTZ, F. W.; ZHANG, H. Fundamentals of ground water. New York: Wiley, 2003. 583 p.

SPADINI, A. R. Calcários de granulação fina da Formação Macaé, Bacia de Campos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, 2., 1982, Rio de Janeiro. **Anais**... Rio de Janeiro: IBP, 1982. p. 1-18.

SPADINI, A. R.; PRAÇA, U. M. Glauconita em uma anomalia radioativa em calcários do albiano da Bacia de Campos: um marco estratigráfico com significado paleoambiental. In: CONGRESSO BRA-SILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 11., 1989, Curitiba. **Anais**... Curitiba: SBP, 1989. v. 1.

SPADINI, A. R.; ESTEVES, F. R.; DIAS-BRITO, D.; AZEVEDO, R. L. M.; RODRIGUES, R. The Macaé formation, Campos Basin, Brazil: its evolution in the context of the initial history of the South Atlantic. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 261-272, 1988.

TUPINAMBÁ, M.; HEILBRON, M.; OLIVEIRA, A.; PEREIRA, A. J.; CUNHA, E. R. S. P.; FERNANDES, G. A.; FERREIRA, J; CASTILHO, G.; TEIXEIRA, W. Complexo Rio Negro- uma unidade estratigráfica relevante no entendimento da evolução da Faixa Ribeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., 1996, Belo Horizonte. **Anais**... Belo Horizonte: SBP. v. 6. p. 104-106.

TUPINAMBÁ, M. **Evolução tectônica e magmáti**ca da Faixa Ribeira na região serrana do Estado do Rio de Janeiro. 1999. 221 f. Tese (Doutorado)–Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

VEIZER, J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: REEDER, R. J. (Ed.). **Carbonates**: mineralogy and chemistry. Washington: Mineralogical Society of America, 1983. (Reviews in Mineralogy, 11). p. 265-299.

WEAVER, B. L.; TARNEY, J. Lewisian geochemistry and Archean crustal development models. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 55, p. 171-180, 1981.

expanded abstract

The need to enhance the detail of the mid Cretaceous stratigraphic average margin basins of southeastern Brazil, in support of the exploration and production of oil, has stimulated the evaluation of non-conventional variables for this purpose, among them geochemical analysis of various types.

It has been examined the behavior of various geochemical variables, exploring methodological aspects and potential stratigraphic and paleoenvironmental interpretations for core section from the well CB-3, which have drilled Albian carbonates from the Campos Basin. Integrated geophysical and lithologic data, the evolution of the isotopic ratio of carbon and oxygen, total organic carbon and major, minor and trace elements contributes to refining the sedimentary section in four chemostratigraphic units.

These units appear to represent major cycles with gradual increase of mud input interrupted by limestone cleaner. Roughly speaking, the trend follows the slow cooling process of water mass that dominated much of the Albian, indicated by the oxygen isotope ratio. Negative excursions of little magnitude coincide with their bounds, suggesting an ephemeral heating process of marine conditions. In δ^{13} C curve shows that there were no turn, the relative stability in major changes in the recycling of CO₂ oxygenated sea that covered the area in and early/middle Albian.

The independence of the $\delta^{18}OO$ changes in the neo-albian in relation to 13C with the renewed colder climatic conditions become more efficient oxidation of organic matter along the body of water. $\delta^{18}O$ indicating climatic conditions warmer and wetter. In the upper strata of Albian section it shows a negative excursion. With this, had to increase in turbidity of the water mass, reducing the carbon isotopic fractionation.

The observation of chemical elements leads distinguish ready, the affinities between the rare earth elements. In general register containing a progressive increase over Albian, which is substituted by an abrupt increase in the top of the section. The REE keep reasonable direct correspondence with the lithophile (SiO₂, K₂O, TiO₂ and Al₂O₃), Fe₂O₃ and MnO. In absolute discrepancy with CaO and less predictable behaviors mark the profiles of the elements Zn, Sr, Ba, Co, Cr. Ni. V, MgO and P₂O₃.

A statistical analysis by the principal components method involving 56 samples and 33 variables confirmed a lot of subjective interpretations deduced from the observation of the set of curves. It confirms that even in clayey strata of the upper portion of the property there is no evidence of significant reducing conditions during sedimentation. Corroborates this interpretation the declining trend of TOC against increased argilosity profile (Gamma Ray), the lithophiles, Fe_2O_3 , MnO and lanthanides.

REE graphed in a diagram Masuda - Coryell distinguish three groups, with broad field of "whole red", indicating the relative tectonic stability in the region largely Albian. This group brings together the purest carbonates with high concentrations of elements with smaller atomic masses (La to Sm) and has similarity to the curve of the ETR measures currently in surface waters of the South Atlantic, indicating relatively shallow depositional environment and oxidizer.

The two other groups, informally designated sets black and green, which exhibit similar contoured curves, differentiated by higher values and lower respectively compared to the " whole red" represent increases argilosity, being the oldest, "the black set", associated the one in marine ingression and early/middle albian. The highest values of the samples from "green group" respond to the increase in terrigenous input to the basin induced tectonic and climatic changes at the end of Albian time.

Needless to say, the purpose of higher methodological and interpretive exercise of this work will come to his intent to motivate future studies involving a larger number of wells in order to effectively assess how regional are the data indicated and consistent interpretations proposed.

autores



Ricardo Latgé Milward de Azevedo Geólogo aposentado

ricardolatge@gmail.com



Janaína Teixeira Lobo

E&P Exploração Geologia Aplicada a Exploração Gerência de Geologia Estrutural e Análise Tectônica

janainalobo.gorceix@petrobras.com.br

Ricardo Latgé Milward de Azevedo é geólogo, formado em 1978 pela UFRJ. Trabalhou na Petrobras de 1979 até sua aposentadoria, em 2015. Nesta empresa, desempenhou atividades tanto técnicas como de gestão, com destaque para a função de assessor da Diretoria de Exploração e Produção, de 2003 a 2012, período em que atuou em relacionamento institucional, respondendo diretamente ao diretor de E&P, o geólogo Guilherme de Oliveira Estrella. Trabalhou durante 22 anos no Cenpes, em diferentes áreas de estratigrafia. Tem títulos de mestrado e doutorado, na UFRJ e UFRGS, reconhecidos com louvor. Tem militância associativa ligada principalmente à categoria dos geólogos, tendo sido presidente da Federação Brasileira de Geólogos, e integra a diretoria da Associação Profissional dos Geólogos do Estado do Rio de Janeiro. É do Conselho-Diretor do Clube de Engenharia, recém-indicado para a função de conselheiro do Crea-RJ, e participou da Diretoria da Aepet.

Janaína Teixeira Lobo possui graduação em Geologia pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ, 1998). Obteve o grau de Mestre em Ciências na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ, 2000), onde desenvolveu a pesquisa com a petrogênese das suítes basálticas do Eocretáceo das bacias de Campos e Pelotas. Entre os anos de 2001 e 2004 trabalhou no Cenpes, com pesquisas relacionadas às vulcânicas das bacias sedimentares. Concluiu o doutorado (UERJ, 2007) sob o tema Petrogênese das rochas basálticas do Eocretáceo das bacias de Campos e Pelotas e implicações geodinâmicas de rifteamento do Gondwana Ocidental. De 2007 a 2010 trabalhou com as primeiras ocorrências de vulcanismo Pré-Sal da Bacia de Santos. Desde 2010 está na Exploração da Petrobras (E&P), desenvolvendo trabalhos com petrologia ígnea aplicada. Tem experiência na área de Geociências, com ênfase em Petrologia, atuando principalmente nos seguintes temas: petrologia e geoquímica de rochas básicas, basaltos de rifte, modelamento geoquímico quantitativo, geodinâmica.