

Datação de Processos Diagenéticos em Arenitos-Reservatório de Hidrocarbonetos: Uma Revisão Conceitual

ANDERSON JOSÉ MARASCHIN¹ & ANA MARIA MIZUSAKI²

1. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, CEP: 90619-900. e-mail:

anderson.maraschin@puers.br

2. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil, CEP: 91509-900

(Recebido em 06/07. Aceito para publicação em 07/08)

Abstract - Geochronology has become a powerful tool for diagenetic studies in siliciclastic rocks as it supply parameters for the definition of their depositional or diagenetic ages. This development occurred particularly in the last decades, with analytical techniques improvements and application of oil exploration. Sandstones are important hydrocarbon reservoir-rocks in many basins of the world. Sandstones devoid of fossils with defined ages lack precise chronostratigraphic definition. Such lack of definition limits the precision of the generation-migration-accumulation models developed for the exploration and exploitation of these reservoirs. However, many sandstones contain diagenetic minerals which represent the possibility of dating the deposition of these sandstones, or episodic diagenetic fluid migration through radiometric ^{40}K - ^{40}Ar , ^{40}Ar - ^{39}Ar and ^{87}Rb - ^{87}Sr methods. In the present work, we show that these methods have been successfully applied to samples of reservoir-sandstones all over the world. The improvement of the radiometric methods applied to sedimentary rocks yielded significant results concerning depositional or diagenetic ages.

Keywords - radiometric dating, diagenesis, reservoir-sandstones

INTRODUÇÃO

Como diagênese entende-se o campo das condições físico-químicas que controlam os processos geológicos atuantes sobre sedimentos inconsolidados, produzidos por processos pré-deposicionais (intemperismo, erosão, transporte) e por processos sin-deposicionais (sedimentação) (Schmidt & McDonald, 1979). Apesar de ter sido introduzido na literatura geológica em 1868 (Von Guembel *in* Morrow & McIlreath, 1990), muitos dos avanços no estudo da diagênese de rochas siliciclásticas são relativamente recentes, especialmente incentivados entre os anos de 1980 a 1990

pelas companhias de petróleo. A necessidade de estudo dos processos diagenéticos, neste caso, tinha como objetivo o entendimento da distribuição da porosidade em arenitos, que podem se constituir nas principais rochas-reservatório de hidrocarbonetos. Embora não seja possível definir temperaturas e pressões características dos ambientes diagenéticos em subsuperfície, pode-se afirmar, de maneira geral, que o campo da diagênese é caracterizado por pressões de 0,1 MPa a 10 MPa (1,0 bar a 1 kbar) e temperaturas variando de 0° a 250° C (Fig. 1) e pela presença de soluções aquosas e de gases (CO₂, O₂, CH₄, H₂S) (Blatt, 1992). Assim, a diagênese ocorre sob condições de temperatura e pressão característi-

cas da superfície da Terra, atingindo os primeiros milhares de metros de profundidade da crosta terrestre.

Durante os processos diagenéticos, minerais podem se precipitar como cimentos nos poros de arenitos-reservatório ocasionando a redução da porosidade e da permeabilidade da rocha. Alguns dos minerais diagenéticos comuns em arenitos-reservatório são a illita, a glauconita e o feldspato potássico (K-feldspato). A redução da porosidade de uma rocha através da precipitação de fases diagenéticas é prejudicial à sua capacidade potencial como reservatório (Pallat *et al.*, 1984; Macchi, 1987). Por isso, é importante saber as condições em que essas fases diagenéticas se formaram e principalmente determinar o momento de sua precipitação. Isto é especialmente significativo para os arenitos afossilíferos que não têm uma idade bioestratigráfica estabelecida ou apresentam uma correlação estratigráfica duvidosa. O seu posicionamento cronoestratigráfico pode ser impreciso, gerando modelos estruturais, estratigráficos e de geração-migração-acumulação de hidrocarbonetos incorretos, comprometendo sua exploração. Entretanto, muitos desses arenitos contêm minerais diagenéticos precipitados logo após a deposição e passíveis de datação absoluta através da aplicação de métodos radiométricos, o que permite obter-se sua idade deposicional.

Da mesma forma, minerais diagenéticos precipitados durante o soterramento e datáveis, permitem muitas vezes estabelecer o tempo dos processos diagenéticos relacionados a eventos episódicos, tais como a migração de fluidos, alguns verificados em situações de tectonismo e/ou magmatismo.

A datação absoluta através da aplicação de métodos radiométricos (Geocronologia) foi inicialmente utilizada em meteoritos, rochas lunares e rochas ígneas e metamórficas, porém hoje é amplamente aplicada na análise de bacias sedimentares (Hamilton, 2003; Banner, 2004).

Os métodos radiométricos que têm sido mais utilizados para a datação de minerais diagenéticos são: $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$, $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$ e $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$. São métodos aplicados diretamente em minerais diagenéticos portadores de K como a illita (Lee *et al.*, 1985, 1989; Onstott *et al.*, 1997; Zwingmann *et al.*, 1999), os interestratificados illita/esmectita (Zhao *et al.*, 1997;

Uysal *et al.*, 2001), o crescimento diagenético de K-feldspato (*overgrowth*) (Girard *et al.*, 1988; Girard & Onstott, 1991; Hagen *et al.*, 2001; Mark *et al.*, 2005, 2006) e a glauconita (Smith *et al.*, 1993, 1998; Kelly *et al.*, 2001; Duarte & Martinez, 2002; Fiet *et al.*, 2006; Gopalan, 2008).

O objetivo deste trabalho é apresentar uma revisão dos métodos radiométricos $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ e $^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$ e sua aplicação específica no estudo da diagênese de arenitos-reservatório visando à definição de idades deposicionais e diagenéticas.

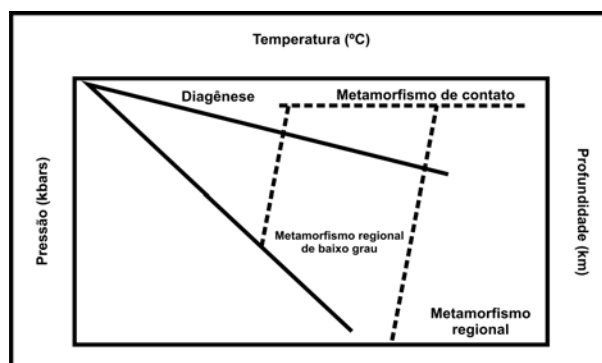


Figura 1 - Diagrama ilustrando as relações entre diagênese e metamorfismo no campo de temperatura e pressão (modif. de Worden & Burley, 2003).

GEOCRONOLOGIA

Os métodos radiométricos de datação baseiam-se na desintegração (transformação) de um isótopo radioativo (“pai”) gerando um isótopo radiogênico (“filho”), segundo uma constante de decaimento que não é afetada por variáveis como: temperatura, pressão e outros parâmetros físico-químicos. Este processo constante e contínuo constitui a principal ferramenta da Geocronologia, pois o tempo envolvido nesta transformação, ou seja, a meia-vida (mv) é mensurável (Dickin, 2005; Miller, 2006).

Como meia-vida (mv) subentende-se o período de tempo necessário para que a metade dos átomos radioativos (“pai”) presentes num elemento decaia para átomos radiogênicos (“filho”), ou seja, é o tempo necessário para a atividade de um elemento radioativo ser reduzida à metade da atividade inicial. Isso significa que, para cada mv que passe, a atividade vai sendo reduzida à metade do valor

anterior (Fig. 2). Em função deste comportamento, a meia-vida é o cronômetro geológico mais eficiente encontrado até hoje tornando possível ter-se um registro mensurável do tempo geológico. A equação fundamental para o cálculo de idades através dos métodos radioativos (Faure, 1986) é a seguinte:

$$t = (1/\lambda)\ln(1 + F/P), \text{ onde:}$$

t = tempo decorrido desde que o sistema radioativo se iniciou, ou seja, corresponde à idade radiométrica;
 λ = constante de desintegração;

F (filho) = quantidade de átomos do nuclídeo radiogênico;

P (pai) = quantidade de átomos persistentes do nuclídeo radioativo.

MÉTODOS RADIOMÉTRICOS DE DATAÇÃO

Os métodos que têm sido utilizados para datação de minerais diagenéticos em arenitos-reservatório de hidrocarbonetos são:

⁸⁷Rb-⁸⁷Sr

O método ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr é baseado no decaimento radioativo do isótopo ⁸⁷Rb dando origem ao isótopo ⁸⁷Sr ($t_{1/2} = 48,8 \text{ Ga}$) por decaimento beta. Inicialmente foi aplicado em amostras de rochas ígneas e metamórficas e também em amostras de basaltos lunares e meteoritos, fornecendo idades de cristalização e de metamorfismo. Em rochas sedimentares, tem-se obtido resultados coerentes em termos de definição de idades relacionadas à época da sedimentação e de eventos termodinâmicos ocorridos durante a evolução diagenética da rocha (Kelly *et al.*, 2001; Hamilton, 2003). O rubídio (Rb) não forma minerais próprios, mas ocorre em quantidades detectáveis nos minerais que contêm K, tais como micas, feldspatos potássicos (K-feldspato) e argilominerais. O Rb pode muitas vezes substituir o K nesses minerais, pois o seu raio iônico é de 1,48Å, bastante semelhante ao do K (1,33 Å). Já o Sr tem um raio iônico de 1,13Å que, embora levemente superior ao do Ca (0,99 Å), pode substituí-lo em muitos

minerais, tais como no plagioclásio, na apatita e em carbonatos de cálcio (por exemplo, na aragonita).

As concentrações de ⁸⁷Sr e ⁸⁷Rb (radioativos) são sempre medidas com referência ao isótopo estável ⁸⁶Sr obtendo-se então as razões ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr e ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.

Para aplicar o método de datação ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr é necessário que se conheça o teor de Rb inicial da amostra de rocha ou mineral. Esse teor pode ser obtido através da análise do material com a técnica de fluorescência de raios X empregando-se a fórmula:

$$^{87}\text{Rb} = \text{Rb}_{\text{total}} \times 0,278346; \text{ onde } 0,278346 \text{ é a fração do Rb que apresenta o isótopo radioativo.}$$

Dos dois isótopos de Rb (⁸⁷Rb e ⁸⁵Rb), só o de massa 87 é radioativo, transformando-se em ⁸⁷Sr segundo a equação abaixo e com uma constante de desintegração da ordem de $1,48 \times 10^{-11}$ anos:

$$^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Sr}^* + \beta^- + \nu + Q_{\beta}^-; \text{ onde:}$$

ν é o antineutrino;

β^- é a partícula beta;

Q_{β}^- é a energia total do processo.

O ⁸⁶Sr não é radioativo e nem radiogênico, assim a sua determinação é obtida por:

$$^{86}\text{Sr} = \text{Sr}_{\text{total}} \times 0,0986$$

A quantidade de ⁸⁷Sr depende do teor do ⁸⁷Rb na amostra, conforme anteriormente explicado. Neste caso, a amostra é preparada em colunas de troca catiônica onde o Sr é separado. Este então é analisado em um espectrômetro de massa que permite a obtenção da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr necessária para o cálculo da idade convencional.

Como todos os métodos radiométricos, o ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr tem por base a equação geral do tempo, adaptada para o método:

$$t = 1/\lambda \cdot \ln(1 + [(^{87}\text{Sr})_{\text{hoje}} - (^{87}\text{Sr})_{\text{inicial}}] + ^{87}\text{Rb})$$

Observa-se que, quando os minerais são formados a altas temperaturas, como no caso da cristalização de um magma, o ^{87}Sr radiogênico possui considerável mobilidade e migra entre as fases minerais enquanto a temperatura for superior a $300/350^\circ\text{C}$. Como resultado, ocorre um fenômeno chamado de “homogeneização isotópica do Sr”, o qual é interrompido pelo resfriamento da rocha considerada. Assim, a idade ^{87}Rb - ^{87}Sr estará relacionada a este processo de fechamento do sistema obtido no evento de cristalização da rocha.

Outra particularidade que deve ser levada em consideração reside no fato de que em qualquer processo de cristalização, existem quantidades de Sr inicial, que conferem àquele sistema uma proporção isotópica ou razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Assim, para rochas cuja razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for conhecida ou

convencionada, análises individuais fornecem a idade da amostra, porém, se o conhecimento das condições de geração do magma não for preciso, não podem ser arbitradas razões isotópicas iniciais, e a idade resultará da plotagem de diversos valores analíticos em uma linha de melhor ajuste chamada de isócrona gerando um diagrama isocrônico (Fig. 3), que possui no eixo X as razões $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ e no eixo Y as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras consideradas. A idade do conjunto de amostras é obtida pela equação:

$$t = \text{tg } \alpha; \text{ onde } \alpha = \text{ângulo que a isócrona forma com a horizontal};$$

A isócrona permite ainda, determinar a razão inicial $^{87}\text{Sr}/\text{Sr}^{86}$ do conjunto de amostras.

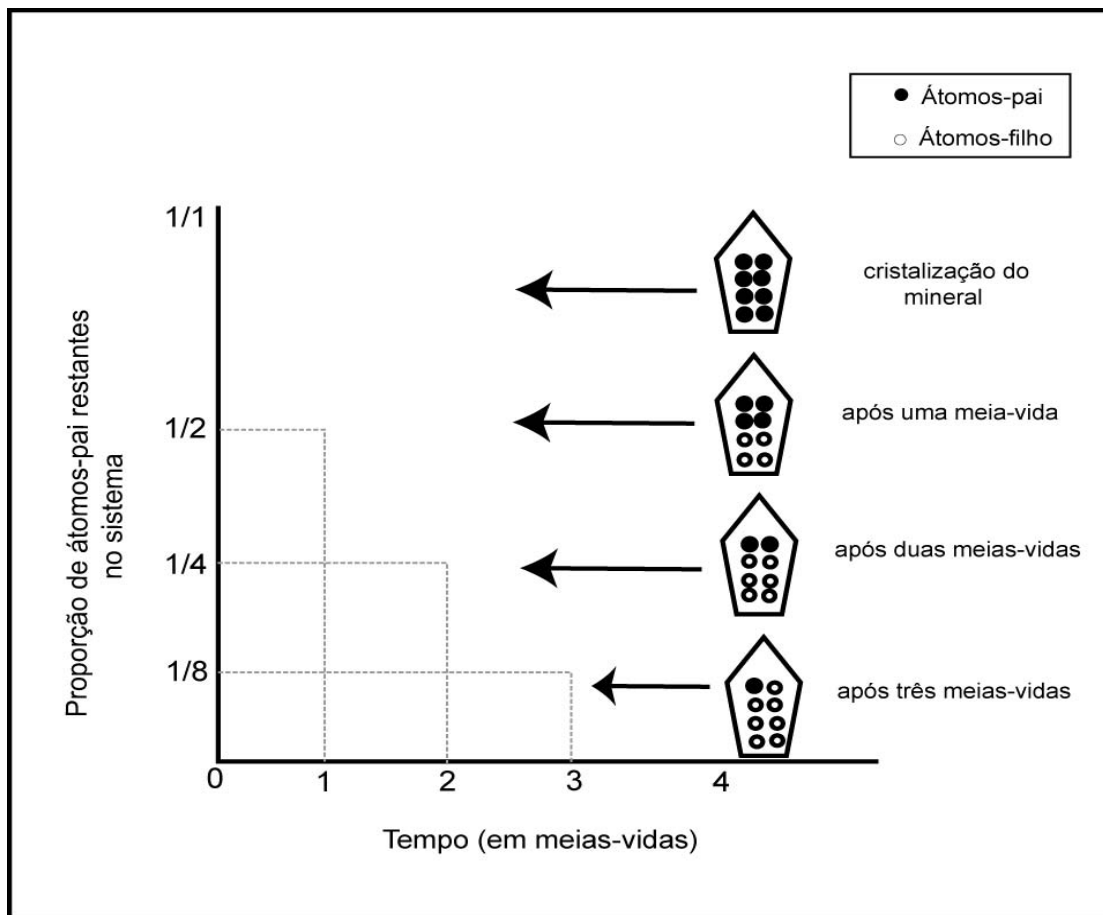


Figura 2 - Decaimento radioativo dos átomos de um isótopo instável em um cristal hipotético. Após uma meia-vida, metade dos átomos-pai decaem produzindo átomos-filho. Após duas meias-vidas, metade dos átomos-pai restantes decaem novamente e assim por diante (modif. de Prothero, 1997).

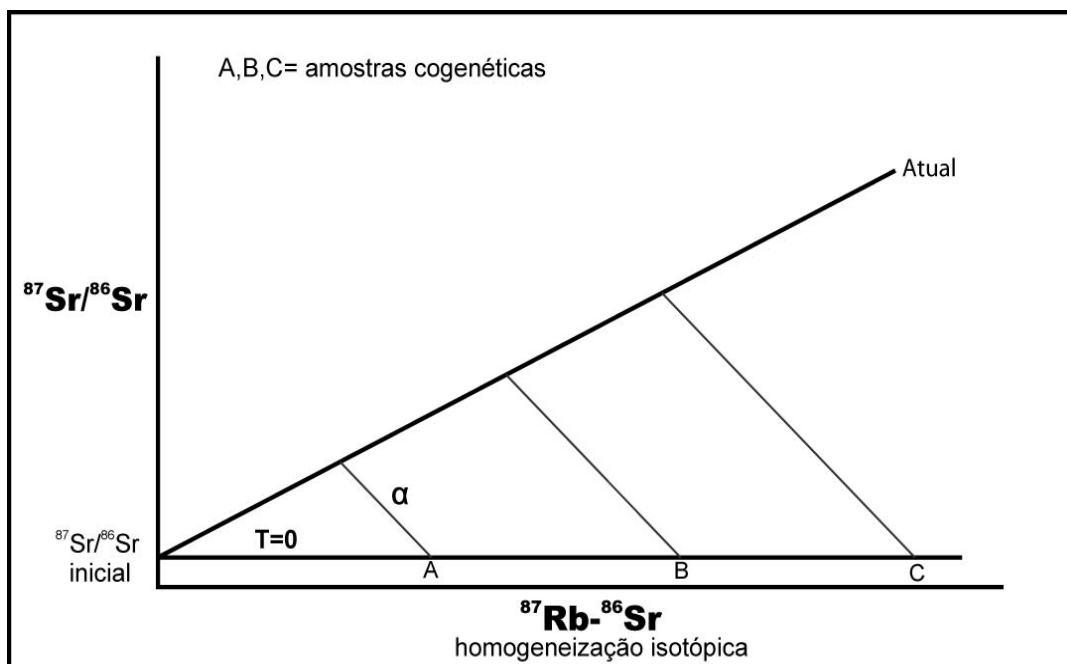


Figura 3 - Diagrama isocrônico ^{87}Rb - ^{87}Sr . Explicação no texto (modif. de Faure, 1986).

^{40}K - ^{40}Ar

O método utiliza o processo de desintegração do ^{40}K ($m_v = 1,25 \text{ Ga}$) para o ^{40}Ar embora somente 11,2% dos átomos de ^{40}K desintegram-se para ^{40}Ar , enquanto que os 88,8% restantes desintegram-se para ^{40}Ca . Rotineiramente usado para a datação de minerais ricos em K, especialmente micas e feldspatos em rochas ígneas e metamórficas. Em rochas sedimentares é principalmente aplicado na fração fina ($FF < 2 \mu\text{m}$), onde predominam argilominerais e os resultados obtidos têm sido associados com a idade de um evento termodinâmico atuante durante a diagênese da rocha (Thomaz-Filho & Bonhomme, 1979).

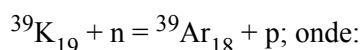
A análise inicia-se através da determinação da concentração de ^{40}K total da amostra de rocha, em geral, pela técnica de fotometria de chama. Como o ^{40}Ar é um gás nobre, não forma ligações ficando “solto” no interior do retículo cristalino dos minerais. Para a análise do ^{40}Ar , torna-se necessária a fusão de uma alíquota da amostra, pois esta permitirá que o gás seja liberado. O ^{40}Ar liberado neste processo é recolhido, purificado e analisado isotopicamente por um espectrômetro de gases. Os

valores obtidos para o ^{40}Ar radiogênico (em $\text{cm}^3 \text{Ar}_{(\text{STP})}/\text{g}$ amostra ou mol/g) são aplicados na equação do tempo ($t = 1/\lambda_{\text{total}} \ln (\lambda_{\text{total}} / \lambda_{\text{EC}} \cdot ^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K} + 1)$) e obtém-se então a idade radiométrica ^{40}K - ^{40}Ar da amostra de rocha.

^{40}Ar - ^{39}Ar

A metodologia ^{40}Ar - ^{39}Ar , em princípio, é semelhante a do ^{40}K - ^{40}Ar convencional e pode ser considerada como uma evolução deste. O sistema ^{40}Ar - ^{39}Ar permite contornar alguns efeitos de ordem analítica que afetam o método convencional ^{40}K - ^{40}Ar e assim caracteriza-se pela grande redução do erro analítico. Isto porque como não há necessidade de se obter a determinação direta do teor de K da amostra em estudo, conseqüentemente diminui-se esta possibilidade de erro. Outro ponto importante é que, ao contrário do método ^{40}K - ^{40}Ar , onde a determinação do K e do Ar é efetuada em frações distintas da mesma amostra, no método ^{40}Ar - ^{39}Ar esse problema desaparece. Utiliza-se uma única fração da amostra em todas as etapas da análise.

Além disso, depois do tratamento a que o mineral é submetido, só se medem as razões isotópicas do Ar, eliminando desse modo os possíveis erros nas determinações das concentrações individuais do Ar e do K. As determinações do ^{40}Ar - ^{39}Ar são efetuadas dosando-se o ^{40}Ar (radiogênico) resultante da desintegração do ^{40}K e o ^{39}Ar ($mv = 269$ a). O ^{39}Ar é produzido artificialmente na amostra a partir do ^{39}K por irradiação com nêutrons num reator nuclear. O ^{39}Ar representa indiretamente o teor de K da amostra. A reação nuclear resultante pode ser expressa conforme a equação abaixo:



n = nêutrons;

p = prótons.

Após a fase de irradiação, a amostra fica radioativa e há necessidade de um período (entre 30 e 60 dias) para que haja perda desta atividade e o material possa ser manuseado. Então, o Ar é extraído da amostra como no método convencional ^{40}K - ^{40}Ar e é analisado por um espectrômetro de gases. A extração do Ar da amostra pode ser obtida a partir da técnica de fusão total ou da fusão por etapas (*step heating*).

A técnica de fusão total é semelhante a do ^{40}K - ^{40}Ar convencional, mudando apenas as razões isotópicas medidas ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, $^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). A amostra é fundida em temperaturas entre 1200 e 1300⁰ C ocorrendo à liberação total dos gases. Estes gases são recolhidos e purificados, ou seja, deve-se ter somente o Ar que será analisado no espectrômetro. A interpretação do seu resultado segue os mesmos critérios apresentados para o ^{40}K - ^{40}Ar .

No entanto, a técnica mais usualmente empregada é a de fusão por etapas (*step heating*) que consiste em vários estágios de extração do Ar através do contínuo aumento de temperatura. O Ar liberado em cada etapa é recolhido, purificado e analisado. Se o sistema químico permaneceu fechado, como seria o esperado, todas as idades obtidas nas diferentes temperaturas deverão ser as mesmas, ou seja, um espectro de idades deve ser

contínuo e constante (Fig. 4), mas se tiver ocorrido difusão de Ar, natural ou provocado por algum evento tectono-térmico, o resultado final será um espectro irregular de idades.

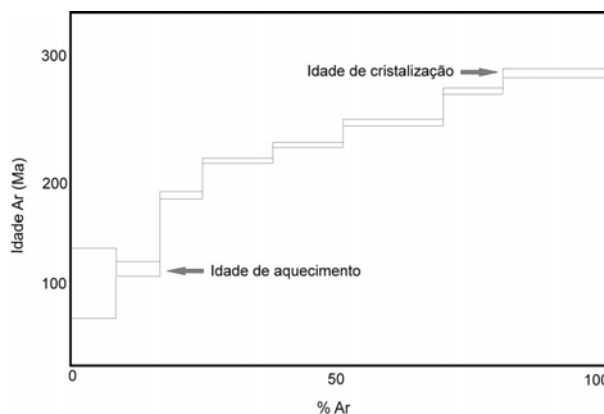


Figura 4 - Espectro simplificado de idades ^{40}Ar - ^{39}Ar pelo método *step heating* (modif. de Hamilton, 2003).

TÉCNICAS ANALÍTICAS COMPLEMENTARES

Inicialmente, é muito importante a identificação e caracterização do mineral diagenético utilizado na datação. Além da petrografia ótica convencional, outras técnicas analíticas podem ser usadas com a finalidade de melhorar o entendimento da diagênese (processos e componentes mineralógicos) em rochas sedimentares siliciclásticas e conseqüentemente a seleção do mineral a ser datado. Entre as técnicas mais utilizadas está a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permite a observação das morfologias, texturas e relações entre os componentes minerais. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode ser utilizado acoplado a um EDS (detector de energia dispersiva), permitindo obter-se conjuntamente uma análise química semi-quantitativa do mineral em análise.

Outra técnica amplamente utilizada é a difratometria de raios -X (DRX) para a identificação da fração mais fina das rochas, ou seja, a fração FF < 2 μm (fração argila). Nesta fração concentram-se os argilominerais e a identificação é obtida com base na estrutura cristalina e na composição química destes minerais. O principal parâmetro utilizado para

diferenciar os grupos dos argilominerais é o espaçamento de seus planos estruturais, que resulta em reflexões basais distintas (Brown & Brindley, 1980; Alves, 1987). O espaçamento desses planos varia de acordo com o grupo de argilominerais, por exemplo, para o grupo da illita é em torno de 10 Å.

Para complementar o estudo, pode-se ainda submeter à amostra a análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), de microsonda eletrônica e de catodoluminescência. Os resultados obtidos com a aplicação conjunta destas técnicas analíticas permitem a seleção e caracterização do mineral diagenético mais adequado para a datação radiométrica.

MINERAIS DIAGENÉTICOS UTILIZADOS PARA DATAÇÃO RADIOMÉTRICA

Os minerais diagenéticos passíveis para datação radiométrica que têm oferecido melhores resultados são: a illita, a glauconita e o K-feldspato.

K-feldspato

O K-feldspato diagenético é uma feição comum em rochas sedimentares e amplamente documentada na literatura (Stablein & Dapples, 1977; Waugh, 1978; Ali & Turner, 1982; Milliken, 1989; Morad *et al.*, 1989; De Ros *et al.*, 1994; Hagen *et al.*, 2001; Lee & Parsons, 2003; Maraschin *et al.*, 2004; Sandler *et al.*, 2004), apresentando excelente potencial para datação absoluta pelos métodos ^{40}K - ^{40}Ar e ^{40}Ar - ^{39}Ar (Girard *et al.*, 1988, 1991; Hagen *et al.*, 2001; Sherlock *et al.*, 2005).

De especial interesse são os crescimentos diagenéticos (*overgrowths*) que recobrem grãos de K-feldspato detrítico (microclínio e ortoclásio) (Figs. 5A e B). Quando esses *overgrowths* se formam, logo após a deposição da rocha, em condições de eodiagênese (Fig. 5A), assume-se que as suas idades absolutas podem ser consideradas como muito próximas do evento deposicional (Girard *et al.*, 1988). Neste caso, constituem-se em uma forma indireta de datação de arenitos afossilíferos. A possibilidade em se obter idades de precipitação de *overgrowths* de K-feldspato iniciou-se com a aplicação do método ^{40}K - ^{40}Ar (Girard *et*

al., 1988, 1989), sendo aperfeiçoada através do método ^{40}Ar - ^{39}Ar (Walgenwitz *et al.*, 1990; Girard & Onstott, 1991; Warnock & van de Kamp, 1999; Hagen *et al.*, 2001; Sherlock *et al.*, 2005; Mark *et al.*, 2005, 2006).

Crescimentos diagenéticos de K-feldspato geralmente mostram orientação ótica diferente dos grãos detríticos (epitaxiais) e são mais estáveis e resistentes aos processos diagenéticos posteriores do que os feldspatos detríticos. A dissolução afeta mais intensamente os grãos detríticos do que os crescimentos, situação interessante para a datação absoluta. Para a diagênese do K-feldspato é necessário que os poros tenham águas alcalinas e ricas em K^+ , Al^{+3} e Si^{+4} . Esses íons são derivados a partir da dissolução de grãos instáveis, como feldspatos, fragmentos de rochas vulcânicas (De Ros *et al.*, 1994) e de rochas granito-gnáissicas (Maraschin *et al.*, 2004).

Illita

As illitas diagenéticas (Fig. 5C) que ocorrem comumente nas frações finas ($\text{FF} < 2\mu\text{m}$) das rochas siliciclásticas são apropriadas para datação baseada nos métodos ^{40}K - ^{40}Ar e ^{87}Rb - ^{87}Sr . Além disso, as frações mais finas da illita muitas vezes ocorrem como uma das últimas, senão a última fase mineral a ser formada antes do início do preenchimento dos reservatórios por hidrocarbonetos (Lee *et al.*, 1985, 1989). Dessa forma, a diagênese deste mineral cessa quando ocorre saturação dos poros da rocha por hidrocarbonetos ou outros fluidos e assim a determinação da idade da última fase de illita formada (ou seja, cristais na fração mais fina, geralmente $< 0,1\mu\text{m}$), informa sobre o *timing* do preenchimento do reservatório. As idades da illita podem também indicar os regimes de fluxo de fluidos durante a evolução das bacias (Robinson *et al.*, 1993; Zwingmann *et al.*, 1998, 1999). Para que ocorra a autigênese da illita é necessário que a água dos poros tenha uma composição alcalina à neutra e disponibilidade de íons K^+ , Si^{+4} e Al^{+3} . A presença da illita pode estar associada com evaporitos ou com um intenso processo de dissolução dos K-feldspatos. Franjas de illita reduzem a permeabilidade, pois bloqueiam as gargantas dos poros.

Um grande número de publicações (Thomas,

1986; Liewig *et al.*, 1987; Ehrenberg & Nadeau, 1989; Burley & Flisch, 1989; Hamilton *et al.*, 1989; Mizusaki *et al.*, 1990; Barnes *et al.*, 1992; Clauer *et al.*, 1992; Mossman *et al.*, 1992; Hogg *et al.*, 1993; Ziegler *et al.*, 1994; Darby *et al.*, 1997; Zhao *et al.*, 1997; Liewing & Clauer, 2000) apresentam datações de ilitas diagenéticas pelo método ^{40}K - ^{40}Ar em arenitos sendo os resultados obtidos considerados de excelente qualidade.

A tentativa de aplicação do método ^{40}Ar - ^{39}Ar em frações de ilita ainda encontra-se em desenvolvimento (Emery & Robinson, 1993; Thomas *et al.*, 1993; Onstott *et al.*, 1997; Dong *et al.*, 2000). A dificuldade decorre do *recoil*, que é a perda de Ar pela estrutura do mineral durante o processo de irradiação verificada quando o mineral está em pequenas dimensões (Hamilton, 2003).

Glauconita

A glauconita, mesmo utilizada com menor frequência em comparação com a ilita e o crescimento diagenético de K-feldspato, é um mineral potencial para datação de eventos deposicionais e taxas de sedimentação. O processo de formação da glauconita é conhecido como glauconitização (Porrenga, 1967; Odin & Matter, 1981; Odin & Fullagar, 1988), um fenômeno de halmirólise que se desenvolve em resposta à difusão química dos elementos dissolvidos na água do mar e que são adicionados diretamente nas águas dos poros do substrato oceânico a um ΔE_h relativamente baixo. A glauconitização ocorre sempre em microambiente semi-confinado (Odin & Matter, 1981), como, por exemplo, no preenchimento de carapaças de microfósseis silicosos ou carbonáticos. As glauconitas se formam, portanto, sempre na interface água do mar-substrato, em ambiente marinho raso, em profundidades entre 50 a 500 m, em uma ampla faixa geográfica que abrange desde a latitude 50° S, toda a faixa tropical, até a latitude 65° N (Triplehorn, 1966; Odin & Matter, 1981; Odin, 1988; Amorosi, 1995).

O que tem causado certa confusão na literatura é o emprego não diferenciado dos termos

glauconia e glauconita (Amorosi, 1997). Segundo Odin (1988) e Odin & Fullagar (1988), deve-se fazer uma distinção apropriada entre a glauconia e o mineral denominado glauconita. O primeiro termo refere-se à descrição macroscópica de uma fácies petrográfica onde os minerais glauconíticos são abundantes. A forma mais comum de sua ocorrência são *pellets* verdes, elipsoidais, de tamanho areia (Odin, 1982, 1985) (Fig. 5D) e cuja composição mineralógica abrange desde esmectitas pobres em K (esmectitas glauconíticas) a micas ricas em K (micas glauconíticas). Os minerais glauconíticos têm fórmula estrutural $(\text{K,Na,Ca})_{1.2-2.0}(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{Si}_{7-7.6}\text{Al}_{1-0.4}\text{O}_{20})(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ e apresentam altos teores de Fe trivalente (Fe^{+3}).

Já a glauconita é um componente mineralógico específico da fase autigênica formadora dos grãos esverdeados, cuja composição é de uma mica glauconítica do tipo 2:1, rica em K com alta razão $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ (Odin & Morton, 1988). Em suma, a diferenciação mineralógica entre as fases inicial e final de glauconitização é ocasionada pelo teor mais elevado de K. Estes grãos são registrados desde o Proterozóico (Guimarães *et al.*, 2000) até o Recente (Dillenburg *et al.*, 2000).

Com elevado teor de K, alta razão Rb/Sr e formação *in situ*, as glauconitas podem ser utilizadas para aplicação dos métodos radiométricos de datação ^{87}Rb - ^{87}Sr , ^{40}K - ^{40}Ar e ^{40}Ar - ^{39}Ar .

Entretanto, as idades radiométricas obtidas de glauconitas têm sido muitas vezes questionadas, em parte devido a problemas atribuídos ao entendimento do processo de glauconitização (Odin & Dodson, 1982; Clauer *et al.*, 1992). Glauconitas imaturas e pobres em K não são bons geocronômetros, porém glauconitas evoluídas ricas em K (> 6 % em peso de K_2O), têm uma precisão muito boa na datação de sedimentos (Odin & Matter, 1981; Odin & Dodson, 1982; Amorosi & Centineo, 1997; Kelly *et al.*, 2001). Embora a datação ^{40}K - ^{40}Ar em glauconita algumas vezes forneça idades mais jovens do que a idade estratigráfica esperada (até 15% ou mais), o cuidado com a escolha do material a ser datado diminui o erro das idades aparentes.

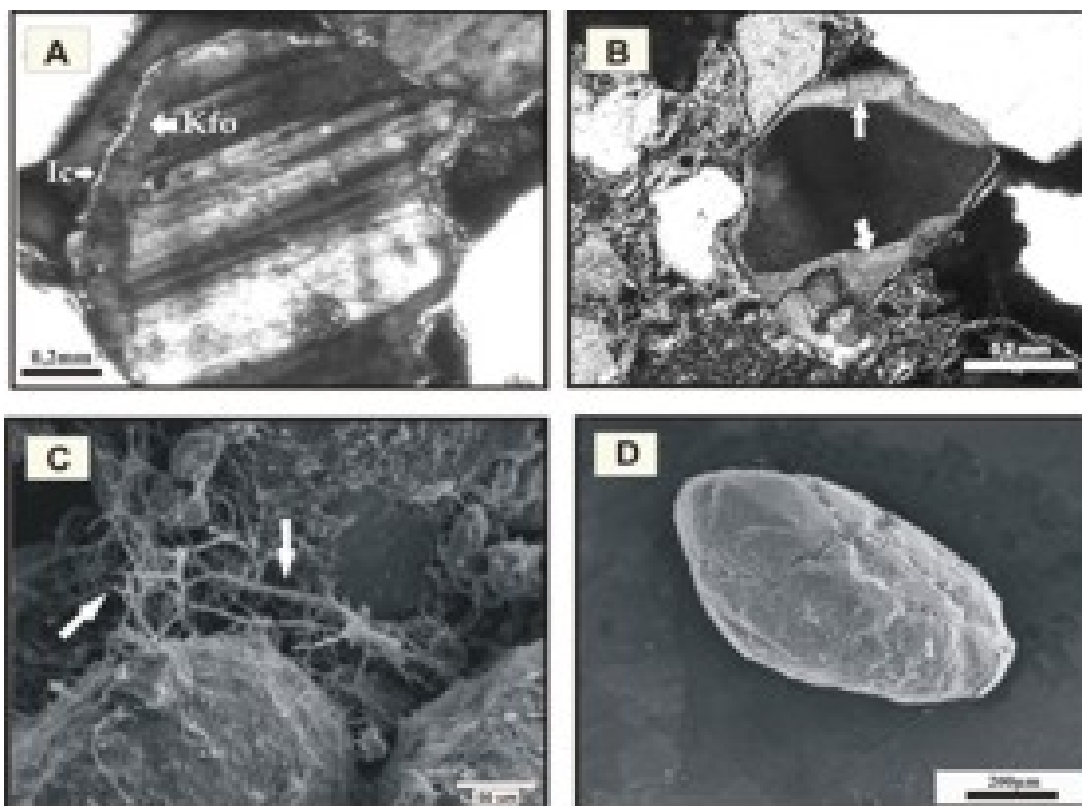


Figura 5 - Fotomicrografias óticas em luz polarizada mostrando os principais minerais diagenéticos datáveis. (A) Crescimento diagenético (*overgrowth*) recobrimdo grão de microclínio (Kfov). Notar as cutículas de argilominerais mecanicamente infiltrados (Ic) ao redor do *overgrowth*. (B) Crescimento diagenético (*overgrowth*) recobrimdo grão de ortoclásio (setas). (C) Imagem de MEV mostrando a morfologia fibrosa típica de illita diagenética (setas). (D) Imagem de MEV mostrando *pellet* elipsoidal de glauconita evoluída (média de 7% de K₂O).

EXEMPLOS

Crescimentos diagenéticos de K-feldspato (*overgrowths*)

Somente a partir do trabalho de Girard *et al.* (1988) verificou-se ser possível a aplicação de métodos de datação radiométrica em crescimentos diagenéticos de K-feldspato. Neste trabalho, os autores propõem uma técnica de separação física para os *overgrowths*. Após a efetiva separação, os crescimentos diagenéticos foram concentrados e datados pelo método ⁴⁰K-⁴⁰Ar. Foram analisados arcóseos de granulometria média e grossa do Cretáceo da Bacia de Angola (oeste da África), caracterizados pela abundância de *overgrowths* precoces de K-feldspato. A idade obtida de 98 ± 16 Ma foi interpretada como indicação direta da idade deposicional desses arenitos, refletindo à época de

abertura do Oceano Atlântico (Cretáceo inferior).

Girard & Onstott (1991) dando prosseguimento a pesquisas sobre datação de K-feldspatos, testaram a viabilidade da aplicação do método ⁴⁰Ar-³⁹Ar. As análises foram efetuadas através da técnica de *step heating* e nas mesmas amostras utilizadas por Girard *et al.* (1988). As idades obtidas variaram entre 90 ± 7 e 138,1 ± 1,5 Ma. Esse trabalho resgatou a aplicação da técnica de laser de argônio em K-feldspatos diagenéticos, inicialmente proposta por Hearn & Sutter (1985), e também propiciou o desenvolvimento de trabalhos futuros (Warnock & van de Kamp, 1999; Hagen *et al.*, 2001; Sherlock *et al.*, 2005; Mark *et al.*, 2005, 2006). Hagen *et al.* (2001) avança mais no método ⁴⁰Ar-³⁹Ar utilizando uma sonda de laser ultravioleta em grãos detríticos e *overgrowths* de K-feldspato separados de arenitos permio-triássicos do Vale do Rift Kilombero, na Tanzânia. As idades médias

obtidas foram de 423 ± 14 Ma para os K-feldspatos detríticos e 138 ± 5 Ma para os K-feldspatos diagenéticos. O primeiro valor foi interpretado como refletindo eventos termo-tectônicos que afetaram a área-fonte da bacia e, o segundo, a idade diagenética de precipitação dos *overgrowths* nesses arenitos.

Outra forma de ocorrência do K-feldspato diagenético e passível de datação foi verificada por Sandler *et al.* (2004). Os autores dataram cristais discretos intergranulares de K-feldspato diagenético (e não *overgrowths* recobrimdo grãos detríticos) que ocorrem não apenas em arenitos, mas também em calcários marinhos, margas e folhelhos do Albiano/Turoniano de Israel. O estudo também destaca que a datação de K-feldspatos diagenéticos precipitados em condições de temperatura próximas a superfície ($< 50^{\circ}$ C), condição essa ainda não registrada na literatura. As idades ^{40}K - ^{40}Ar de 93 ± 2 e 123 ± 2 Ma e ^{40}Ar - ^{39}Ar de 97 ± 2 Ma foram interpretadas como relacionadas à precipitação dos K-feldspatos diagenéticos nas litologias, refletindo idades deposicionais para essas rochas.

Com relação à datação de K-feldspatos diagenéticos formados em temperaturas superficiais, um novo exemplo é apresentado por Maraschin *et al.* (submetido). Estes autores aplicaram o método ^{40}Ar - ^{39}Ar em *overgrowths* de K-feldspato precipitados em temperaturas calculadas como sendo da ordem de 30° C, na eodiagênese (Maraschin *et al.*, 2004). A Formação Açú constitui-se em um dos principais reservatórios *onshore* produtores de hidrocarbonetos do Brasil e até então não possuía uma idade estratigráfica precisa. O processo diagenético mais significativo nesses arenitos é a diagênese extremamente precoce do K-feldspato na forma de *overgrowths* opticamente descontínuos, mas fisicamente contínuos ao redor de grãos detríticos de ortoclásio e microclínio. Na literatura (Girard *et al.*, 1988, 1989), conforme vem sendo proposto, observa-se ser fundamental a separação física entre o núcleo e o crescimento quando se pretende aplicar alguma técnica de datação. Entretanto, no caso dos arenitos da Formação Açú, a separação física dos crescimentos não foi possível, devido à ausência de impurezas (óxidos ou argilominerais) entre estes e os grãos detríticos. Sendo assim, optou-se pelo método ^{40}Ar - ^{39}Ar de fusão por etapas (*step heating*), indicando idade

média de 120 Ma para os crescimentos. Esse valor é compatível com o intervalo de tempo sugerido para a deposição da Formação Açú (Albo-Cenomaniano, segundo Araripe & Feijó, 1994). A idade média de $377,5 \pm 5$ Ma para os grãos detríticos foi interpretada como a idade de um evento de soerguimento regional que afetou o embasamento, ao sul da bacia (Vasconcelos, comunicação pessoal).

Mark *et al.* (2006) obtiveram excelentes resultados na utilização do método ^{40}Ar - ^{39}Ar , que permitiram diferenciar episódios de migração e acumulação de hidrocarbonetos. Isto foi obtido pela caracterização das inclusões fluidas nos crescimentos de K-feldspato, nos reservatórios do campo de gás Victory, Bacia Faeroe-Shetland, noroeste das Ilhas Shetland. Os *overgrowths* exibem três padrões de zonação de inclusões. Essas zonações foram datadas individualmente indicando as seguintes idades: zona 1 (no contato grãos-crescimentos) com idade média de $83,1 \pm 6,2$ Ma; zona 2 (porção média dos crescimentos) com idade média de $74,6 \pm 3,1$ Ma e zona 3 (borda dos crescimentos) com idade média de $53,4 \pm 7,6$ Ma. As idades sugerem que a diagênese do K-feldspato iniciou-se em 83 Ma, cessando aproximadamente a 53 Ma. A integração com dados de temperatura, obtidas pela análise das inclusões fluidas, permitiu estimar que a precipitação dos crescimentos ocorreu a partir de fluidos aquosos com temperatura em torno de 125° C. O preenchimento do reservatório se deu por volta de 83 Ma, concomitante com a diagênese do K-feldspato. Um soerguimento tectônico por volta de 76 Ma afetou a estruturação do reservatório permitindo que os hidrocarbonetos migrassem para outra região.

Ilita

Desde meados dos anos 1980 que a datação de ilitas diagenéticas tem sido aplicada nos estudos de evolução diagenética de arenitos-reservatório (Lee *et al.*, 1985, 1989; Burley & Flisch, 1989; Ehrenberg & Nadeau, 1989; Hamilton *et al.*, 1989).

As ilitas que ocorrem nos poros dos arenitos eólicos da Formação Rotliegende do Mar do Norte foram datadas por Lee *et al.* (1985, 1989). Os autores obtiveram idades ^{40}K - ^{40}Ar entre 100 e 175 Ma, que foram relacionadas com as duas principais

fases de atividades tectônicas reconhecidas na área, ocorridas no Jurássico e no Cretáceo superior-Terciário inferior. Os valores da temperatura e da composição do fluido formador das ilitas, aliados aos resultados das idades, permitiram um melhor entendimento dos processos evolutivos auxiliando na melhor exploração do reservatório.

No Brasil, o trabalho pioneiro de datação de ilitas diagenéticas foi realizado por Mizusaki *et al.* (1990). Neste estudo, as ilitas diagenéticas foram mecanicamente separadas de amostras dos arenitos-reservatório de idade carbonífera da Formação Monte Alegre (Bacia do Solimões) e datadas pelo método ^{40}K - ^{40}Ar . As idades médias obtidas para as ilitas diagenéticas na fração inferior a $0,5\ \mu\text{m}$ situam-se em torno de 200 Ma. Este valor, assumindo-se os critérios de Lee *et al.* (1985), indica o período no qual o processo diagenético de formação das ilitas foi interrompido, provavelmente pelo preenchimento destes reservatórios por hidrocarbonetos. A idade de 200 Ma na Bacia do Solimões está relacionada com o magmatismo básico triássico, considerando-se que este evento provavelmente exerceu uma forte influência nos processos mesogenéticos dos arenitos-reservatório, principalmente na diagênese da ilita, bem como na migração dos hidrocarbonetos. Estes resultados foram discutidos posteriormente por Elias *et al.* (2007), bem como a idade de 150 Ma, associada à ruptura tectônica da rocha selante, a qual manteve o reservatório parcialmente isolado no Juro-Cretáceo.

Barnes *et al.* (1992) aplicaram o método ^{40}K - ^{40}Ar em ilitas diagenéticas presentes no arenito St. Peter (Ordoviciano da Bacia de Michigan, Estados Unidos). Os autores buscavam a obtenção de idades referentes ao processo de ilitização associado com a migração de hidrocarbonetos para o reservatório. A idade média obtida foi de 346 ± 11 Ma, indicando um episódio regional de ilitização durante o Devoniano superior e o Mississipiano. Combinadas com reconstruções da história de soterramento e dados de inclusões fluidas, essas idades mostram que a ilita foi formada em profundidades de aproximadamente 3 Km, com temperatura em torno de 150°C .

A proposta de Uysal *et al.* (2001) foi à aplicação dos métodos ^{40}K - ^{40}Ar e ^{87}Rb - ^{87}Sr em ilitas e em interestratificados ilita-esmectita (I/S)

diagenéticas que ocorrem nas camadas arenosas associadas com o carvão da Bacia Bowen, (Permiano do norte da Austrália). Os resultados das datações indicaram dois principais eventos térmicos na bacia em 205-215 Ma e 140-155 Ma. O evento térmico mais antigo (205-215 Ma) é posterior ao máximo soterramento que a bacia atingiu durante o Triássico médio. A outra fase térmica mais jovem obtida (140-155 Ma) foi associada com processos ígneos e de rifteamento que atingiram a área.

As idades ^{40}K - ^{40}Ar obtidas por Sant'Anna *et al.* (2006) em amostras provenientes das formações Rio Bonito (Permiano da Bacia do Paraná, sul do Brasil) e San Miguel (leste do Paraguai) indicam que as ilitas diagenéticas foram provavelmente formadas entre 140 e 130 Ma, com contribuição do evento magmático Serra Geral, no Cretáceo inferior.

Glauconita

Smith *et al.* (1993, 1998), dataram grãos de uma população heterogênea de glauconitas através do método ^{40}Ar - ^{39}Ar . Apesar da perda de Ar durante a fase de irradiação, a idade ^{40}Ar - ^{39}Ar está de acordo com a idade ^{40}K - ^{40}Ar previamente estabelecida, ou seja, o método ^{40}Ar - ^{39}Ar ainda em testes de aperfeiçoamento apresentou bom resultado, mostrando que pode ser aplicado em minerais portadores de K como a glauconita, mas cuja estrutura é relativamente aberta.

Kelly *et al.* (2001) aplicaram o método radiométrico ^{87}Rb - ^{87}Sr nas glauconitas dos arenitos da Bacia Torquay (sudeste australiano), obtendo um resultado de 23 ± 3 Ma, coerente com a idade bioestratigráfica oligo-miocênica proposta para a bacia.

Duarte & Martinez (2002) aplicaram o método ^{40}K - ^{40}Ar nas glauconitas da Formação Sepultura (Baja Califórnia, México) e obtiveram uma idade de 60 ± 1 Ma, compatível com a idade bioestratigráfica do Paleoceno inferior a ela atribuída.

Rousset *et al.* (2004) dataram as glauconitas provenientes de siltitos e arenitos do sul da França pelos métodos ^{40}K - ^{40}Ar e ^{87}Rb - ^{87}Sr e constataram

que as idades obtidas pelos dois métodos são similares: $97,9 \pm 0,4$ e $97,9 \pm 1,9$ Ma, respectivamente. Esses resultados foram interpretados como idades (sin)deposicionais das glauconitas nas litologias.

Fiet *et al.* (2006) amostram horizontes glauconíticos da Bacia Vocontian (França) e os dataram pelo método ^{40}K - ^{40}Ar . As idades obtidas entre $123,3 \pm 1,7$ e $96,9 \pm 1,4$ Ma foram comparadas com estudos cicloestratigráficos na região, mostrando uma correlação linear bem definida entre as técnicas, permitindo detalhar com maior precisão o Cretáceo inferior da região.

CONCLUSÕES

Arenitos porosos são as principais rochas-reservatório de hidrocarbonetos em muitas bacias mundiais, o que torna fundamental a compreensão dos seus processos deposicionais e pós-deposicionais diagenéticos. Para um preciso estudo da diagênese de rochas-reservatório é necessário que se tenha um controle petrográfico detalhado, aliado com técnicas analíticas de suporte como a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, a difração de raios X, a microsonda eletrônica e a catodoluminescência. Nos últimos anos o emprego de análises de isótopos radiogênicos tem permitido auxiliar no esclarecimento da evolução diagenética das rochas sedimentares pela determinação de idades diagenéticas e/ou deposicionais. Arenitos comumente são constituídos por minerais diagenéticos portadores de K, destacando-se a illita, a glauconita e o K-feldspato, o que viabiliza a aplicação de métodos radiométricos de datação absoluta, especialmente ^{40}K - ^{40}Ar , ^{40}Ar - ^{39}Ar e ^{87}Rb - ^{87}Sr . Dessa forma, a Geocronologia deixou de ser aplicada exclusivamente em rochas ígneas e metamórficas e passou a ser amplamente utilizada como ferramenta de grande importância na interpretação da evolução das rochas sedimentares através da datação de minerais diagenéticos. Observa-se, no entanto, a necessidade de aprimoramento contínuo da aplicação das técnicas radiométricas devido às pequenas dimensões destas fases datáveis, bem como da interpretação de resultados obtidos.

Agradecimentos - Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - processo 140693/2004-1) e aos revisores pelas sugestões e correções que aprimoraram o trabalho.

REFERÊNCIAS

- Ali, A.D. & Turner, P. 1982. Authigenic K-feldspar in the Bromsgrove Sandstones Formation (Triassic) of central England. **Journal of Sedimentary Petrology**, **52**:187-197.
- Alves, D. B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no centro de pesquisas da PETROBRAS. **Boletim de Geociências da Petrobras**, **1**:157-174.
- Amorosi, A. 1995. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. **Journal of Sedimentary Research**, **B65(4)**:419-425.
- Amorosi, A. 1997. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. **Sedimentary Geology**, **109**:135-153.
- Amorosi, A. & Centineo, M.C. 1997. Glaucony from the Eocene of the Isle of Wight (southern UK). **Journal of the Geological Society of London**, 887-896.
- Araripe, P.T. & Feijó, F.J. 1994. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociências da Petrobras**, **8**:127-141.
- Banner, J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. **Earth-Science Reviews**, **65**:141-194.
- Barnes, D.A.; Girard, J.P. & Aronson, J.L. 1992. K-Ar dating of illite diagenesis in the middle Ordovician St. Peter Sandstone, central Michigan Basin, USA: implications for thermal history. In: Houseknecht, D.W. & Pittman, E.D. (eds.). **Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones**. SEPM Geology. p. 35-48 (SEPM Special Publication, n. 47).
- Blatt, H. 1992. **Sedimentary Petrology**. New York, W.H. Freeman & CO, 514p.
- Brown, G. & Brindley, G.M. 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Brown, G., Brindley, G.W. (eds.). **Cristal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. Mineralogical Society of London. p. 305-359 (Special Publication, n. 5).
- Burley, S.D. & Flisch, M. 1989. K-Ar geochronology and the timing of detrital I/S clay illitization and authigenic illite precipitation in the Piper and Tartan fields, outer Moray Firth, UK North Sea. **Clay Minerals**, **24**:285-315.
- Clauer, N.; Cocker, J.D. & Chaudhuri, S. 1992. Isotopic

- dating of diagenetic illites in reservoirs sandstones: influence of the investigator effect. In: Houseknecht, D.W & Pittman, E.D. (eds.). **Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones**. SEPM Geology. p. 35-48 (SEPM Special Publication, n. 47).
- Darby, D., Wilkinson, M.; Fallick, A.E. & Haszeldine, R.S. 1997. Illite dates record deep fluid movements in petroleum basins. **Petrology Geosciences**, **3**:133-140.
- De Ros, L.F.; Sgarbi, G.N.C. & Morad, S. 1994. Multiple authigenesis of K-feldspar in sandstones: evidence from the Cretaceous Areado Formation, São Francisco Basin, central Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, **A64**:778-787.
- Dickin, A.P. 2005. **Radiogenic Isotope Geology**. Cambridge, Cambridge University Press, 490p.
- Dillenburg, S.R.; Laybauer, L.; Mexias, A.S.; Dani, N.; Barbosa, E.G. & Lummertz, C.N. 2000. Significado estratigráfico de minerais glauconíticos da planície costeira do Rio Grande do Sul, região da Laguna de Tramandaí. **Revista Brasileira de Geociências**, **30(4)**:649-654.
- Dong, H.; Hall, C.M.; Peacor, D.R.; Halliday, A.N. & Pevear, D.R. 2000. Thermal ^{40}Ar - ^{39}Ar separation of diagenetic from detrital illitic clays in Gulf Coast shales. **Earth Planetary Science Letters**, **175**:309-325.
- Duarte, M.A.T. & Martinez, M.L. 2002. K-Ar dating and geological significance of clastic sediments of the Paleocene Sepultura Formation, Baja Califórnia, México. **Journal of South American Earth Sciences**, **15**: 725-730.
- Ehrenberg, S.N. & Nadeau, P.H. 1989. Formation of diagenetic illite in sandstones of the Garm Formation, Haltenbanken area, Mid-Norwegian continental shelf. **Clay Minerals**, **24**:233-253.
- Elias, A.D.; De Ros, L.F.; Mizusaki, A.M. & Kawashita, K. 2007. Isotopic evidence on the diagenetic evolution of coastal sabkha reservoirs from the Solimões Basin, northern Brazil. **Gondwana Research**, **11**:553-567.
- Emery, D. & Robinson, A. 1993. **Inorganic Geochemistry: Applications to Petroleum Geology**. Oxford, Blackwell, 254p.
- Faure, G. 1986. **Principles of Isotope Geology**. New York, John Wiley & Sons, 589 p.
- Fiet, N.; Quidelleur, X.; Parize, O.; Bulot, L.G. & Gillot, P.Y. 2006. Lower Cretaceous stage durations combining radiometric data and orbital chronology: towards a more stable relative time scale? **Earth and Planetary Science Letters**, **246**:407-417.
- Girard, J.P. & Onstott, T.C. 1991. Application of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser-probe and step-heating techniques to the dating of diagenetic K-feldspar overgrowths. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **55**:3777-3793.
- Girard, J.P.; Aronson, J.L. & Savin, S.M. 1988. Separation, K/Ar dating, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio measurements of diagenetic K-feldspar overgrowths: an example from the Lower Cretaceous arkoses of the Angola margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **52**:2207-2214.
- Girard, J.P.; Savin, S.M. & Aronson, J.L. 1989. Diagenesis of the Lower Cretaceous arkoses of the Angola margin: petrologic, K-Ar dating and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ evidence. **Journal of Sedimentary Petrology**, **59**:519-538.
- Gopalan, K. 2008. Conjunctive K-Ca and Rb-Sr dating of glauconies. **Chemical Geology**, **247**:119-123.
- Guimarães, E. M.; Velde, B.; Hiller, S. & Nicot, E. 2000. Diagenetic/Anchimetamorphic changes on the Proterozoic glauconite and glaucony from the Paranoá Group mid-western Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, **30(3)**:363-366.
- Hagen, E.; Kelley, S.P.; Dypvik, H.; Nilsen, O. & Kjolhamar, B. 2001. Direct dating of authigenic K-feldspar overgrowths from the Kilombero Rift of Tanzania. **Journal of Geological Society**, **158**:801-807.
- Hamilton, P.J. 2003. A review of radiometric dating techniques for clay mineral cements in sandstones. In: Worden, R.M. & Morad, S. & (eds.). **Clay Cements in Sandstones**. Oxford, UK, p. 253-287 (Int. Assoc. Sed. Special Publication, n. 34).
- Hamilton, P.J.; Kelly, S. & Fallick, A.E. 1989. K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs. **Clays Clay Minerals**, **24**:215-231.
- Hearn, P.P. & Sutter, J.F. 1985. Authigenic potassium feldspar in Cambrian carbonates: evidence of Alleghenian brine migration. **Science**, **228**:1529-1531.
- Hogg, A.J.C.; Hamilton, P.J. & MacIntyre, R.M. 1993. Mapping diagenetic fluid flow within a reservoir: K-Ar dating in the Alwyn area (UK North Sea). **Marine Petrology Geology**, **10**:279-294.
- Kelly, J.C.; Webb, J. & Maas, R. 2001. Isotopic constraints on the genesis and age of autochthonous glaucony in the Oligo-Miocene Torquay Group, south-eastern Australia. **Sedimentology**, **48**:325-338.
- Lee, M.R. & Parsons, I. 2003. Microtextures of authigenic Or-rich feldspar in the Upper Jurassic Humber Group, UK North Sea. **Sedimentology**, **50**:597-608.
- Lee, M.; Aronson, J.L. & Savin, S.M. 1985. K-Ar dating of Rotkiegendes Sandstone, Netherlands. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **68**:1381-1385.
- Lee, M.; Aronson, J.L. & Savin, S.M. 1989. Timing and conditions of Permian Rotliegende Sandstone diagenesis, southern North Sea: K-Ar and Oxygen

- isotope data. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **73**:195-215.
- Liewing, N. & Clauer, N. 2000. K-Ar dating of varied microtextural illite in Permian gas reservoir, northern Germany. **Clay Minerals**, **35**:271-281.
- Liewig N.; Clauer N. & Sommer F. 1987. Rb-Sr and K-Ar dating of clay diagenesis in Jurassic sandstone oil reservoirs, North Sea. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **71**:1467-1474.
- Macchi, L. 1987. A review of sandstone illite cements and aspects of their significance to hydrocarbon exploration and development. **Geological Journal**, **22**:333-345.
- Maraschin, A.J.; Mizusaki, A.M. & De Ros, L.F. 2004. Near-surface K-feldspar precipitation in Cretaceous sandstones from the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. **The Journal of Geology**, **112**(3):317-334.
- Maraschin, A.J.; Mizusaki, A.M.; Vasconcelos, P.M.; De Ros, L.F.; Hinrichs, H.; Anjos, S.M.C. Depositional age definition of the Açu sandstone reservoirs (Potiguar Basin, NE Brazil) through ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of early-diagenetic potassic feldspar overgrowths. (submetido ao periódico **Marine and Petroleum Geology**).
- Mark, D.F.; Parnell, J.; Kelley, S.P.; Lee, M.; Sherlock, C.S. & Carr, A. 2005. Dating of multistage fluid flow in sandstones. **Science**, **309**:2048-2050.
- Mark, D.; Parnell, J.; Kelley, S.P. & Sherlock, S.C. 2006. Temperature-composition-time (*T-X-t*) data from authigenic K-feldspar: an integrated methodology for dating fluid flow events. **Journal of Geochemical Exploration**, **89**:259-262.
- Miller, B.V. 2006. Introduction to Radiometric Dating. In: Olszewski, T.D. (ed.). **Geochronology Emerging Opportunities**. Philadelphia, Pennsylvania, Paleontological Society. p.1-23. (The Paleontological Society Papers, v.12).
- Milliken, K.L. 1989. Petrography and composition of authigenic feldspars, Oligocene Frio Formation, South Texas, **Journal Sedimentary Petrology**, **59**:361-374.
- Mizusaki, A.M.; Anjos, S.M.C.; Filho, J.W.; Silva, O.B.; Lima, M.P. & Kawashita, K. 1990. Datação K-Ar de ilitas diagenéticas. **Boletim de Geociências da Petrobras**, **4**(3):237-252.
- Morad, S.; Marfil, R. & la Pena, J.A. 1989. Diagenetic K-feldspar pseudomorphs in the Triassic Buntsandstein sandstones of the Iberian Range, Spain. **Sedimentology**, **36**:635-650.
- Morrow, D.W. & Mcllreath, I.A. 1990. **Diagenesis**. Geoscience Canada. Reprint Series 4, 325p.
- Mossmann, J.R.; Clauer, N. & Liewing, N. 1992. Dating thermal anomalies in sedimentary basins: the diagenetic history of clay minerals in the Triassic sandstones of the Paris Basin, France. **Clay Minerals**, **27**: 211-226.
- Odin, G.S. 1982. How to measure glaucony ages. In: Odin, G.S. (ed.). **Numerical Dating in Stratigraphy**, Wiley, Chichester, p. 387-403.
- Odin, G.S. 1985. Significance of green particles (glaucony, berthierine, chlorite) in arenites. In: Zuffa, G.G. (ed.). **Provenance of Arenites**. (NATO ASI Ser. C, 148) Reidel, Dordrecht, p. 279-307.
- Odin, G.S. 1988. Glaucony from the Gulf of Guinea. In: Odin, G.S. (ed.). **Green Marine Clays**. Developments in Sedimentology. Amsterdam: Elsevier, p. 277-305.
- Odin, G.S. & Matter, A. 1981. De glauconiarum origine. **Sedimentology**, **28**:611-641.
- Odin, G.S. & Dodson, M.H. 1982. Zero isotopic age of glauconies. In: Odin, G.S. (ed.). **Numerical Dating in Stratigraphy**. Wiley, Chichester, p. 277-306.
- Odin, G.S. & Fullagar, P.D. 1988. Geological significance of the glaucony facies. In: G.S. Odin (ed.). **Green Marine Clays**. Developments in Sedimentology. Amsterdam: Elsevier, p. 295-332.
- Odin, G.S. & Morton, A.C. 1988. Authigenic green particles from marine environments. In: Chilingarian, G.V. & Wolf, K.H. (eds.). **Diagenesis**, v. II, Amsterdam: Elsevier, p. 213-264.
- Onstott, T.C.; Mueller, C.; Vrolik, P.J. & Pevear, D.R. 1997. Laser ^{40}Ar - ^{39}Ar microprobe analyses of fine grained illite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **61**:3851-3861.
- Pallat, N.; Wilson, J. & McHardy, B. 1984. The relationship between permeability and the morphology of diagenetic illite in reservoir rocks. **Journal of Petrology Technology**, **36**:2225-2227.
- Porrenga, D.H. 1967. Glauconite and chamosite as depth indicators in the marine environments. **Marine Geology**, **5**:495-501.
- Prothero, D.R. 1997. **Interpreting the Stratigraphic Record**. McGraw Hill, USA. 325 p.
- Robinson, A.G.; Coleman, M.L. & Gluyas, J.C. 1993. The age of illite cement growth, Village Fields area, southern North Sea: evidence from K-Ar ages and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **77**:68-80.
- Rousset, D.; Leclerc, S.; Clauer, N.; Lancelot, J.; Cathelineau, M.; Aranyossy, J-F. 2004. Age and origin of albian glauconites and associated clay minerals inferred from a detailed geochemical analysis. **Journal of Sedimentary Research**, **74**(5):631-642.
- Sandler, A.; Harvalan, Y. & Steinnitz, G. 2004. Early formation of K-feldspar in shallow-marine sediments at near-surface temperatures (southern Israel): evidence from K-Ar dating. **Sedimentology**, **51**:323-338.

- Sant'Anna, L., Clauer, N., Cordani, U., Riccomini, C., Velazquez, V. F., Liewig, N., 2006. Origin and migration time of hydrothermal fluids in the sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. **Chemical Geology**, **230** (1):1-21.
- Schmidt, V. & McDonald, D.A. 1979. The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. In: Scholle, P.A. & Schulder, P.R. (eds.). **Aspects of Diagenesis**. Tulsa, Okla, SEPM Geology. p. 175-207 (SEPM Special Publication, n. 29).
- Sherlock, S.C.; Lucks, T.; Kelley, S.P. & Barnicoat, A. 2005. A high resolution record of multiple diagenetic events: ultraviolet laser microprobe Ar/Ar analysis of zoned K-feldspar overgrowths. **Earth and Planetary Science Letters**, **238**:329-341.
- Smith, P.E.; Evensen, N.M. & York, D. 1993. First successful ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of glauconies: argon recoil in single grains of cryptocrystalline material. **Geology**, **21**:41-44.
- Smith, P.E.; Evensen, N.M.; York, D. & Odin, G.S. 1998. Single-grain ^{40}Ar - ^{39}Ar ages of glauconies: implications for the Geological Time Scale and Global Sea Level Variations. **Science**, **279**, p. 1517-1519.
- Stablein, N.K.III & Dapples, E.C. 1977. Feldspars of the Tunnel City Group (Cambrian), western Wisconsin. **Journal Sedimentary Petrology**, **47**:1512-1538.
- Thomas, M. 1986. Diagenetic sequences and K-Ar dating in Jurassic sandstones, central Viking Graben: effects on reservoir properties. **Clay Minerals**, **21**:695-710.
- Thomas, A.R.; Dahl, W.M.; Hall, C.M. & York, D. 1993. ^{40}Ar - ^{39}Ar analyses of authigenic muscovite, timing of stylolitisation and implication for pressure solution mechanisms: Jurassic Norphlet Formation, offshore Alabama. **Clay Clays Minerals**, **41**:269-279.
- Thomaz-Filho, A. & Bonhomme, M. 1979. Datation isotopiques Rb/Sr dans le Group Bambui, São Francisco (MG) au Brésil. Phase métamorphique brésilienne synchrone de la première phase panafricaine. **C.R.Acad. Sci. Ser. D.**, p. 1221-1224.
- Triplehorn, D.M. 1966. Morphology, internal structure, and origin of glauconite pellets. **Sedimentology**, **6**:247-266.
- Uysal, I.T.; Golding, S.D. & Thiede, D.S. 2001. K-Ar and Rb-Sr dating of authigenic illite-smectite in Late Permian coal measures, Queensland, Australia: implication for thermal history. **Chemical Geology**, **171**:195-211.
- Walgenwitz, F.; Pagel, M.; Meyer, A.; Maluski, H. & Monie, P. 1990. Thermochronological approach to reservoir diagenesis in the offshore Angola Basin: a fluid inclusion, ^{40}Ar - ^{39}Ar and K-Ar investigation. **American Association Petrology Geologists Bulletin**, **74**(5):547-563.
- Warnock, A.C & van de Kamp, P.C. 1999. Hump-shaped ^{40}Ar - ^{39}Ar age spectra in K-feldspar and evidence for Cretaceous authigenesis in the Fountain Formation near Eldorado Springs, Colorado. **Earth and Planetary Science Letters**, **174**:99-111.
- Waugh, B. 1978. Authigenic feldspar in British Permian-Triassic sandstones. **Journal of the Geological Society**, **135**:51-56.
- Worden, R.H. & Burley, S.D. 2003. From sand to stone. In: Burley, D. & Worden, R.H. (eds.). **Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient**. UK, Blackwell Publications. p. 3-44.
- Zhao, M-W; Ahrendt, H. & Wemmer, K. 1997. K-Ar systematics of illite/smectite in argillaceous rocks from the Ordos Basin, China. **Chemical Geology**, **136**:153-169.
- Ziegler, K; Sellwood, B.W. & Fallick, A.E. 1994. Radiogenic and stable isotope evidence for the age and origin of authigenic illites in the Rotliegend, southern North Sea. **Clay Minerals**, **29**:555-565.
- Zwingmann, H.; Clauer, N. & Gaupp, R. 1998. Timing of fluid flow in a sandstone reservoir of the North German Rotliegend (Permian) by K-Ar dating of related hydrothermal illite. In: Parnell, J. (ed.). **Dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction**. p. 91-106. (Geological Society London Special Publication, n. 44).
- Zwingmann, H.; Clauer, N. & Gaupp, R. 1999. Structure related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoir (Permian, northern Germany). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **63**:2805-5823.

Editor responsável pelo artigo: Paulo Alves de Souza