# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

# PROCESSOS DEPOSICIONAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO RIFTE DO PRÉ-SAL DE UMA ÁREA NA BACIA DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL

CAROLINE DE OLIVEIRA NARDI LEITE

ORIENTADOR – Prof. Dr. Luiz Fernando

Porto Alegre, 2018

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

# PROCESSOS DEPOSICIONAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO RIFTE DO PRÉ-SAL DE UMA ÁREA NA BACIA DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL

# CAROLINE DE OLIVEIRA NARDI LEITE

ORIENTADOR – Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

BANCA EXAMINADORA Dr. Carlos Henrique Lima Bruhn – Petrobras Prof. Dr. Egberto Pereira –UERJ

Prof. Dr. Ana Maria Mizusaki – UFRGS

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre, 2018

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice Reitor: Jane Fraga Tutikian

# INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Leite, Caroline

PROCESSOS DEPOSICIONAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO
RIFTE DO PRÉ-SAL DE UMA ÁREA NA BACIA DE SANTOS,
SUDESTE DO BRASIL / Caroline Leite. -- 2018.
103 f.
Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2018.
1. Pré-sal. 2. Bacia de Santos. 3. Rifte. 4.
Argilominerais magnesianos. 5. Carbonatos. I. De
Ros, Prof. Dr. Luiz Fernando, orient. II. Título.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul Campus do Vale - Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia Porto Alegre – RS – Brasil. CEP: 91501 – 970 / Caixa Postal: 15001 Telefone: +55 51 3308-6329; Fax: +55 51 33086337 E-mail: ppggeo@ufrgs.br À minha tia Valéria de Oliveira.

# AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Luiz Fernando De Ros (UFRGS) por compartilhar seus vastos conhecimentos com muita generosidade e pela dedicação incessante em tornar este trabalho cada vez melhor.

Ao meu orientador e amigo Carlos Manuel Assis de Silva (PETROBRAS) por todo incentivo, apoio e pelas valiosas contribuições a este trabalho.

À Helga Voelcker e à PETROBRAS pela liberação de dados, confiança e pelos subsídios para que eu pudesse dar este importante passo em minha carreira.

À Viviane Sampaio Santiago dos Santos, que será para sempre uma inspiração, pelo incentivo em realizar este trabalho e por tanto contribuir para minha formação profissional.

Aos meus amigos, em especial Vinicius Carbone, Alessandra Cacela e Natasha Pereira por trazerem tanta alegria aos meus dias e por terem sido tão amáveis e pacientes durante este período de intenso trabalho.

À Shirley e Domingos, meus pais, Raphael, meu irmão, e Bruno, meu esposo, por todo suporte que me deram durante estes anos de dedicação ao mestrado e ao longo da minha vida.

À Deus que sempre esteve e estará ao meu lado.

#### RESUMO

Um estudo petrológico foi realizado em testemunhos e amostras laterais de um poço perfurado na seção pré-sal no Cretáceo Inferior da Bacia de Santos central, margem leste brasileira. As rochas estudadas são constituídas predominantemente por componentes intrabaciais não carbonáticos e carbonáticos, com contribuição extrabacial não carbonática subordinada. Durante a sedimentação rifte inicial da Barremiano, precipitação Formação Piçarras no intensa singenética de argilominerais magnesianos em condições de alta alcalinidade propiciou a deposição de arenitos constituídos principalmente por oóides estevensíticos e pelóides, assim como depósitos híbridos re-sedimentados, com mistura de partículas estevensíticas, bioclastos de ostracodes e bivalves e grãos siliciclásticos e vulcanoclásticos. A diluição da água do lago, provavelmente devido a fatores tectônicos e climáticos, propiciou as condições necessárias para a proliferação dos bivalves e a sedimentação dos depósitos bioclásticos da Formação Itapema. A estrutura maciça dos depósitos, orientação caótica e com a concavidade voltada para cima das conchas de bivalves e sua mistura com partículas estevensíticas indica redeposição por fluxos gravitacionais. Os principais processos diagenéticos nas rochas estevensíticas e híbridas do rifte são a cimentação e a substituição dos grãos por calcita, dolomita, sílica e esmectita. Rochas silici/vulcanoclásticas de granulometria fina apresentam intensa substituição por dolomita. Nos rudstones de bivalves, os principais processos diagenéticos foram a dissolução de conchas e cimentação de poros intrapartícula e interpartícula por calcita e, subordinadamente, por dolomita e sílica. O estudo dos constituintes singenéticos e eodiagenéticos e de suas relações paragenéticas permitiram reconstruir a evolução das condições do sistema lacustre durante o estágio rifte na região central da bacia. Este estudo tem como objetivo prover um melhor entendimento da gênese e evolução diagenética dos depósitos pré-sal do rifte da Bacia de Santos, considerando o contexto de evolução dos sistemas lacustres nos quais estes sedimentos foram depositados.

**Palavras-chave:** Pré-sal; Bacia de Santos; rifte; argilominerais magnesianos; carbonatos.

#### ABSTRACT

A petrological study was performed on cores and sidewall samples of a well drilled through the rift pre-salt section of Lower Cretaceous of central Santos Basin, eastern Brazilian coast. The studied rocks are constituted predominantly by carbonate and non-carbonate intrabasinal components, with subordinate extrabasinal noncarbonate contribution. During Barremian early rift sedimentation, intense syngenetic precipitation of magnesium clays under highly alkaline conditions deposited arenites constituted by stevensite ooids and peloids, as well as hybrid, re-sedimented deposits mixed with bivalve and ostracod bioclasts, siliciclastic and volcanoclastic grains of the Picarras Formation. Freshening of the lacustrine environment provided the conditions required to the proliferation of bivalves and sedimentation of the bioclastic deposits of the Itapema Formation. Massive structure of the deposits, chaotic to concave-up orientation and mixing of the bivalves with stevensitic particles indicates re-deposition by gravitational flows. The main diagenetic processes in rift stevensitic and hybrid rocks are the cementation and replacement of grains by calcite, dolomite, silica and smectite. Silici/volcanoclastic mudrocks present intense replacement by dolomite. In the bivalve rudstones, the main diagenetic processes were dissolution of the shells and cementation of the intraparticle and interparticle pores by calcite and, subordinately, by dolomite and silica. The study of the syngenetic and eodiagenetic constituents and their paragenetic relations allowed reconstructing the evolution of lacustrine environmental conditions during the rift stage in the central area of the basin. This study aimed to provide a better understanding of the genesis and diagenetic evolution of the rift pre-salt deposits of Santos Basin, within the context of evolution of the lake system in which the sediments were deposited

**Key-words:** Pre-salt; Santos Basin; rift; Mg clays; carbonates

# SUMÁRIO

ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO	4
1. INTRODUÇÃO	5
2 GEOLOGIA REGIONAL DA BACIA DE SANTOS	7
2.1. Contexto geotectônico e arcabouço estrutural da Bacia de Santos	7
2.2 Estratigrafia da Bacia de Santos	8
3 REVISÃO CONCEITUAL14	4
4. MÉTODOS	4
5 SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	8
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS4	0
7 ARTIGO SUBMETIDO - DEPOSITIONAL AND DIAGENETIC PROCESSES II THE PRE-SALT RIFT SECTION OF A SANTOS BASIN AREA, S BRAZIL	N E 8

# ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de Mestrado está estruturada em artigo submetido em periódico classificado nos estratos QUALIS-CAPES GEOCIÊNCIAS A2. A sua organização compreende as seguintes partes principais:

# PARTE I:

Introdução sobre o tema e objetivos do estudo desenvolvido, localização da área de estudo, geologia regional e estratigrafia da Bacia de Santos, revisão bibliográfica com o estado da arte dos temas envolvidos na execução deste trabalho, materiais e métodos utilizados, resumo dos principais resultados e interpretações do trabalho, conclusões e referências bibliográficas.

## PARTE II:

Corpo principal da dissertação, constituído pelo artigo escrito pela autora como resultado do estudo desenvolvido: "Depositional and diagenetic processes in the Pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil" precedido por carta de recebimento pelo editor da revista científica *Journal of Sedimentary Research*.

## 1. INTRODUÇÃO

A Bacia de Santos é a maior bacia sedimentar *offshore* do Brasil constituindo atualmente, em conjunto com a Bacia de Campos, uma das principais bacias produtoras de Petróleo do Brasil, com 26 campos descobertos até maio de 2017 (ANP, 2017). Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), as reservas provadas de hidrocarbonetos na Bacia de Santos são da ordem de 6,1 bilhões de barris de óleo e 203.782,22 milhões de metros cúbicos de gás natural (dados de dezembro de 2016) (ANP, 2017).

A área de estudo localiza-se na Bacia de Santos, situada na região sudeste da margem continental brasileira, entre os paralelos 23º e 28º Sul e possui 350.000 km2 até a cota batimétrica de 3.000 m (Fig. 1). A bacia abrange os litorais dos Estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, limitando-se ao norte com a Bacia de Campos pelo Alto de Cabo Frio e ao Sul com a Bacia de Pelotas pela Plataforma de Florianópolis (Moreira *et al.* 2007).

Os primeiros investimentos exploratórios na bacia datam da década de 70 e foram seguidos por inúmeras descobertas de reservatórios turbidíticos pós sal (Chang *et al.*, 2008). A primeira descoberta da Província Pré-Sal na Bacia de Santos ocorreu em 2005 com o poço 1-RJS-617D (Parati) (Carlotto *et al.*, 2017). Em 2006, a Petrobras e parceiros fizeram a primeira descoberta comercial de óleo no Pré-Sal com o poço 1-RJS-628 (Tupi) na área que posteriormente ficou conhecida como o Campo gigante de Lula (Carlotto *et al.*, 2017). Nos anos seguintes, descobertas como os Campos de Lapa, Sapinhoá, Berbigão, Sururu, Atapu, Búzios e Libra confirmaram o potencial dos reservatórios Pré-Sal na Bacia de Santos (Carlotto *et al.*, 2017).

As principais rochas geradoras deste grande volume de hidrocarbonetos são folhelhos da Seção Rifte (NeoBarremiano ao Eoaptiano), ricos em matéria orgânica, que ocorrem em porções mais distais da Bacia de Santos (Moreira *et al.*, 2007; Carlotto *et al.*, 2017). Os reservatórios mais importantes da bacia são grainstones e rudstones de bivalves da fase rifte e crostas de calcita fascicular, grainstones e rudstones compostos por intraclastos de carbonatos, da fase de sag (Moreira et al., 2007; Carlotto et al., 2017; Herlinger et al., 2017).



Figura 1 - Mapa de localização da Bacia de Santos com as curvas batimétricas e a área de estudo indicadas (modificado de Garcia *et al.*, 2012).

Os depósitos da fase rifte da margem leste brasileira tem atraído muito interesse científico e exploratório nas últimas décadas, com diversos trabalhos realizados principalmente na Bacia de Campos (Bertani & Carozzi 1985a,b; Dias *et al.*, 1988; Abrahão & Warme 1990; Horschutz e Scuta, 1992; Carvalho *et al.*, 2000; Guardado *et al.*, 2000; Rangel e Carminatti, 2000; Dias, 2005; Castro, 2006; Carminatti *et al.*, 2008, Muniz, 2014; Armelenti *et al.*, 2016; Goldberg *et al.*, 2017; Herlinger *et al.*, 2017). No entanto, relativamente poucos estudos foram desenvolvidos na Bacia de Santos (Terra *et al.*, 2010; Carlotto *et al.*, 2017). Alguns estudos também foram realizados nas rochas correspondentes ao pré sal no lado Africano do rifte (Bracken, 1994; Thompson *et al.*, 2015; Saller *et al.*, 2016; Sabato Ceraldi & Green, 2017). De modo geral, estes estudos focaram nos rudstones e grainstones bioclásticos da porção superior do rifte que constituem importantes reservatórios. Consequentemente, a porção basal do rifte da Bacia de Santos (Formação Piçarras) ainda é pouco estudada, essencialmente devido a sua menor importância econômica.

O objetivo desta dissertação é caracterizar os processos deposicionais e diagenéticos dos depósitos rifte da sucessão sedimentar pré-sal de um poço perfurado na Bacia de Santos. Com este objetivo, um estudo sedimentológico/petrográfico integrado foi desenvolvido e um modelo de evolução lacustre do Barremiano ao Aptiano inferior foi proposto.

## 2. GEOLOGIA REGIONAL DA BACIA DE SANTOS

#### 2.1. Contexto geotectônico e arcabouço estrutural da Bacia de Santos

Após a formação do supercontinente *Gondwana*, seguiu-se uma fase de sedimentação intracratônica nas bacias sedimentares paleozoicas do Brasil (Paraná, Parnaíba, Amazonas), com diversos ciclos deposicionais (Almeida *et al.*, 2000; Mohriak, 2003; Milani *et al.*, 2007).

No Mesozóico, o Gondwana foi afetado por esforços extensionais, resultando na formação de riftes que culminaram na fragmentação do supercontinente, com a separação entre as Placas Sul-Americana e Africana (Fig. 2). As bacias rifte foram inicialmente preenchidas por derrames basálticos associados à abertura do Atlântico Sul (Misuzaki *et al.* 1992). Neste contexto, a partir de esforços extensionais datados do Jurássico Superior ao Cretáceo Inferior, formou-se a Bacia de Santos (Milani *et al.*, 2007). O rifteamento ocorreu de modo diácrono ao longo da margem leste brasileira com arcabouço estrutural definido por falhas normais orientadas preferencialmente numa direção paralela à costa, segmentadas localmente por zonas de transferência (Milani *et al.*, 2007).

Asmus e Ponte (1973) definiram a evolução da margem leste brasileira segundo quatro grandes estágios: pré-rifte, rifte, marinho restrito e marinho aberto, (Milani *et al.*, 2007).



Figura 2 - Reconstrução tectônica das bacias sedimentares em uma configuração Pré-Drifte (Mohriak, 2003).

## 2.2. Estratigrafia da Bacia de Santos

A litoestratigrafia da Bacia de Santos foi inicialmente definida por Ojeda e Cesero (1973) e, após algumas revisões (Ojeda e Silva,1974; Ojeda e Aranha, 1980), consolidada por Pereira e Feijó (1994).

Posteriormente, Moreira *et al.* (2007) atualizaram o arcabouço crono-litoestratigráfico da Bacia de Santos com ênfase na individualização em sequencias deposicionais, definidas em função do grande volume de dados obtidos entre os anos de 1994 e 2007. Este trabalho definiu 3 supersequências: Supersequência Rifte, Supersequência Pós-Rifte e Supersequência Drifte (Fig. 3 e Fig. 4).

Na Supersequência Rifte ocorrem as Formações Piçarras e Itapema, objeto de estudo deste trabalho (Fig. 4; Fig. 5).

#### Embasamento

O embasamento cristalino da Bacia de Santos é caracterizado por granitos e gnaisses de idade Pré-cambriana pertencentes ao Complexo Costeiro e metassedimentos da Faixa Ribeira, aflorantes na região de São Paulo (Moreira *et al.,* 2007). Sobrepostos a estas rochas, encontra-se o chamado embasamento econômico da bacia, definido pelos basaltos eocretáceos da Formação Camboriú que estão sotopostos ao preenchimento sedimentar ao longo praticamente de toda a Bacia de Santos (Pereira e Feijó, 1994).

### Supersequência Rifte

O registro sedimentar da fase rifte na Bacia de Santos, a exemplo da Bacia de Campos, inicia-se no Hauteriviano (Andares locais Rio da Serra e Aratu) e prolongase ao início do Aptiano, Andar local Jiquiá (Moreira *et al.*, 2007).

Esta fase foi caracterizada pelo desenvolvimento de blocos falhados e rotacionados, com meio-grábens acumulando espessas sucessões sedimentares em seus depocentros, incluindo folhelhos que são importantes geradores de hidrocarbonetos, além de conglomerados, arenitos e coquinas (Milani et al., 2007).



Figura 3 - Seção geosísmica na Bacia de Santos, mostrando sequências estratigráficas Rifte e Pós-Rifte (Aptiano/Barremiano/Neocomiano) e diápiros de sal próximos da quebra da plataforma continental (Mohriak, 2003).

Litoestratigraficamente, a Supersequência Rifte é representada pela seção basal do Grupo Guaratiba, compreendendo a Formação Camboriú, constituída por rochas basálticas, e as formações Piçarras e Itapema, analisadas neste trabalho e detalhadas a seguir.

# Formação Piçarras

A Formação Piçarras, informalmente conhecida como sequência talcoestevensítica na Bacia de Campos, contém sedimentos depositados no Andar Barremiano (Fig. 4 e 5) (Moreira *et al.*, 2007). Seu limite inferior é a discordância no topo dos basaltos da Formação Camboriú de idade 130 - 136,4 Ma e seu limite superior é a Formação Itapema de idade máxima de 126,4 Ma (Moreira *et al.*, 2007).

A seção tipo desta formação foi definida no poço 1-RJS-628A-RJ, perfazendo um total de 174 m de seção com feições de perfis caracterizadas pela diminuição dos valores de densidade e aumento dos valores de tempo de trânsito, conforme ilustrado na figura 6 (Moreira *et al.*, 2007).



Figura 4 - Carta estratigráfica da Bacia de Santos, elaborada por Moreira *et al.*, (2007).



Figura 5 – Carta estratigráfica da Bacia de Santos detalhando os intervalos rifte e *sag*, com destaque para as Formações Piçarras e Itapema, ambas pertencentes à fase rifte (modificado de Moreira *et al.*, 2007).

De acordo com Moreira *et al.*, (2007), a Formação Piçarras é composta por conglomerados e arenitos polimíticos de leques aluviais nas porções proximais e por arenitos, siltitos e folhelhos de composição talco-estevensítica nas porções lacustres.

# Formação Itapema

A Formação Itapema, informalmente denominada sequencia das coquinas na Bacia de Campos, foi depositada entre o Neobarremiano e o Eoaptiano (Fig.4; Moreira *et al.*, 2007).

Ocorre sobre os sedimentos da Formação Piçarras de idade mínima de 126,4 Ma e está sotoposta à Formação Barra Velha de idade máxima de 123,1 Ma, sendo limitada no topo e na base por discordâncias (Moreira *et al.*, 2007). Sua seção-tipo foi definida no poço 1-RJS-625-RJ, onde apresenta um total de 171 m de espessura (Moreira *et al.*, 2007).

Segundo Moreira *et al.* (2007), a Formação Itapema é composta por rudstones/grainstones de bivalves (coquinas), wackestones e packstones bioclásticos (Moreira *et al.*, 2007). Nas porções mais distais ocorrem folhelhos escuros, ricos em matéria orgânica e nas proximais, conglomerados e arenitos de leques aluviais (Moreira *et al.*, 2007).



Figura 6 - Seção-Tipo da Formação Piçarras – Grupo Guaratiba (Moreira *et al.*, 2007).

A correlação de poços indica significativa mudança lateral de fácies, sugerindo compartimentação e variabilidade nas condições paleoambientais (Moreira *et al.*, 2007).

#### Supersequência Pós-Rifte

O registro sedimentar da fase Pós-Rifte, também conhecida como *sag*, na Bacia de Santos inicia-se durante o Aptiano, e corresponde as Formações Barra Velha e Ariri, pertencentes ao Grupo Guaratiba (Fig.4 e 5). O limite basal da Supersequência Pós-Rifte é dado pela discordância que marca o final da fase rifte, conhecida como pré-Alagoas na Bacia de Campos (Dias, 1988), e o limite superior é dado pela base dos evaporitos de 113 Ma (Moreira *et al.*, 2007).

De acordo com Moreira *et al.* (2007), o ambiente deposicional desta sequência é transicional entre continental e marinho raso, bastante estressante, com a deposição dos sedimentos da Formação Barra Velha, correspondendo a calcários

microbiais, estromatólitos, laminitos, grainstone e packstones compostos por fragmentos dos estromatólitos e bioclastos (ostracodes) e folhelhos nas porções distais. As porções proximais à Formação Barra Velha são compostas por arenitos e conglomerados de legues aluviais (Moreira et al., 2007).

Wright & Barnett (2015) associam uma origem abiótica aos chamados *shrubs* da fase *sag*, reconhecidos em trabalhos anteriores como estromatólitos microbiais (Dias, 2005; Moreira *et al.*, 2007; Carminatti *et al.* 2008, Nakano *et al.* 2009; Terra et al., 2010; Muniz & Bosence, 2013). Ainda segundo Wright & Barnett (2015), os carbonatos da Formação Barra Velha são compostos por *shrubs*, laminitos e esferulitos em uma matriz de argilominerais, e pelo material intraclástico retrabalhado destes três componentes.

Herlinger *et al.* (2017) também apontam uma origem abiótica para as chamadas crostas de calcita fascicular previamente interpretadas como microbiais, e sua associação com grainstones e rudstones intraclásticos, dolomitos e argilitos estevensíticos com esferulitos de calcita na Formação Macabu da Bacia de Campos, equivalente à Formação Barra Velha da Bacia de Santos.

Sobrepostos a estas rochas, depositou-se no Neoaptiano o espesso pacote de evaporitos da Formação Ariri, localmente com mais de 2000 m de espessura. A barreira vulcânica representada pela Dorsal de São Paulo, ao impedir a livre circulação das águas marinhas em um clima árido/semi-árido, criou as condições para a precipitação dos evaporitos, constituídos predominantemente por halita e anidrita (Moreira et al., 2007; Dias, 2005).

## Supersequência Drifte

Seguiu-se à deposição dos evaporitos a instalação de condições francamente marinhas, com a deposição do Albiano ao Recente dos sedimentos dos Grupos Camburi, Frade e Itamambuca, formando a Supersequência Drifte da Bacia de Santos (Fig.4) (Milani *et al.*, 2007; Moreira *et al.*, 2007).

## 3. REVISÃO CONCEITUAL

#### Sistema lacustre

Rochas de ambientes lacustres representam atualmente parte significativa da produção global de hidrocarbonetos. Apesar disso, existem muito mais estudos realizados sobre carbonatos marinhos do que carbonatos lacustres, em função da ocorrência mais comum dos primeiros, e em parte devido à exploração mais recente dos últimos, incluindo os reservatórios do Pré-sal.

Segundo Bohacs (2000), as principais diferenças sistemas entre deposicionais lacustres e marinhos são as seguintes: 1) Lagos contém quantidades de água e sedimentos bem menores, assim são mais sensíveis a mudanças na acomodação e no clima. Níveis de lagos variam mais intensamente e rapidamente que o nível do mar. Em sistemas de baixo relevo, pequenas mudanças no nível dos lagos, pode mover a linha de costa por longas distâncias. Como resultado, o registro de linhas de costa é pobremente desenvolvido e relativamente pouco espesso; 2) O nível do lago e o suprimento de sedimentos estão diretamente relacionados em sistemas lacustres; 3) A linha de costa de um lago pode se mover em direção à bacia por progradação ou simplesmente por evaporação; 4) O tipo e a existência de um lago são fundamentalmente controladas pelas taxas relativas de acomodação e suprimento de sedimento e água.

Enquanto a tectônica determina a localização de altos internos, de sistemas de drenagem e do espaço de acomodação para sedimentos, o clima controla o suprimento de água, influenciando na química e estratificação da água, tanto pela composição das águas meteóricas e hidrotermais que abastecem o lago, quanto pelo balanço entre as taxas de precipitação e de evaporação (Katz, 1995; Bohacs *et* al., 2000).

Variações no clima também podem influenciar na produtividade biológica e na mudanças de biota, de fácies e na ocorrência de superfícies de exposição (Harris 2000a).

Apesar de apresentar grande influência em diferentes aspectos, não existe correlação entre o clima (taxas de precipitação e evaporação) e o tamanho dos lagos modernos (Bohacs, 2000).

#### Classificações de Rochas Sedimentares

#### **Rochas Carbonáticas**

Na literatura existem diversas classificações para rochas carbonáticas, como por exemplo Grabau (1904), Folk (1962), Dunham (1962), Embry e Klovan (1971) e Wright (1992). Para denominar os carbonatos no âmbito deste trabalho, utilizou-se a classificação de Dunham (1962) e Embry e Klovan (1971).

**Dunham (1962)** classificou as rochas carbonáticas de acordo com 3 aspectos texturais deposicionais: (1) Presença ou ausência de lama carbonática: A distinção entre sedimentos depositados em ambientes calmos ou agitados é definida pela presença de lama carbonática (micrita; < 20 micra) nos primeiros. Segundo esse aspecto, as rochas carbonáticas seriam divididas em dois grupos: as suportadas pelos grãos, e as suportadas pela lama. (2) Abundância de grãos: Com o objetivo de subdividir o grupo de rochas suportadas pela lama, Dunham (1962) considerou o critério de abundância de grãos, de forma a definir a taxa de produção de grãos relativas à taxa de acumulação de lama, reconhecendo três diferentes classes (mudstone, wackestone e packstone). (3) Ocorrência ou não de ligação entre os elementos durante a deposição (binding): Algumas rochas mostram evidências de que seus componentes estavam ligados durante a deposição, como por exemplo nos estromatolitos (boundstone) (Dunham, 1962).

Além das rochas classificadas de acordo com seus aspectos deposicionais, Dunham (1962) criou um grupo de rochas que não apresentam características deposicionais reconhecíveis, devido à intensa diagênese, os carbonatos cristalinos. Baseado nesses conceitos, Dunham (1962) reconheceu seis classes texturais, que podem ser combinados com termos composicionais ou de tamanho de grãos.

Mudstone: rochas carbonáticas lamosas contendo menos de 10% de grãos. O nome mudstone é sinônimo de calcilutito, exceto pelo fato de que não especifica composição mineralógica, evitando ambiguidades como calcilutito dolomítico. Além da implicação de deposição em águas calmas, mudstones podem estar relacionados à aparente inibição de organismos produtores de grãos (Dunham, 1962).

Wackestone: rochas carbonáticas suportadas pela lama, com mais de 10% de grãos (Dunham, 1962).

Packstone: rochas carbonáticas lamosas sustentadas pelos grãos. Enquanto o suporte pelos grãos geralmente remete a sedimentos depositados em águas agitadas, e a presença de lama é uma característica de sedimentos depositados em águas calmas. Uma rocha com ambas as características pode representar uma simples compactação de um wackestone, o registro de infiltração de lama em um sedimento depositado sem lama ou a produção prolífica de grãos em águas calmas. Pode também ser o registro de mistura por organismos perfuradores ou remoção incompleta da lama por correntes ou ondas (Dunham, 1962).

Grainstone: rochas sem lama que são necessariamente suportadas por grãos carbonáticos. Nem todos os grainstones têm o mesmo significado hidráulico. Podem ter sido depositados por correntes ou ondas ou depósitos residuais resultantes da lavagem de sedimentos lamosos previamente depositados (Dunham, 1962).

Boundstone: rochas carbonáticas que apresentam elementos ligados durante a deposição (Dunham, 1962).

Carbonatos cristalinos: rochas cuja textura deposicional não é mais reconhecível (Dunham, 1962), em virtude da intensidade de processos diagenéticos de dolomitização (dolomitos) ou recristalização (espatitos).

**Embry e Klovan (1971)** dividiram os calcários em dois grupos: autóctones e alóctones. O grupo alóctone é classificado de acordo com o tamanho das partículas e a relação entre grãos e matriz, considerando componentes maiores que 2 mm, grãos (>0,03 mm - < 2 mm), e lama (<0,03 mm), em seis tipos de rocha: mudstone, wackestone, packstone, grainstone, floatstone e rudstone (Fig. 7).

Os termos mudstone, wackestone, packstone e grainstone são usados no mesmo sentido definido por Dunham (1962). Floatstone e rudstone são termos para descrever rochas que contém mais de 10% de partículas maiores do que 2 mm, os chamados " carbonatos conglomeráticos". No rudstone, os componentes maiores que 2 mm sustentam a rocha, enquanto que no floatstone, eles "flutuam" na matriz de granulometria mais fina (<2 mm) que sustenta a rocha (Embry e Klovan, 1971).

Os calcários autóctones foram divididos em três tipos, de acordo com o tipo de fábrica bioconstruída de edificação rígida (framestone), de incrustação (bindstone) e ramificada, aprisionando sedimentos intersticiais (bafflestone).

Modificadores para tipos de partículas, tamanho de grão, impurezas e cor podem ser adicionados à terminologia da classificação (Embry e Klovan, 1971). As diferentes classes podem ser usadas tanto como nome de rochas quanto como modificadores texturais para descrever a matriz de uma rocha; por exemplo: "floatstone de thamnoporídeos com uma matriz de wackestone esqueletal de granulação fina" (Embry e Klovan, 1971). Neste caso, floatstone é usado como um nome de rocha, enquanto wackestone é um modificador textural.

Carbonatos Alóctones componentes originais não ligados organicamente durante a deposição					Carbonatos Autóctones componentes originais organicamente ligados durante a deposição			
Menos de 10% de componentes > 2 mm			Mais de 10% de componentes > 2 mm					
Contém lama carbonática (<0.02 mm)		nática	Sem lama Carbo- nática			Organismos que atuam	Organismos	Organismos
Suportado pela lama				Suportado	Suportado	como barreiras	encrustam e ligam	constroem arcabouço
Menos de 10% de grãos (0.02 mm-2mm)	Mais de 10% de grãos	Suportado pelos grãos			> 2mm			rigido
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Floatstone	Rudstone	Bafflestone	Bindstone	Framestone

Figura 7 - Classificação de calcários de acordo com a textura deposicional (traduzido de Embry e Klovan, 1971).

## Classificação de Rochas Híbridas

A principal classificação de rochas híbridas existente na literatura é a de Zuffa (1980; 1985). Recentemente, uma classificação para as rochas híbridas da Seção Rifte da Bacia de Campos foi proposta por Armelenti et al. (2016).

**Zuffa (1980)** propôs uma classificação composicional de alta hierarquia, com o objetivo de minimizar do tamanho de grão sobre a classificação composicional e de ressaltar a importância proporcional de grãos intrabaciais e extrabaciais (Fig. 8).

A classificação é baseada em quatro grupos de grãos de areia considerando critérios genéticos e composicionais: extrabaciais não carbonáticos; extrabaciais carbonáticos; intrabaciais não carbonáticos; intrabaciais carbonáticos (NCE, CE, NCI, CI, respectivamente).

A classificação dos principais tipos de arenitos é feita a partir das proporções entre esses componentes plotadas em um tetraedro (Fig. 9). As rochas plotadas no volume interno ao octaedro seriam considerados arenitos híbridos. As faces do tetraedro, correspondentes a quatro triângulos representando os três componentes mais comuns, podem ser usadas para plotagem simplificada, e uma subdivisão do tetraedro em duas partes, para uma classificação de campo (Fig. 9).



Figura 8 - Relação esquemática entre os componentes arenosos e sua proveniência. NCE: grãos extrabaciais não carbonáticos; CE: grãos extrabaciais carbonáticos; NCI: grãos não carbonáticos intrabaciais; CI: grãos carbonáticos intrabaciais; V: grãos vulcânicos (traduzido de Zuffa, 1985).

Esta classificação corresponde a um nível hierárquico mais alto do que as classificações comentadas de rochas carbonáticas, ou do que as de rochas siliciclásticas como arcóseos e quartzoarenitos, por exemplo (Zuffa, 1980).

A classificação dos principais tipos de arenitos é feita a partir das proporções entre esses componentes plotadas em um tetraedro (Fig. 9). As rochas plotadas no volume interno ao octaedro seriam considerados arenitos híbridos. As faces do tetraedro, correspondentes a quatro triângulos representando os três componentes mais comuns, podem ser usadas para plotagem simplificada, e uma subdivisão do tetraedro em duas partes, para uma classificação de campo (Fig. 9). Esta classificação corresponde a um nível hierárquico mais alto do que as classificações comentadas de rochas carbonáticas, ou do que as de rochas siliciclásticas como arcóseos e quartzoarenitos, por exemplo (Zuffa, 1980).



Figura 9 - Principais tipos de arenitos definidos pela proporção entre os principais tipos de componentes (traduzido de Zuffa, 1980).

**Armelenti et al. (2016)** utilizaram um diagrama CL-S-C (Clástico-Estevensítico-Carbonático) para classificar os tipos litológicos da Seção Rifte da Bacia de Campos. As rochas apresentam uma mistura de constituintes siliciclásticos, vulcanoclásticos, estevensíticos e carbonáticos. Nesta classificação, as rochas são separadas em clásticas, carbonáticas, estevensíticas, carbonáticas-estevensíticas, estevensíticas e híbridas (Fig. 10).

As rochas são consideradas clásticas quando os constituintes primários correspondem a mais de dois terços de grãos siliciclásticos e vulcanoclásticos, carbonáticas quando possuem mais de dois terços de grãos aloquímicos carbonáticos, e estevensíticas quando apresentam mais de 95% de grãos estevensíticos. Rochas carbonáticas–estevensíticas são compostas por mais de dois terços de grãos carbonáticos e estevensíticos, mas com menos de 66% de grãos carbonáticas, e menos de 95% de grãos estevensíticos. Rochas híbridas apresentam uma proporção entre um terço e dois terços de grãos clásticos relativamente ao total de grãos (Fig. 10).



Figura 10 - Diagrama composicional diferenciando os tipos de rochas sedimentares estudados na Seção Rifte da Bacia de Campos empregado por Armelenti *et al.* (2016).

## Argilominerais

O termo argila refere-se a uma fração granulométrica menor do que 0,004 mm de diâmetro, enquanto o termo argilomineral refere-se à filossilicatos que ocorrem essencialmente na fração argila (Chamley, 1989), compostos basicamente por silício, alumínio magnésio, ferro, oxigênio e hidroxila (OH), com vários cátions associados de acordo com a espécie (Chamley, 1989).

Átomos de Si, Al e O, e de Al, Mg, Fe e grupos hidroxila (OH) se organizam em estruturas bidimensionais de dois tipos, chamadas folhas (*sheets*) tetraédricas e octaédricas (Chamley, 1989). A união de tetraedros e de octaedros entre si se dá através do oxigênio e a estrutura resultante da combinação de folhas de tetraedros e de octaedros é chamada de camada (Chamley, 1989). Existem camadas 1:1, conjuntos de 1 folha de octaédrica com 1 folha de tetraédrica, como as argilas do grupo da caolinita, e camadas 2:1, conjuntos de duas folhas tetraédricas com uma folha octaédrica entre elas, como as argilas do grupo da esmectita (Chamley, 1989).

O espaço localizado entre as camadas é chamado de inter-camada (Chamley, 1989). Se as camadas são eletricamente neutras, os espaços inter-camadas não possuem elementos químicos (Chamley, 1989). Muitos argilominerais, no entanto, apresentam um excesso de cargas negativas, que é neutralizado pela presença de cátions (principalmente K, Na, Mg, Ca), água e hidróxidos inter-camadas (Chamley, 1989).

Os filossilicatos se dividem em grupos, cada um contendo um subgrupo dioctaédrico e trioctaédrico e com cada subgrupo compreendendo espécies minerais, como resumido na Figura 11 (Bailey, 1980a).

O Grupo do talco-pirofilita engloba minerais 2:1, sem substituições catiônicas ou deficiência de carga (Chamley, 1989), com uma alta estabilidade estrutural (Chamley, 1989). O talco é o tipo trioctaédrico e a pirofilita o dioctaédrico (Chamley, 1989). Exemplos de minerais do Grupo Talco (Chamley, 1989): Talco – Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (OH)<sub>2</sub>; Pyrofilita – Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (OH)<sub>2</sub>.

O grupo da esmectita é composto por minerais 2:1, caracterizados por uma carga iônica baixa, o que determina uma fraqueza na ligação entre as camadas (Chamley, 1989). Os espaços inter-camadas são ocupados por cátions (principalmente Na, K ou Ca) e por água (Chamley, 1989). Estes argilominerais

apresentam composições dioctaédricas (AI, AI-Fe ou esmectitas férricas) e trioctaédricas (esmectitas magnesianas e ferrosas) (Chamley, 1989). As esmectitas encontradas nas rochas estudadas no presente trabalho são magnesianas, como a estevensita:  $Na_{0.16}(Mg_{2.92...0.08})Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ , e a saponita:  $Na_{0.33}Mg_3(Si_{3.67}AI_{0.33})O_{10}(OH)_2.nH_2O$ .

Argilominerais interestratificados são estruturas de filossilicatos caracterizados por uma sequência de empilhamento de dois ou mais tipos de camadas (Chamley, 1989). As camadas envolvidas podem ser dos tipos 2:1, 2:1:1 e até 1:1 (Chamley, 1989). A possibilidade de mistura de camadas ou interestratificação se deve à fraca ligação química e estrutural existente entre as sucessivas camadas em uma determinada partícula (Chamley, 1989).

Layer type	Group	Subgroup	Examples of species
1:1	Kaolin-serpentine $(X \sim 0)$	Serpentines	Chrysotile, antigorite, lizardite, amesite, berthierine
		Kaolins	Kaolinite, dickite, nacrite
2:1	Pyrophyllite-talc	Talcs	Talc
	(X~0)	Pyrophyllites	Pyrophyllite
	Smectite $(X \sim 0.2-0.6)$	Montmorillonites (dioc.)	Montmorillonite, beidellite, nontronite
		Saponites (trioc.)	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite
	Vermiculite	Dioctahedral vermiculites	Dioctahedral vermiculite
	$(X \sim 0.6 - 0.9)$	Trioctahedral vermiculites	Trioctahedral vermiculit
	Mica $(X \sim 1.0)$	Dioctahedral micas	Muscovite, paragonite, illite, glauconite
		Trioctahedral micas	Phlogopite, biotite, lepidolite, (illite)
	Brittle mica	Dioctahedral brittle micas	Margarite
	(X~2.0)	Trioctahedral brittle micas	Clintonite
2:1:1)	Chlorite	Dioctahedral chlorites	Donbassite
	(X variable)	Trioctahedral chlorites	Chlorite s.s., clinochlore chamosite, nimite
		Di, trioctahedral chlorites	Cookeite, sudoite
1	Palygorskite-sepiolite (= fibrous clays)	Palygorskites	Palygorskite
verted	(X variable)	Sepiolites	Sepiolite, xylotile

Figura 12 - Classificação geral dos filossilicatos (Bailey, 1980a).

Os argilominerais interestratificados apresentam uma característica difratométrica intermediária entre as estruturas minerais envolvidas, e muitos podem ser considerados como uma espécie intermediária entre dois argilominerais (Chamley, 1989).

## Argilominerais magnesianos

Processos autigênicos desempenham um papel importante na formação de argilominerais, seja pela precipitação direta da solução (neoformação), ou por transformação de minerais precursores, principalmente de argilas detríticas, depositadas em ambientes sedimentares de baixa energia (Rodríguez, 2000).

A formação de argilominerais magnesianos se dá comumente por precipitação direta a partir da solução, deste modo registrando a composição do fluido a partir do qual se precipitaram e sua variação ao longo do tempo, sendo amplamente controlados pelo pH, salinidade e razão Mg/Si (Harder,1972; Tosca e Materson, 2014).

Ambientes lacustres se caracterizam por condições hidrológicas instáveis, pois pequenas variações em fatores como clima ou tectônica podem induzir grandes variações no nível do lago e na composição química das águas, resultando na alternância de estágios de dissecação e de nível alto (Calvo et al., 1999). A sensibilidade dos argilominerais a flutuações de salinidade faz com que a sua distribuição estratigráfica seja um indicador muito útil de variações do nível do lago, provavelmente relacionada a mudanças climáticas, em ambientes continentais evaporíticos (Calvo et al., 1999).

Argilominerais magnesianos trioctaédricos, como sepiolita, estevensita, hectorita, kerolita, talco e corrensita são comumente encontrados em ambientes continentais evaporíticos (Darragi e Tardy, 1987).

# Condições físico-químicas condicionantes na formação de argilominerais magnesianos

Os fatores que controlam a gênese de um ou outro tipo de argilomineral são de difícil entendimento e diversos experimentos laboratoriais tem sido realizados com o objetivo de sintetizar, em temperatura ambiente, produtos semelhantes aos argilominerais através da variação de parâmetros físico-químicos controlados (Mondesir, 1987; Decarreau *et al.*, 1988; Harder, 1972; Tosca. e Masterson, 2014).

Trabalhos experimentais de Mondesir (1987) e Decarreau et al. (1988) utilizando géis de composição Si-Mg como material precursor produziram

estevensita sintética abaixo de 100 °C, kerolita entre 100 e 170 °C, e talco abaixo de 170 °C. De acordo com estes estudos, é possível prever que os primeiros argilominerais magnesianos a se formar em baixas temperaturas (T<100°C) sejam a estevensita ou a sepiolita, que posteriormente podem ser transformadas em talco e kerolita pelo aumento de temperatura (Decarreau *et al*, 1988).

Harder (1972) concluiu que a formação de esmectitas em baixas temperaturas é favorecida pela baixa concentração de sílica na solução e pelo conteúdo de magnésio (mínimo de 6% de MgO). Notou também que uma relação inversa e aparentemente linear existe entre o conteúdo de magnésio na solução e o pH com respeito à precipitação de esmectitas. Apenas 10 ppm de Mg são necessários na solução para formar esmectitas em pH=10, enquanto 100.000 ppm de Mg são necessários em pH=7 (Harder, 1972).

Recentemente, Tosca e Masterson (2014) avançaram bastante no conhecimento dos fatores condicionantes para a precipitação de argilominerais magnesianos. Os autores realizaram experimentos para examinar sistematicamente os efeitos de variações de pH, Mg/Si e salinidade sobre os produtos precipitados de soluções sintéticas preparadas com base nas águas encontradas em ambientes salinos e alcalinos. A partir destes testes, eles observaram os produtos precipitados através de difração de raios-X, espectrometria infravermelha e análises térmicas, de forma a permitir a comparação entre os produtos sintéticos e as ocorrências naturais correspondentes (Tosca e Materson, 2014).

A partir destes experimentos, Tosca e Masterson (2014) puderam observar que: Com baixa salinidade e com o mesmo pH, razões mais altas de Mg/Si favorecem a formação de fases semelhantes à kerolita, enquanto razões mais baixas de Mg/Si favorecem o desenvolvimento de sílica amorfa e de produtos semelhantes à sepiolita (Fig. 13). Com alta salinidade e razões de Mg/Si =1, ocorre formação de produtos semelhantes à sepiolita e sílica amorfa em pH igual a 8.7. A formação de fases semelhantes à kerolita é favorecida com o aumento do pH até 9.4. Sob pH acima de 9.4, os produtos são dominados por fases semelhantes à estevensita com interestratificação local de kerolita (Fig. 13). A formação de estevensita aumenta à medida que o pH aumenta na solução.

Sobre a influência da razão de Mg/Si na cristalização de fases silicáticas magnesianas incipientes, Tosca e Masterson (2014) concluíram que à medida em

que a razão Mg/Si aumenta, os produtos mostram uma melhora na cristalinidade e estruturas do tipo 2:1 são favorecidas, enquanto que com a diminuição da razão Mg/Si, fases semelhantes à sepiolita e sílica amorfa predominam.

$pH_i$	Mg/Si = 0.67	Mg/Si = 1	Mg/Si = 6	
Baixa salinidad	le (NaCl <sub>i</sub> = 0.0 mol/kg)			
8.7	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker (Stev); Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	
9.0	Sep; Am. $SiO_2$	Sep; Am. $SiO_2$	Ker (Stev)	
9.4	Ker (Stev)	Ker (Stev)	Ker (Stev)	
Alta salinidade	$(NaCl_i = 0.46 \text{ mol/kg})$			
8.7	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker (Stev)	
9.0	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker; Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Stev (Ker)	
94	Stev (Ker)	Stev (Ker)	Stev (Ker)	

Figura 13 - Sumário dos produtos formados nos experimentos de Tosca e Masterson (2014). Sep: semelhante à sepiolita; Ker: semelhante à kerolita; Stev: semelhante à estevensita; Am. SiO2: sílica amorfa. Os parênteses indicam a presença de componentes interestratificados (modificado de Tosca e Materson, 2014).

## Estudos de caso: Ambientes de formação de argilominerais magnesianos

Existem vários estudos de caso de argilominerais magnesianos em ambientes continentais lacustres e palustres alcalinos em diferentes idades: Bacia de Campos, Eocretáceo, Brasil (Bertani e Carozzi, 1985 a,b; Rehim *et al.*, 1986; Dias, 1988; Armelenti *et al.*, 2016; Herlinger *et al.*, 2017); Bacia de Madrid, Terciário, Espanha (Pozo e Casas, 1999; Pozo e Calvo, 2015); Bacia de Mormoiron, Neocretáceo-Oligoceno, França (Chamley, 1989; Calvo *et al.*, 1999); Bacia de Paris, Eoceno-Oligoceno, França (Chamley, 1989); Formação Green River, Eoceno, USA (Eugster e Surdam, 1973; Tettenhorst e Moore, 1978); Deserto de Amargosa, Plioceno-Pleistoceno, USA (Khoury *et al.*, 1982); Bacia de Olduvai Gorge, Plioceno-Pleistoceno, Tanzania (Hover e Ashley, 2003); Lago Yoa, norte de Chad, África (Darragi e Tardi, 1987) e no Quaternário nos Lagos Malawi e Turkana, leste da África (Yuretich, 1986; Yuretich e Ervin, 2002) e no Lago Abert, USA (Jones e Weir, 1983; Jones, 1986). Alguns deles serão discutidos a seguir.

#### Bacia de Campos, Brasil

Na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos, argilominerais magnesianos são comumente encontrados associados a depósitos bioclásticos de bivalves ("coquinas"). Rehim *et al.* (1986) identificaram os argilominerais estevensita, talco hidratado (kerolita), camada mista esmectita-esmectita e sepiolita, com duas variedades de talco hidratado (um mal e outro bem cristalizado) e duas de estevensita (uma com estrutura simples e uma com estrutura super) (Fig. 14).



Figura 14 - (A) Arenito peloidal de estevensita; (B) Arenito ooidal de talco na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos (Rehim *et al.*, 1986).

Rehim e colaboradores (1986) realizaram análises químicas, termodiferenciais (ATD) e de troca iônica, carbono orgânico, difratometria de raios-X, infravermelho e curvas de solubilidade, além da obtenção de informações petrográficas e de densidade que auxiliaram na caracterização do ambiente e das condições físico-químicas em que se formaram os argilominerais na Formação Lagoa Feia. A partir destas informações, puderam concluir que a cristalização da estevensita e da sílica-gel magnesiana foi favorecida em ambientes de alta concentração de sílica e magnésio. De acordo com curvas de solubilidade conjuntas do magnésio e do silício em função do pH e da salinidade Rehim *et al.*, (1986) concluíram que a salinidade do ambiente de condicionou os minerais precipitados. A formação de sílica-gel magnesiana exigiria água com salinidade próxima à marinha e pH superior à 8. Com pH entre 8 e 9, ela precipitaria junto com estevensita e, entre 9 e 10, com talco hidratado. Processos diagenéticos, principalmente a compactação, poderiam transformar a sílica-gel magnesiana em talco hidratado (Rehim et al., 1986). A cristalização da estevensita da Formação Lagoa Feia teria ocorrido em ambiente com pH entre 8-9 e salinidade mínima necessária de 35000 ppm (Rehim et al., 1986). A precipitação teria ocorrido nas águas agitadas de um lago alcalino, rico em magnésio, e com salinidades entre 3500 e 35000 ppm, provavelmente mais próxima do limite superior, dada sua frequente associação com talco hidratado (Rehim et al., 1986).

#### Bacia de Madri, Espanha

A Bacia de Madri é uma das maiores bacias Terciárias da Península Ibérica, com cerca de 15.000 Km<sup>2</sup> (Pozo e Casas, 1999). Apresenta acumulações de argilominerais magnesianos (sepiolita, esmectitas magnesianas, camadas mistas kerolita-esmectita) na localidade de Esquivias, entre depósitos aluviais e lacustres marginais, na chamada "Unidade Intermediária do Mioceno" (Pozo e Casas, 1999). Dentre as unidades litológicas da Unidade Intermediária, ocorre a "Unidade Magnesiana" (MU) que é composta principalmente por mudstones em que duas associações de litofácies (fácies kerolíticas e esmectíticas) se alternam ciclicamente, sendo interpretadas como depósitos de planície lamosa seca a palustres formados as margens de um lago salino-alcalino (Pozo e Casas, 1999).

Este ambiente experimentou alternância de episódios de expansão e de contração, com *input* detrítico (intervalos arenosos) e exposição subaérea (paleossolos), em condições climáticas semi-áridas (Pozo e Casas, 1999). A alternância reportada entre fácies palustres kerolíticas e saponíticas de planícies lamosas na "Unidade Magnesiana" são o reflexo destas expansões e contrações cíclicas na linha de costa do lago (Pozo e Casas, 1999).

A origem da kerolita está relacionada com condições palustres (margem de lago, *ponds* ou ambos) sendo a primeira fase magnesiana neoformada, provavelmente a partir de géis de sílica e magnésio (Pozo e Casas, 1999). A formação de esmectita magnesiana teria ocorrido na diagênese, como produto do aumento de salinidade causado por evaporação, segundo a sequência: kerolita -> interestratificado kerolita-estevensita -> estevensita, Segundo Pozo e Casas (1999), evidências texturais sugerem que a estevensita pode ter sido formada não só por

transformação, mas também por precipitação direta da solução ou de um gel (Pozo e Casas, 1999).

## Bacia de Paris, França

Algumas formações do Eoceno-Oligoceno da Bacia de Paris representam um bom exemplo de deposição evaporítica em ambientes dominantemente continentais resultantes da restrição de um mar epicontinental raso (Calvo *et al.*, 1999). Os sedimentos consistem principalmente em margas, lutitos, dolomitos e gipso (Chamley, 1989).

Durante o Eoceno intermediário, lentes de sepiolita e esmectita juntamente com camadas mais contínuas de esmectita, interestratificado de ilita e esmectita e traços de ilita e caulinita se formaram em regiões de inter-dunas arenosas formadas logo após a retração do mar, em condições fortemente evaporativas (Calvo *et al.*, 1999).

Calvo *et al.* (1999) reconheceu que na Bacia de Paris, os argilominerais competiram com carbonatos para incorporar magnésio e a sílica controlou o processo: quando a sílica estava ausente, o magnésio foi incorporado nos carbonatos e a dolomita se formou. Alternativamente, quando a sílica estava disponível, sepiolita e esmectitas magnesianas se desenvolveram pela extração de magnésio e a calcita se precipitou juntamente com os argilominerais magnesianos.

#### Bacia de Mormoiron, França

A Bacia de Mormoiron, sudeste da França, foi submetida a sedimentação continental entre o Turoniano e Oligoceno (Triat e Trauth, 1972; Trauth, 1977; *apud* Chamley, 1989). Argilominerais magnesianos se formaram em *ponds* fortemente evaporativos, preenchidos por inundações periódicas e submetidos a um clima árido quente. O lago secou completamente algumas vezes, como indicado pela presença de gretas de dissecação, marcas de raízes, e pegadas de vertebrados. Alguns processos de erosão que ocorreram em resposta a episódios de chuva torrencial foram responsáveis pela re-sedimentação local de argilominerais magnesianos e outros materiais (Chamley, 1989).

As fácies próximas à borda do lago são fortemente influenciadas pelo *input* de terrígenos e contém AI-Fe esmectita derivada de solos, comumente associada com ilita, caulinita, e outros minerais detríticos (Chamley, 1989). Fácies transicionais correspondem a interações entre minerais detríticos e soluções iônicas, determinando processos de transformação e o desenvolvimento de AI-Mg-esmectita e paligorskita (Chamley, 1989). As fácies do centro da bacia representam ambientes verdadeiramente químicos onde os minerais se precipitam diretamente por neoformação a partir de soluções iônicas (Chamley, 1989). Os minerais resultantes são considerados evaporíticos por Trauth (1977), incluindo sulfatos (gipsita e celestita), carbonatos (calcita e dolomita) e silicatos (estevensita e sepiolita) (Chamley, 1989).

### Formação Green River, Estados Unidos

A Formação *Green River* de idade Eoceno é composta por depósitos lacustres e fluviais distribuídos por diversas bacias cobrindo partes de Wyoming, Colorado e Utah. Na porção central de Utah, a formação contém minerais incomuns, como a estevensita, dominantemente sob a forma de oolitos, com 1 a 2 mm de diâmetro (Tettenhorst e Moore, 1978; Fig.15).

De acordo com Tettenhorst e Moore (1978), os oolitos de estevensita se formaram por precipitação *in situ* no antigo lago *Green River* a partir dos elementos químicos e materiais coloidais presentes, conforme indicado pela sua estrutura concêntrica. Alguns oolitos apresentam formato achatado, sugerindo que foram depositados em um estado mole ou coloidal e posteriormente se deformaram pela carga sedimentar. Tettenhorst e Moore (1978) encontraram 2% de carbono nos oolitos de estevensita, que segundo eles, pode estar associado ao conteúdo orgânico algal que existia no lago.



Figura 15 - Oolitos de estevensita na Formação Green River (Tettenhorst e Moore, 1978).

## Chamoson, Suíça

Oolitos de mineralogias exóticas, como pelóides de glauconita e oóides de chamosita podem servir como análogo para alguns dos aspectos genéticos dos oolitos de talco estevensita.

Em depósitos localizados em Chamoson, na Suíça, ocorrem oolitos compostos por argilominerais ricos em ferro (chamosita, berthierina e cloritaesmectita), com 1 mm ou mais de diâmetro (Fig.16), juntamente com bioclastos carbonáticos (moluscos, esponjas, braquiópodes e ostracodes) e quartzo detrítico (Delaloye e Odin, 1988).

A formação destes oóides ocorreu em um ambiente marinho com contribuição fluvial (aporte de sedimentos ricos em Fe), onde correntes causavam agitação e rolamento no fundo do mar, propiciando a acreção de argilominerais ao redor de núcleos (Delaloye e Odin, 1988; Houten e Purucker, 1984). Episodicamente, estas correntes se tornavam forte o suficiente para erodir oóides já formados que, fragmentados, serviram como núcleos de novos oóides (Delaloye e Odin, 1988).



Figura 16 - Oóides de argilominerais ferrosos cimentados por calcita. Chamoson, Suiça (modificado de Delaloye e Odin, 1988).

## Oolitos de talco em Rochas do Proterozóico Superior, Congo, África

Oóides de tamanho milimétrico de talco cimentados por sílica e subordinadamente por calcita, dolomita e sulfato ocorrem em uma unidade calcária e

dolomítica do Grupo "Schisto-Calcaire", conhecida como "Pseudo Oolito de Kisantu", de idade Proterozóico, no Congo, África (Noack, 1989). Os oolitos são comumente deformados e achatados (Noack, 1989).

Estes oolitos tem uma composição homogênea e não contém matéria orgânica (Noack, 1989). A sua composição isotópica (+18%o versus SMOW) está no range de argilominerais de baixa temperatura e fora do range composicional de talcos hidrotermais (Noack, 1989).

Através da observação de depósitos mais recentes de argilominerais magnesianos, e de experimentos de síntese destes argilominerais, Noach (1989) concluiu que provavelmente o primeiro mineral a se formar tenha sido a estevensita (ou sepiolita) em um ambiente marinho raso ou lagunar e que, posteriormente estes minerais magnesianos tenham se transformado para talco durante a diagênese, como resultado do aumento de temperatura, entrada de águas salinas ou reequilíbrio cinético (Noack, 1989).

## Bacia de rifte, Olduvai Gorge, Tanzania, África

A Bacia de Olduvai Gorge, Tanzânia, à margem do rifte do leste africano, expõe uma sequência Plio-Pleistocênica espessa de cerca de 100 metros de sedimentos dominantemente vulcanoclásticos depositados em uma bacia fechada com 50 Km de largura, contendo um playa lake (Fig.17; Hover e Ashley, 2003).

Sistemas de rifte continental comumente contém sedimentos vulcanoclásticos com fragmentos de vidro altamente reativos, que geralmente se alteram rapidamente para argilominerais logo após a deposição (Hover e Ashley, 2003).

Estes argilominerais são indicadores sensíveis do ambiente geoquímico de deposição e diagênese (Hover e Ashley, 2003). No ambiente lacustre salino-alcalino da Bacia de Olduvai Gorge os principais minerais diagenéticos formados são esmectitas ricas em Mg e celadonita (Hover e Ashley, 2003).


Figura 17 - A) A localização aproximada da bacia é indicada pela linha tracejada Setas representam as direções do fluxo de sedimentos para a Bacia. B) Reconstrução do ambiente durante o Pleistoceno inicial (~1,75 Ma). Correntes efêmeras drenavam o alto vulcânico de Ngorongoro de leste para sul. Um *playa lake* no centro da bacia expandia e contraia ao longo do tempo. Rios transportando sedimentos quartzo-feldspáticos entravam na bacia de oeste e norte (Hover e Ashley, 2003).

O estudo em alta resolução de mineralogia de argilas transversalmente à Bacia de Olduvai indica que as assembleias de argilominerais ricas em esmectita registram mudanças súbitas no ambiente deposicional original e mudanças pósdeposicionais em ambientes pedogenéticos e diagenéticos (Hover e Ashley, 2003). Os sedimentos de ambientes fluviais mais distantes do lago que foram expostos a processos pedogenéticos, contém dominantemente esmectitas dioctaédricas ricas em Al (Hover e Ashley, 2003). Já os sedimentos da margem e do centro lacustres, que foram expostos a água alcalina e salina do lago, contém várias proporções de esmectitas trioctaédricas ricas em Mg e celadonita (Hover e Ashley, 2003). As esmectitas da borda do lago são estevensita praticamente pura, o que indicaria completa substituição da esmectitas rica em Al por estevensita autigênica rica em Mg, reação favorecida pelo aumento de salinidade e alcalinidade (Hover e Ashley, 2003).

# Lago Malawi e Lago Turkana, Rifte Africano

Análises de argilominerais nos sedimentos Quaternários do Lago Malawi e Turkana, no leste da África, demonstram a sensibilidade destes indicadores minerais a mudanças ambientais (Yuretich e Ervin, 2002). O Lago Malawi apresenta profundidade máxima de 700 m na porção norte do lago e uma pluviosidade média de 1500 a 2500 mm, drenando granitos e xistos, rochas sedimentares, vulcânicas e piroclásticas (Yuretich e Ervin, 2002). A mineralogia de argilas dos sedimentos modernos no hidrologicamente aberto Lago Malawi é influenciada principalmente pelas diferentes áreas fontes, que controlam a composição detrítica (Yuretich e Ervin, 2002). As argilas consistem em esmectita, caulinita e ilita (em ordem de abundância) (Yuretich e Ervin, 2002). A caulinita é mais abundante na porção norte do lago, mais úmida, enquanto a esmectita é mais abundante na porção sul, mais árida (Yuretich e Ervin, 2002).

Um episódio de fechamento de bacia em cerca de 6 a 10 Ka é caracterizado por um elevado conteúdo de esmectita em porções centrais e a sul do lago, consistente com um clima semi-árido e elevada alcalinidade, condições favoráveis para formação e preservação da esmectita, (Fig.18) (Yuretich e Ervin, 2002).

O Lago Turkana, no norte do Kenya possui uma profundidade média de 35 m e máxima de 125 m (Yuretich e Ervin, 2002). Este lago é hidrologicamente fechado, com água moderadamente salina (TDS=2,500 mg/l) e muito alcalina (pH= 9.2; alcalinidade = 20 meq/l), e clima muito árido, com pluviosidade média de 250 mm por ano, drenando principalmente rochas vulcânicas (Yuretich e Ervin, 2002). No Lago Turkana, esmectita é o argilomineral mais abundante nos sedimentos, refletindo a relativa estabilidade deste mineral em contato com água alcalina e levemente salina, contrastando com a distribuição heterogênea de argilominerais no Lago Malawi (Yuretich e Ervin, 2002).



Figura 18 - Esquema das relações propostas entre nível do lago, hidrologia, química da água, e composição das argilas nos sedimentos do Lago Turkana durante os últimos 10 mil anos (modificado de Yuretich e Ervin, 2002).

#### 4. Métodos

Os métodos utilizados para realização deste trabalho foram pesquisa bibliográfica, análise petrográfica quantitativa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), análise isotópica, microscopia óptica com catodoluminescência, microscopia óptica com luz refletida ultravioleta utilizando filtros UV e azul (fluorescência), análise de Carbono Orgânico Total (COT) e pirólise.

# Pesquisa bibliográfica

Foi realizado levantamento bibliográfico de artigos que abordavam temas referentes à evolução tectono-estratigráfica da Bacia de Santos, classificações de rochas carbonáticas e híbridas, argilominerais, sistemas lacustres, métodos analíticos, porosidade e diagênese, principalmente.

# Análise petrográfica quantitativa

Foi realizada a descrição petrográfica de 134 lâminas de dois testemunhos, totalizando 52,2 metros de espessura, e de 5 amostras laterais do poço estudado, utilizando-se um microscópio de luz polarizada ZEISS Imager.A1. As lâminas foram preparadas de amostras impregnadas com resina epoxy azul para ressaltar a porosidade, e completamente tingidas com solução de alizarina e ferrocianeto de potássio para auxiliar na diferenciação dos minerais carbonáticos (Dickson,1965).

A quantificação dos constituintes ocorrentes nas amostras foi feita através de estimativa visual em 117 lâminas, com auxílio de análises de difratometria de raios X (DRX) e da descrição quantitativa de 22 lâminas, executada pela contagem de 300 pontos perpendicularmente à estrutura principal e/ou orientação das partículas. Durante a descrição foram identificados e quantificados os constituintes primários, diagenéticos e tipos de poros, com suas localizações e relações paragenéticas registradas através do software Petroledge (De Ros *et al.*, 2007).

#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram analisadas 20 lâminas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO LS-15 do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras. Após a limpeza e secagem das lâminas, elas foram recobertas com uma delgada camada de carbono, através do metalizador EMITECH K950X, para torná-las condutoras de eletricidade e posteriormente aderidas em suporte condutor de alumínio e analisadas ao MEV.

Foram analisadas 10 lâminas petrográficas em imagens por elétrons retroespalhados, operando em alto vácuo a 20 kV e com distância de trabalho de 12,50mm. Mapas composicionais e microanálises por espectrometria de energia dispersada (EDS) foram obtidos através de equipamento OXFORD Inca-Auto-Mate, acoplado ao MEV.

A imagem por elétrons retroespalhados representa em seus tons de cinza a variação do peso atômico médio dos minerais, com os materiais de peso atômico maior em tons mais claros, enquanto os de mais baixo peso atômico produzem imagens mais escuras.

Dois fragmentos de arenitos talco estevensíticos foram analisados por elétrons secundários no mesmo equipamento, operando em alto vácuo, a 20kV e com distância de trabalho de cerca de 12mm. Para isso, foram aderidos a um suporte condutor de latão e recobertos por uma delgada camada de ouro-paládio por metalizador EMITECH K750X.

Foram analisadas 8 lâminas através do equipamento de mapeamento mineralógico automatizado QEMSCAN 650, operando em alto vácuo a 15 kV e com resolução de 10 µm, 4 destas análises realizadas neste trabalho. Este equipamento permite obter imagens da composição e distribuição dos minerais e da porosidade das amostras. Para confecção dos mapas mineralógicos, o equipamento realiza pontos de microanálise EDS em pequeno espaçamento e os compara com um banco de dados dos espectros de raios-X de minerais de referência.

# Difratometria de raios-X (DRX)

A mineralogia total de 133, e a composição de argilominerais de 41 das 139 amostras estudadas foram determinadas através de análise por difratometria de raios-X em equipamentos Rigaku D/MAX - 2200/PC do CENPES / Petrobras. Algumas destas análises haviam sido previamente realizadas e outras foram solicitadas a partir deste trabalho.

As configurações utilizadas no difratômetro Rigaku foram: 40kV e 34mA de corrente de filamento, fendas de 2mm; 2mm; 0,3mm e 0,6mm. No difratômetro Bruker, as condições de análise foram: 40kV e 40mA de corrente de filamento, fenda Soller de 2,5°, fenda primária de 0,6mm, fenda secundária de 5 mm, detector linear LINXEYE® com abertura de 189 canais, filtro de níquel de 0,02 mm, step size de 0,02°.

Para a caracterização da mineralogia total, as amostras foram pulverizadas, micronizadas e prensadas em um suporte específico, mantendo as partículas randomicamente orientadas, e em seguida analisadas.

Para a análise dos argilominerais, as amostras fragmentadas foram imersas em água destilada, desagregadas por ultrassom (Branson cell disruptor - modelo 350) e, a fração granulométrica inferior a 2 µm foi separada através de centrifugação. Em seguida, prepararam-se as lâminas orientadas pelo método do esfregaço, que posteriormente foram tratadas com etileno-glicol ou glicerol e aquecidas a 490°C, a fim de se identificar os argilominerais.

As análises e interpretações dos difratogramas foram realizadas por técnicos do Centro de Pesquisa da Petrobras, com auxílio de diversos softwares, do banco de minerais PDF-2 (ICDD) e de padrões disponíveis na literatura científica.

# Catodoluminescência (CL)

Foram realizadas análises de catodoluminescência em 1 lâmina petrográfica selecionada, através de um Luminoscópio CITL Mk5-2, operando sob vácuo (0,05 a 0,07 mBar) com feixe de elétrons de 12 kv e 226 mA, acoplado a um microscópio ZEISS Imager.A1 no CENPES / Petrobras.

# Epifluorescência de Ultravioleta

Uma lâmina foi analisada através de epifluorescência de ultravioleta em microscópio Zeiss Imager.A2, com lâmpada de mercúrio e um sistema de filtros verde e azul no CENPES / Petrobras.

# Análise de isótopos estáveis de oxigênio

Neste estudo, foram integrados resultados de 74 análises de isótopos de oxigênio em rocha total previamente realizadas pelo CENPES / Petrobras.

Cerca de 30 gramas foram coletadas de cada uma das 74 amostras de testemunho analisadas no intervalo estudado. Foi realizada a extração de óleo através de soxhlet utilizando metanol 70% e clorofórmio 70%. Posteriormente, cada umas das amostras foi triturada a um tamanho de menos de 80 mesh, e um grama foi separado para as análises em espectrômetro de massa Delta Plus Advantage acoplado a um sistema automático de extração de  $CO_2$  (Gas Bench II) e em espectrômetro Delta V Plus acoplado a um equipamento de preparação de carbonato para extração de  $CO_2$  Kiel IV.

A extração foi feita pela reação entre a rocha triturada e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) em vácuo a 70-75<sup>o</sup>C durante três minutos. Quase todas as análises tiveram erros analíticos máximos de ±0.07‰.

# Análise de Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval

Foram utilizadas 76 análises de carbono orgânico total e 9 por pirólise previamente realizadas nos dois testemunhos estudados neste trabalho pelo CENPES / Petrobras.

Os conteúdos de Carbono Orgânico Total (COT % em peso) foram determinados por combustão num analisador de Carbono Leco®. Apenas as amostras com COT superior a 0,4% foram submetidas à pirólise Rock-Eval. O potencial gerador, as temperaturas máximas de pirólise, e os índices de hidrogênio e oxigênio foram determinados com um analisador Rock-Eval 6.

# 5. Síntese dos Resultados e Considerações Finais

- As rochas analisadas da sucessão rifte do pré-sal da Bacia de Santos são constituídas predominantemente por componentes intrabaciais carbonáticos e não carbonáticos, com contribuição siliciclástica e vulcanoclástica subordinada, compreendendo: 1) oóides, pelóides, intraclastos e laminações singenéticas estevensíticas; 2) bioclastos de bivalves e ostracodes; 3) grãos siliciclásticos, lama detrítica e fragmentos de rochas basálticas.
- A análise das proporções entre estes constituintes permitiu a definição de quatro tipos de rocha: carbonáticas, silici/vulcanoclásticas, estevensíticas e híbridas (sensu Zuffa, 1980).
- O arcabouço estrutural do estágio inicial do rifte foi caracterizado por blocos falhados com soerguimento e exposição de rochas basálticas da Formação Cabiúnas a intensa erosão. Os fragmentos basálticos arredondados presentes nos depósitos clásticos foram provavelmente derivados de reciclagem de depósitos vulcanoclásticos tectonicamente soerguidos da base da seção rifte. A

erosão do embasamento granítico-gnáissico forneceu os grãos siliciclásticos angulosos de granulometria site a areia fina.

- Os oóides estevensíticos/kerolíticos se formaram em condições de moderada energia durante períodos de baixa taxa de sedimentação, como ressaltado pela intensa bioturbação que comumente ocorre nos arenitos *in situ*. Estes depósitos ocorrem intercalados com sedimentos redepositados gravitacionalmente.
- Bioclastos de bivalves e partículas estevensíticas/kerolíticas se formam em ambientes de condições de alcalinidade incompatíveis. Esta é uma indicação de que as rochas nas quais estas partículas ocorrem juntas foram re-depositadas por fluxos gravitacionais. A orientação das conchas de bivalves com a concavidade voltada para cima, vertical e caótica também indica deposição por fluxos turbulentos e rápido soterramento.
- No poço estudado, a Formação Piçarras é representada pela intercalação de rochas estevensíticas e híbridas, enquanto a Formação Itapema é representada pela intercalação de rochas carbonáticas e estevensíticas, com ocorrência subordinada de rochas híbridas. Depósitos de arenitos estevensíticos *in situ* foram identificados na Formação Itapema assim como bioclastos de bivalves foram observados em depósitos da Formação Piçarras.
- A calcita é o constituinte diagenético mais importante na Seção Rifte ocorrendo como cimento e substituindo partículas, com dolomita, sílica e esmectita subordinadas. Os principais processos identificados nas rochas estudadas são cimentação e substituição, seguidas de dissolução, compactação mecânica e química e localmente fraturamento.
- As condições predominantemente alcalinas nas quais os sedimentos da Formação Piçarras foram depositados passaram para as condições mais diluídas da Formação Itapema, que permitiram a proliferação dos bivalves. Esse influxo de água doce pode estar relacionado à mudança climática, possivelmente combinada com o aprofundamento tectônico do lago.

 O estudo dos constituintes singenéticos e eodiagenéticos e de suas relações paragenéticas permitiram reconstruir a evolução das condições lacustres durante o estágio rifte da porção central da Bacia de Santos.

# 6. Referências Bibliográficas

- Abrahão, D. & Warme, J.E. 1990. Lacustrine and associated deposits in a rifted continental margin – lower Cretaceous Lagoa Feia Formation, Campos Basin, offshore Brazil. *In:* Katz, B.J. (Ed.). *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs. American Association of Petroleum Geologists*, Memoir 50, p. 287–305.
- Almeida, F.F.M., Neves, B.B.B. & Carneiro, C.D.R. 2000. The origin and evolution of the South American Platform. *Earth Science Reviews*, 50: 77-111.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo. 2017. Bacia de Santos, Sumário Geológico e Setores em Oferta. Rio de Janeiro, ANP, 20p.
- Armelenti, G., Goldberg, K., Kuchle, J. & De Ros, L.F. 2016. Deposition, diagenesis and reservoir potential of non-carbonate sedimentary rocks from the rift section of Campos Basin, Brazil. *Petroleum Geoscience*, 22 (3): 1-17.
- Bailey, S.W.1980a. Structures of layer silicates. *In:* Brindley GW & Brown G (Eds.). *Crystal strucutures of clay minerals and their X-ray identification*. London, Mineralogical Society, p. 1-123.
- Bertani, R. & Carozzi, A. 1985a. Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous), Campos Basin, Offshore Brazil: Rift Valley Stage Lacustrine Carbonate Reservoirs - I. *Journal of Petroleum Geology*, 8: 37–58.
- 1985b. Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous) Campos Basin, Offshore Brazil: Rift Valley Type Lacustrine Carbonate Reservoirs - II. *Journal of Petroleum Geolology*, 8 (1): 199–220.
- Bohacs, K. M., Carroll, A. R., Neal, J. E. & Mankiewicz P. J. 2000. Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated-sequencestratigraphic– geochemical framework. *In:* E. H. Gierlowski- Kordesch, K. R. Kelts (Eds.). *Lake basins through space and time.* AAPG Studies in Geology 46. Tulsa, Oklahoma, p. 3–34.

- Bracken, B. R. 1994. Syn-Rift Lacustrine Beach and Deltaic Sandstone Reservoirs -Pre-Salt (Lower Cretaceous) of Cabinda, Angola, West Africa. *Lacustrine Reservoirs and Depositional Systems*, 19: 173 – 200.
- Calvo, J. P, Blanc Valleron, M. M., Rodríguez Arandía, J. P., Rouchy, J. M. & Sanz, M. E. 1999. Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments. *In:* M. Thiry, R. Simon-Coinçon (Eds.). Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits. Spec.Publs int. Ass.Sediment. Great Britain, Blackwell Science, 27: 129-151.
- Carlotto, M.A., Silva, R.C.B., Yamato, A.A., Trindade, W.L., Moreira, J.L.P., Fernandes, R.A.R. & Ribeiro, O.J.S. 2017. Libra: A Newborn Giant in the Brazilian Presalt Province. *In:* R. K. Merrill and C. A. Sternbach (Eds). *Giant fields of the decade 2000–2010.* Houston, Texas, AAPG Memoir 113. p. 165–176.
- Carminatti, M., Wolff, B. & Gamboa, L. 2008. New exploratory frontiers in Brazil. *In:* WORLD PETROLEUM CONGRESS, 19., 2008, Madrid, Spain. WPC Proceedings, Madrid, Spain.
- Carvalho, M.D., Praça, U.M., Silva-Telles, A.C., Jahnert, R.J. & Dias, L.D. 2000. Bioclastic carbonate lacustrine facies models in the Campos Basin (Lower Cretaceous), Brazil. *In:* Gierlowski-Kordesch, E., Kelts, K.R. (Eds.). *Lake Basins through Space and Time.* AAPG Studies in Geology 46. Tulsa, Oklahoma, p. 245–255.
- Castro, J.C. 2006. Evolução dos conhecimentos sobre as coquinas-reservatório da Formação Lagoa Feia no trend Badejo-Linguado-Pampo, Bacia de Campos. *Geociências*, UNESP, 25 (2): 175–186.
- Chamley, H. 1989. Clay Sedimentology. Berlin, Springer-Verlag, 623p.
- Chang, H.K., Assine, M.I., Corrêa, F.S., Tinen, J.S., Vidal, A.C. & Koike, L. 2008. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (2 - suplemento): 29-46.
- Darragi, F. & Tardy, Y. 1987. Authigenic Trioctahedral Smectites Controlling pH, Alkalinity, Silica and Magnesium Concentrations in Alkaline Lakes. *Chemical Geology*, 63: 59-72.

- Decarreau, A., Mondesir, H. & Besson, G.1988. Synthèse et stabilité des stevensites, kèrolites, talcs magnésiens et nickelifères entre 80 et 240°C. *C.T. Acad. Sci.*, 308 (2): 301-306.
- Delaloye, M.F & Odin, G.S. 1988. Chamosite, The Green Marine Clay From Chamoson; A Study of Swiss Oolitic Ironstones. *In*: G. S. Odin (Ed.). *Green Marine Clays, Developments in Sedimentology 45.* Paris, Elsevier Science, p. 7– 28.
- De Ros, L.F., Goldberg, K., Abel, M., Victorinetti, F., Mastella, L. & Castro, E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the PETROLEDGE® System. *In:* AAPG ANNUAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 6, 2007, Long Beach, Califórnia. Extended Abstracts, Long Beach, Califórnia.
- Dias, J., Oliveira, J., Vieira, J., 1988. Sedimentological and stratigraphyc analysis of the Lagoa Feia Formation, rift phase of Campos basin, offshore Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*,18: 252–260.
- Dias, J. L. 1998. Análise Sedimentológica e Estratigráfica do Andar Aptiano em Parte da Margem Leste do Brasil e no Platô das Malvinas - Considerações Sobre as Primeiras Incursões e Ingressões Marinhas do Oceano Atlântico Sul Meridional. Porto Alegre, 411 p. Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Dias, J.L. 2005. Tectônica, estratigrafia e sedimentação no Andar Aptiano da margem leste brasileira. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 13 (12): 7-25.
- Dickson, J.A.D. 1965. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature*, 205: 587.
- Dunham, R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. *In:* Ham, W. E. (Ed.). *Classification of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, 1: 108-121.
- Embry, A. & Klovan, J.E. 1971. A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, Northwest Territories. *Canadian Petroleum Geology Bulletin*,19: 730-781.

- Eugster, H. P. & Surdam, R.C. 1973. Depositional Environment of the Green River Formation of Wyoming: A Preliminary Report. *Geological Society of America Bulletin*, 84: 1115-1120.
- Folk, R.L.1962. Spectral subdivision of limestone types. *American Association of Petroleum Geologists*, 1: 62-84.
- Garcia, M.F.S., Letouzey, J., Rudkiewicz, J. L., Filho, A. D. & Lamotte, D. F. 2012. Structural modeling based on sequential restoration of gravitational salt deformation in the Santos Basin (Brazil). *Marine and Petroleum Geology*, 35 (1): 337-353.
- Goldberg, K., Kuchle, J., Scherer, C., Alvarenga, R., Ene, P. L., Armelenti, G. & De Ros, L. F. 2017. Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 80: 412-431.
- Guardado, L.R., Spadini, A.R., Brandão, J.S.L. & Melo, M.R. 2000. Petroleum system of the Campos Basin. In: Mello, M.R., Katz, B. (Eds.). *Petroleum System of South Atlantic Margins.* American Association of Petroleum Geologists, Memoirs, 73. p.317–324.
- Grabau, A.W., 1904. On the Classification of sedimentary rocks. *American geologist*, 33: 228-247.
- Harder, H. 1972. The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, 10: 31-39.
- Harris, N.B. 2000a. Evolution of the Congo rift basin, West Africa: an inorganic geochemical record in lacustrine shales. *Basin Research*, 12: 425–445.
- Herlinger, R. J, Zambonato, E.E. & De Ros, L.F. 2017. Influence of Diagenesis on the Quality of Lower Cretaceous Pre-Salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 87: 1285–1313.
- Horschutz, P. & Scuta, M. 1992. Fácies-perfis e mapeamento de qualidade do reservatório de coquinas da Formação Lagoa Feia do Campo de Pampo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 6: 45–58.

- Houten Van, F.B. & Purucker, M.E. 1984. Glauconitic Peloids and Chamositic Ooids
   Favorable Factors, Constrains, and Problems. *Earth Science Publishers*, 20: 211-243.
- Hover, V. C. & Ashley, G.M. 2003. Geochemical Signatures of Paleodepositional and Diagenetic Environments: A STEM/AEM Study of Authigenic Clay Minerals from an Arid Rift Basin, Olduvai Gorge, Tanzania. *Clays and Clay Minerals*, 51 (3): 231-251.
- Jones, B. F. and Weir, A. L. 1983. Clay Minerals of Lake Abert, an Alkaline, Saline Lake. *Clays and Clay Minerals*, 31 (3): 161-172.
- Jones, B.F. 1986. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *In:* Mumpton, F.A. (Ed.). *Studies in Diagenesis: U.S. Geological Survey Bulletin*, 1578: p. 291–300.
- Katz, B.J., 1995. Factors controlling the development of lacustrine petroleum source rocks — an update. *In:* Huc, A.Y. (Ed.). *Palaeogeography, Palaeoclimate, and Source Rocks*. AAPG Studies in Geology 40. USA, Oklahoma, p. 61–70.
- Khoury, H. N., Eberl, D.D. & Jones, B.F. 1982. Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerais*, 30 (5): 327-336.
- Milani, E. J., Rangel, H. D., Bueno, G. V., Stica, J. M., Winter, W. R., Caixeta, J. M. & Neto, O. C. P. 2007. Bacias Sedimentares Brasileiras – Cartas Estratigráficas. *Boletim de Geociências da Petrobras*,15 (2): 183-205.
- Mizusaki, A.M.P., Petrini, R., Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P. Dias, J., De Min, A.
  & Piccirillo, E.M. 1992. Basalt magmatism along the passive continental margin of SE Brazil (Campos Basin). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111: 143– 160.
- Mohriak, W. U. 2003. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira. *In:* L.
  A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves (Eds.). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil.* Brasília, CPRM, p. 87-165.
- Mondesir, H. 1987. Les système Ni-Mg-Si-H2O: Mesure des coefficients de partage solide/solution pour le couple Ni/Mg. Cristallochimie et stabilité des lizerdites, talcs, Kerolite et lizardite de synthèse. Paris, 185p. Tese de doutorado. Orsay, p. 185.

- Moreira, J. L. P., Madeira, C. V., Gil, J. A. & Machado, M.A.P. 2007. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras*,15 (2), p. 531-549.
- Muniz, M.C. 2014. Tectono-stratigraphic evolution of the Barremian-AptianContinental Continental Rift Carbonates in Southern Campos Basin, Brazil.London, 324 p. Tese de doutorado, Royal Holloway University of London, p. 324.
- Noack, Y, Decarreau, A, Boudzoumou & Trompette, R. 1989. Low-Temperature Oolitic Talc in Upper Proterozoic Rocks, Congo. Journal of Sedimentary Research, 59 (5): 717-723.
- Pereira, M.J. & Feijó, F.J. 1994. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8 (1): 219-234.
- Pozo, M. & Casas, J. 1999. Origin of Kerolite and associated Mg clays in palustrinelacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, 34: 395-418.
- Pozo, M. & Calvo, J. P. 2015. Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. *In:* AES, 19, 2015, Nova York. Nova York, v. 2 (5), p. 229-281.
- Rangel, H.D. & Carminatti, M.. 2000. Rift lake stratigraphy of the Lagoa Feia Formation, Campos Basin, Brazil. *In:* Gierlowski-Kordesch, E., Kelts, K.R. (Eds.). *Lake Basins through Space and Time.* AAPG Studies in Geology 46, p. 225–244.
- Rehim, H. A. A. A., Mizusaki, A. M. P., Carvalho, M. D. & Monteiro, M. 1986. Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia na Bacia de Campos Possíveis Implicações no Ambiente Deposicional. *In:* CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, 1986, Goiânia, Goiás, v. 1, p. 416-423.
- Rodríguez, M. P. 2000. Origin and evolution of magnesium clays in lacustrine environments: sedimentology and geochemical pathways. *In:* AMERICAN CLAY CONFERENCE, 2000, Portugal, v. 1, p. 117-133.
- Sabato Ceraldi, T., and Green, D. 2017, Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. *In:* T. Sabato Ceraldi et al. (Eds.). *Petroleum Geoscience of the West Africa Margin*. London, Geological Society of London Special Publication 438 (1), p. 77-98.

- Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., McNeil, R. & Dickson, J. A. D. 2016. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. AAPG Bulletin, 100 (7): 1135–1164.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., França, A.B., Leite, C.S., Zambonato, E.E., Juschaks, L.C.S., Arienti, L.M., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., Silva, N.G.C., Junior, P.A.M., D'Avila, R.S.F., Souza, R.S., Tonietto, S.N., Anjos, S.M.C., Campinho, V.S. & Winter, W.R. 2010. Carbonate rock classification applied to brazilian sedimentary basins. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 18: 9–29.
- Tettenhorst, R. & Moore Jr, G.E. 1978. Stevensite oolites from the Green River Formation of central Utah. *Journal of Sedimentary Petrology*, 48: 587-594.
- Thompson, D.L., Stilwell, J.D. & Hall, M. 2015. Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and West Africa. *Gondwana Research*: 26–51.
- Tosca, N.J. & Masterson, A.L. 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals*, 49: 165–194.
- Wright, V.P. 1992. A revised classification of limestones. *Sedimentary Geology*, 76: 177-185.
- Wright, V.P. & Barnett, A.J. 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *In:* Grotzinger, J.P., James, N. (Eds.). Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production. *The Geological Society of London*, 418: p. 209–219.
- Yuretich, R. F. 1986. Controls on the composition of modern sediments, Lake Turkana, Kenya. *In:* Frostick, L.E. et al. (Eds). *Sedimentation in the African Rifts*. London, Geological Society Special Publication 25, p. 141-52.
- Yuretich, R.F. & Ervin, C.R. 2002. Clay Minerals as Paleoenvironmental Indicators in Two Large Lakes of the African Rift Valleys: Lake Malawi and Lake Turkana. *In:* Renaut, R.W., Ashley, G.M. (Eds.). *Sedimentation in Continental Rifts*. SEPM Special Publication 73, p. 221-232.
- Zuffa, G. G. 1980. Hybrid Arenites: Their Composition and Classification. *Journal of Sedimentary Petrology*, 50 (1): 21-29.

Zuffa, G. G. 1985. Optical Analyses of Arenites: Influence of Methodology on Compositional Results. *In:* G.G. Zuffa (Ed). *Provenance of Arenites, NATO-ASI*. Dordrecht, Reidel Publ. Co., p. 165-189.

# 7. ARTIGO SUBMETIDO - DEPOSITIONAL AND DIAGENETIC PROCESSES IN THE PRE-SALT RIFT SECTION OF A SANTOS BASIN AREA, SE BRAZIL

# JSR 2018-153 Receipt of New Paper by the Journal of Sedimentary Research

Dear Authors,

Manuscript 2018-153 entitled "Depositional and diagenetic processes in the Pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil", of which you are listed as a coauthor, has been approved for review by the Journal of Sedimentary Research.

You may check on the status of this manuscript by selecting the "Check Manuscript Status" link at the following URL:

https://sepmjsr.allentrack.net/cgibin/main.plex?el=A3BE1CmI6A3HmD3F6A9ftdQhDbeiClK4 GKHP1melXEAZ

(Press/Click on the link above to be automatically sent to the web page. Please note that these links may be too long to fit on one line and may need to be pasted into your browser separately.)

Very sincerely,

Gary Hampson, Peter Burgess Co-Editors JSR

This email was generated by AllenTrack, the electronic submission & review site for JSR. If there are any errors or missing attachments, please email the editorial office, jsedres@gmail.com. Thank you!

# Depositional and diagenetic processes in the Pre-salt rift section of a Santos

# Basin area, SE Brazil

# C.O.N. Leite<sup>1</sup>, C.M.A Silva<sup>1</sup> and L.F. De Ros<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Petrobras Research Center, Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>2</sup> Geosciences Institute, Rio Grande do Sul Federal University, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract: A petrological study was performed on cores and sidewall samples of a well drilled through the rift pre-salt section of Lower Cretaceous of central Santos Basin, eastern Brazilian coast. The studied rocks are constituted predominantly by carbonate and noncarbonate intrabasinal components, with subordinate extrabasinal non-carbonate contribution. During Barremian early rift sedimentation, intense syngenetic precipitation of magnesium clays under highly alkaline conditions deposited arenites constituted by stevensite ooids and peloids, as well as hybrid, re-sedimented deposits mixed with bivalve and ostracod bioclasts, siliciclastic and volcanoclastic grains of the Picarras Formation. Freshening of the lacustrine environment provided the conditions required to the proliferation of bivalves and sedimentation of the bioclastic deposits of the Itapema Formation. Massive structure of the deposits, chaotic to concave-up orientation and mixing of the bivalves with stevensitic particles indicates re-deposition by gravitational flows. The main diagenetic processes in rift stevensitic and hybrid rocks are the cementation and replacement of grains by calcite, dolomite, silica and smectite. Silici/volcanoclastic mudrocks present intense replacement by dolomite. In the bivalve rudstones, the main diagenetic processes were dissolution of the shells and cementation of the intraparticle and interparticle pores by calcite and, subordinatelly, by dolomite and silica. The study of the syngenetic and eodiagenetic constituents and their paragenetic relations allowed reconstructing the evolution of lacustrine environmental conditions during the rift stage in the central area of the basin. This study aimed to provide a better understanding of the genesis and diagenetic evolution of the rift pre-salt deposits of Santos Basin, within the context of evolution of the lake system in which the sediments were deposited.

Key-words: Pre-salt; Santos Basin; rift; Mg clays; carbonates

#### INTRODUCTION

The Santos Basin is located at the southeastern region of the Brazilian continental margin, being the largest offshore sedimentary basin in Brazil with an area of 350.000 km<sup>2</sup> extended to the 3.000 m bathymetry (Fig. 1; Moreira *et al.*, 2007). It is separated from the Campos Basin, to the North, by the Cabo Frio Arch, and from the Pelotas Basin, to the south, by the Florianópolis Platform (Moreira *et al.*, 2007).

The first exploration efforts in the basin date to the 1970's, and were followed by numerous discoveries of post-salt turbidite reservoirs (Chang *et al.*, 2008). The first pre-salt discovery in Santos Basin occurred in 2005, with well 1-RJS-617D (Parati; Carlotto *et al.*, 2017). In the following years, several discoveries, including the Lula, Búzios, Sapinhoá, Lapa, Mero and Sururu fields, confirmed the huge potential of Santos Basin pre-salt reservoirs (Carlotto *et al.*, 2017; Abelha and Petersohn, 2018). The main source rocks of this large volume of hydrocarbons are organic rich shales from the rift section (Neobarremian-Eoaptian) that occur in more distal areas of the basin (Moreira *et al.*, 2007; Carlotto *et al.*, 2017). As in the adjacent Campos Basin, the main pre-salt reservoir rocks of Santos Basin are lacustrine carbonates, corresponding to bivalve rudstones and grainstones from the rift section and to fascicular calcite crusts, spherulitic rocks, intraclastic grainstones and rudstones from the sag section (Moreira *et al.*, 2007; Carlotto *et al.*, 2007).

Rift deposits from southeastern Brazilian marginal basins attracted much research and exploration interest. Several studies were performed on the Campos Basin pre-salt section (Bertani and Carozzi, 1985a; 1985b; Dias *et al.*, 1988; Abrahão and Warme, 1990; Horschutz and Scuta, 1992; Carvalho *et al.*, 2000; Guardado *et al.*, 2000; Rangel and Carminatti, 2000; Dias, 2005; Castro, 2006; Carminatti *et al.*, 2008, Muniz, 2014; Armelenti *et al.*, 2016; Goldberg *et al.*, 2017). However, relatively fewer studies were carried out in the Santos Basin (Terra et al., 2010; Carlotto et al., 2017), as well as on the African margin pre-salt counterpart (Bracken, 1994; Thompson et al., 2015; Saller et al., 2016; Sabato Ceraldi and

Green, 2017). Generally, these studies have focused the upper rift bioclastic rudstones and grainstones, which constitute important reservoirs, e.g., in the Mero Field of the Libra area (Abelha and Petersohn, 2018). Consequently, the basal rift deposits of Santos Basin (Piçarras Formation) are still poorly studied, essentially because of their lower economic importance.

The aim of this study is to characterize the depositional and diagenetic processes of the rift deposits of the pre-salt sedimentary succession in a well cored in central Santos Basin. With this objective, an integrated sedimentological/petrological study was performed, and a model of lacustrine evolution from Barremian to early Aptian was proposed.

#### **GEOLOGICAL SETTING**

After the consolidation of Gondwana supercontinent, a phase of intracratonic sedimentation occurred during the Paleozoic in the Paraná, Parnaíba, and Amazonas interior sedimentary basins of Brazil, with several depositional cycles (Almeida et al., 2000; Mohriak, 2003; Milani et al., 2007). Extensional efforts dating from the Upper Jurassic to the Lower Cretaceous affected the Gondwana and resulted in the supercontinent fragmentation. The generated rift basins were initially filled by basaltic floods (Misuzaki et al., 1992). In this context, the Santos Basin was formed.

The rifting was diachronous along the Brazilian coast and characterized by faulted and rotated blocks, with half-grabens housing thick sedimentary successions at their depocenters (Milani *et al.*, 2007). The structural framework of the eastern segment of Brazilian Margin is defined by normal faults oriented preferentially parallel to the coast, locally segmented by transfer zones (Milani et al., 2007).

Moreira et al. (2007) defined 3 supersequences in the Santos Basin, namely the Rift, Post-Rift and Drift Supersequences. The Piçarras and Itapema Formations comprise the sedimentary record of the Santos Basin Rift Supersequence, and constitute the object of this study (Fig. 2).

During the Barremian, the lacustrine sediments of Piçarras Formation were deposited on the basaltic rocks of the Camboriú Formation (Moreira *et al.*, 2007). Moreira *et al.* (2007) defined

the Piçarras Formation as composed by alluvial polymictic sandstones and conglomerates at proximal areas, and by sandstones, siltstones and shales of talc-stevensitic composition in lacustrine areas.

During the Neobarremian and early Aptian, and still under strong structural control, bivalve rudstones, grainstones, wackestones and packstones of the Itapema Formation were deposited in a lacustrine environment (Moreira *et al.*, 2007).

The sediments of the Barra Velha Formation were deposited in alkaline lakes during the Aptian stage above a regional unconformity that marks the end of rift phase, known as the Pre-Alagoas Unconformity (Dias, 1988; Dias, 1998; Moreira *et al.*, 2007). The Barra Velha deposits correspond mainly to intraclastic grainstones and rudstones, to fascicular calcite crusts, laminites and stevensitic claystones with calcite spherulites (Terra *et al.*, 2010; Wright and Barnett, 2015; Herlinger et al, 2017).

At the end of the Aptian, the formation of a volcanic barrier known as Dorsal of São Paulo prevented the free circulation of marine waters under an arid climate, promoting the precipitation of the thick (locally more than 2,000 m) evaporites of the Ariri Formation (Dias, 1998; Dias, 2005).

Following the evaporites deposition, marine conditions were established, promoting the sedimentation of the Camburi, Frade and Itamambuca Groups (Albian to the Recent), corresponding to the Drift Supersequence of Santos Basin (Milani *et al.*, 2007; Moreira *et al.*, 2007).

#### METHODS

Two cores, with a total of 52.2 meters and 5 sidewall samples were analyzed (Fig. 3). A total of 139 samples were impregnated with blue epoxy resin for the preparation of thin sections, which were stained with a solution of alizarine and potassium ferricyanide for the identification of carbonate minerals (Dickson, 1965). The thin sections were described and quantified, 117 through visual estimation with DRX support, and 22 by counting 300 points in each thin section along transects perpendicular to the rock structure and fabric. During the description, aspects of texture, fabric and composition of the primary and diagenetic

constituents, as well as pore types were identified and quantified, and their locations and paragenetic relationships were recorded. The cores were described with support of the petrographic analyses, in the format of an integrated sedimentological log (Fig. 3). Scanning electron microscopy (SEM) and compositional analyses were performed in 20 selected thin sections. Ten were examined in the backscattered electrons (BSE) mode and 2 in secondary electrons mode using a ZEISS EVO LS15 microscope equipped with elemental analysis support of energy-dispersive spectrometry (EDS) by an OXFORD Inca-Auto-Mate and an OXFORD Inca/AZtec microanalyses systems. Other 8 thin sections were analyzed through automated mineralogical mapping using a QEMSCAN 650 equipment. Whole-rock X-ray diffractometry was executed in 133 samples. These and the clay fraction mineral composition of 41 samples were analyzed using RIGAKU D/MAX - 2200/PC and Bruker D8 diffractometers. Cathodoluminescence was performed in one thin section using a CITL Mk5-2 luminoscope. Fluorescence was performed on one thin section using a Zeiss Imager.A2 microscope with a mercury lamp and green and blue filters. Oxygen stable isotopes analyses were executed on 74 whole samples using Delta Plus Advantage and Delta V Plus spectrometers coupled with Gas Bench II and a Kiel IV automatic systems of CO<sub>2</sub> extraction. Total Organic Carbon analyses (COT) were performed on 76 samples with a Carbono Leco® equipment and Rock-Eval pyrolysis analyses were performed in 9 samples using a Rock-Eval 6 analyser.

#### RESULTS

#### **Primary Constituents**

Most of the studied rocks consist of mixtures of siliciclastic, volcanoclastic, stevensitic and carbonate constituents, in variable proportions. The petrographic characterization of this wide compositional variety is expressed on a triangular diagram with these main types of constituents at its vertices (Fig. 4), modified from the diagram for the classification of carbonate intrabasinal, non-carbonate intrabasinal, and non-carbonate extrabasinal rocks, and hybrid arenites proposed by Zuffa (1980), as well as from the compositional diagram

proposed by Armelenti *et al.* (2016) for classifying the rift deposits of Campos Basin. Siltsized constituents were also quantified and considered in this compositional evaluation.

The siliciclastic grains consist of angular grains of monocrystalline quartz, K-feldspars, plagioclase, muscovite and biotite of fine sand to silt size. Volcanoclastic grains are represented by sub–rounded to rounded, basaltic rock fragments, with hemicrystalline and holocrystalline textures, of pebble to silt size. Part of the basaltic rock fragments are altered to **celadonite**, process that probably occurred in the source areas. The stevensitic particles are ooids, peloids, intraclasts and rare composite ooids, of predominantly medium to fine sand size. Syngenetic stevensitic clay laminations occur locally. The carbonate particles consist mainly of bivalve and ostracod bioclasts, and rarely of bioclastic intraclasts.

A textural classification of the 95 clastic rift section particulate sedimentary rocks plotted in Figure 4 is represented in a Folk (1968) modified textural diagram (Fig. 5). The 72 plotted hybrid and stevensitic rocks, include 48 arenites (*sensu* Zuffa, 1980), 11 muddy (siltic) arenites, 5 slightly conglomeratic arenites, 3 conglomeratic arenites, 4 sandy conglomerates and 1 conglomeratic muddy (siltic) arenite. The 23 plotted carbonate rocks, include 21 rudstones (equivalent to 10 conglomerates, 10 sandy conglomerates and 1 siltic arenite).

#### **Diagenetic Processes and Products of the Rift Section**

Diagenetic constituents occurring in the rift rocks include calcite, smectite, silica, dolomite, pyrite, titanium oxides, tunisite, barite, and saddle dolomite. The dissolution of stevensitic particles, volcanic rock fragments and carbonate bioclasts was limited. Dehydratation of stevensitic particles generated shrinkage pores. Figure 3 presents the distribution of major diagenetic constituents in the 4 lithotypes identified in the rift section. Photomicrographs, backscattered electrons and cathodoluminescence images illustrating the diagenetic processes and products are presented for the silici/volcanoclastic, stevensitic, hybrid and carbonate rocks in the next section of this paper.

**Calcite** is the most abundant diagenetic constituent in hybrid rocks, and in most of stevensitic and carbonate rocks, occurring mainly in macrocrystalline and blocky habits, and

subordinately as drusiform, rims, spherulitic and microcrystalline habits. Macrocrystalline, blocky and drusiform calcite is a common and abundant interparticle cement, cementing also moldic and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts in carbonate, stevensitic and hybrid rocks. Calcite is scarce in silici/volcanoclastic rocks, where occurs replacing feldspar grains. Blocky, spherulitic, macrocrystalline and microcrystalline calcite usually replace stevensitic ooids, peloids, intraclasts and volcanic rock fragments, as well as smectite interparticle cement, and locally syngenetic Mg clay laminations in stevensitic and hybrid rocks.Macrocrystalline calcite fills fractures in carbonate rocks.

**Dolomite** is the most abundant diagenetic constituent in the silici/volcanoclastic rocks and the second most important in stevensitic, carbonate and hybrid rocks, occurring mainly with macrocrystalline and blocky habits, and subordinately microcrystalline. Dolomite occurs as interparticle cement and filling intraparticle and moldic pores in articulated ostracods, dissolved stevensite ooids and bivalve bioclasts and replacing stevensite ooids and peloids, ostracod bioclasts and calcite interparticle cement in stevensitic, hybrid and carbonate rocks. In stevensitic and in silici/volcanoclastic and stevensitic hybrid rocks, dolomite also replaces smectite interparticle cement and locally syngenetic clay laminations. In bioclastic rudstones and grainstones, and in carbonate hybrid conglomerates, macrocrystalline and blocky dolomite replace bivalve bioclasts. Non-ferroan and ferroan dolomite with blocky, macrocrystalline and microcrystalline habits are abundant in silici/volcanoclastic rocks, replacing siliciclastic grains and detrital siliciclastic clay, ostracod and phosphatic bioclasts and volcanic rock fragments. Ferroan dolomite occur filling interparticle and intraparticle pores and replacing stevensitic particles, ostracods, phosphatic bioclasts and volcanic rock fragments in hybrid rocks and rarely in stevensitic arenites. Saddle dolomite occur filling interparticle pores, intraparticle and moldic pores in bivalve bioclasts and stevensitic particles and replacing calcite interparticle cement, bivalve bioclasts and stevensitic particles in carbonate, hybrid and stevensitic rocks.

**Silica** occurs mainly as quartz and subordinately as chalcedony. Prismatic, blocky, macrocrystalline, microcrystalline, drusiform and rims of quartz fill interparticle pores, as well as intraparticle and moldic pores in ostracod and bivalve bioclasts in stevensitic, carbonate

and hybrid rocks. Prismatic, macrocrystalline and microcrystalline quartz also replace ostracod and bivalve bioclasts, stevensitic particles, phosphatic bioclasts, and calcite interparticle cement in carbonate, stevensitic and hybrid rocks. Macrocrystalline quartz fills fractures in carbonate and stevensitic rocks. Chalcedony fills interparticle and intraparticle pores, and replaces stevensitic particles, bivalve and ostracod bioclasts, calcite and dolomite interparticle cement in stevensitic, hybrid and carbonate rocks. Chalcedony is scarce in silici/volcanoclastic rocks, where it occurs replacing detrital siliciclastic mud and locally ostracods.

Microcrystalline **smectite** replaces feldspar grains and volcanic rock fragments in silici/volcanoclastic rocks. Smectite rims and microcrystalline aggregates fill interparticle pores and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts and replace volcanic rock fragments and feldspar grains in stevensitic and hybrid rocks.

**Pyrite** with microcrystalline, blocky and macrocrystalline habits replaces siliciclastic mud and volcanic rock fragments in silici/volcanoclastic rocks. In stevensitic rocks, pyrite replaces the stevensitic particles and syngenetic laminations, as well as volcanic rock fragments, calcite and dolomite cements. In carbonate rocks, blocky pyrite replaces stevensitic ooids, bivalve bioclasts, calcite and dolomite cements. In hybrid rocks, blocky, macrocrystalline and microcrystalline pyrite replaces stevensitic particles and syngenetic interparticles and syngenetic laminations, volcanic rock fragments, calcite and smectite interparticle cements.

**Titanium oxides** occur as microcrystalline to blocky crystals, replacing stevensitic ooids and syngenetic laminations, volcanic rock fragments and siliciclastic mud in stevensitic, silici/volcanoclastic, and hybrid rocks.

**Tunisite** (NaCa<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl) occur as macrocrystalline crystals replacing feldspar grains and siliciclastic mud in silici/volcanoclastic rocks and replacing feldspar crystals in volcanic rock fragments in stevensitic rocks. Locally, scarce prismatic **barite** fills fractures in silici/volcanoclastic rocks.

#### Lithologic Types of the Rift Section

Four lithologic types were identified in the rift section: silici/volcanoclastic rocks, carbonate rocks, stevensitic rocks and hybrid rocks. The stevensitic and hybrid rocks are the most abundant types.

Silici/volcanoclastic rocks.--- Silici/volcanoclastic rocks are those in which primary constituents correspond to more than two-thirds of siliciclastic and volcanoclastic grains. They correspond approximately to non-continuous 9.2 meters of the analyzed cores (17, 6%) and to 27 of the total 140 studied rocks from the rift section (Fig. 3).

The silici/volcanoclastic rocks comprise laminated and massive mudrocks composed by silt to fine sand angular siliciclastic grains (quartz, K-feldspar, plagioclase, muscovite and biotite), detrital siliciclastic clays, rounded basaltic rock fragments and phosphatic bioclasts, with minor amounts of ostracod bioclasts and stevensitic peloids (Fig. 6). The phosphatic bioclasts are non-fragmented bones of small fishes. X-ray diffraction analyses performed in five mudrocks show quartz, K-feldspar, micas and plagioclase as the main siliciclastic grains and clay minerals, mainly illite and interstratified illite-smectite and locally kaolin. The total organic carbon content of 10 samples ranges from 0.1 to 3.62 %.

The most important diagenetic process in the silici/volcanoclastic rocks is the replacement of grains and mud by ferroan and non-ferroan dolomite and subordinately by smectite, tunisite, pyrite, titanium oxides and calcite. Petrographic porosity of silici/volcanoclastic rocks is low (up to 8%), corresponding mostly to moldic pores and intragranular pores in basaltic rock fragments and intracrystalline pores due to dissolution of dolomite. Total Bulk porosity corresponds essentially to microporosity.

**Stevensitic rocks.---** In the stevensitic rocks, more than two-thirds of the grains correspond to stevensitic particles. They correspond approximately to non-continuous 22.3 meters of the analysed cores (42.7%), and to 55 of the total 140 studied rocks from the rift section (Fig. 3 and 4). Besides stevensitic particles, these rocks may also contain carbonate or silici/volcanoclastic grains (Fig. 7).

The stevensitic rocks comprise massive and laminated well to moderately sorted fine to medium grained arenites, fine to very fine grained siltic arenites, medium grained slightly conglomeratic and conglomeratic arenites and locally mudrocks (siltstones and rarely claystone). Those rocks are composed by stevensitic ooids, peloids and intraclasts, siliciclastic grains (quartz, feldspar, biotite, muscovite, rare pyroxene), rounded basaltic rock fragments, carbonate bioclasts (ostracods and bivalves) and phosphatic bioclasts. Rarely, magnesium clay mineral syngenetic laminations occur.

Some of the stevensitic rocks are almost totally composed by magnesium clay mineral particles, corresponding to non-continuous 5.1 meters of the analysed cores and to 16 of the total 55 studied stevensitic rocks. These rocks are well-sorted, medium- to fine-grained arenites with massive structure, commonly presenting ichnofossils characterized by simple vertical cylindrical burrows 0.3-0.5 cm wide and 1-2.5 cm long (Fig. 8). These arenites are essentially composed by stevensitic ooids, with minor amounts of peloids and intraclasts, and less than 5% of other particles, such as ostracod bioclasts, quartz and muscovite grains, bivalve bioclasts and volcanic rock fragments. XRD analyses of 6 of these arenites show that they are composed by trioctahedral smectite (probably stevensite), kerolite and interestratified kerolite/smectite. Stevensite is a magnesium clay mineral of the smectite group with formula: Na<sub>0.16</sub>(Mg<sub>2.92..0.08</sub>)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O (Chamley, 1989). Kerolite is a hydrated and disordered form of talc with formula: Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O (Pozo and Casas, 1999). Total organic carbon analyses of 6 stevensite arenites showed low values, varying from 0.1 to 0.26 %.

The stevensitic ooids present a concentric structure, commonly with deformed shape (Fig. 8), presumably due to early dehydration. The stevensitic ooids present nuclei constituted of ostracod, bivalve and fosfatic bioclasts, simple and polycompound stevensitic ooids, peloids and intraclasts, quartz, feldspars and micas grains, and volcanic rock fragments (Fig. 8).

The main diagenetic processes occurring in the stevensitic rocks were the interparticle cementation by calcite, dolomite, silica and smectite, and the replacement of the ooids and peloids by calcite, dolomite, silica, pyrite and titanium oxides. The dehydratation of stevensitic ooids and peloids generated shrinkage pores. Dissolution generated moldic and

intraparticle pores in stevensitic ooids, and intracrystalline pores in calcite and dolomite cements. Petrographic porosity of stevensitic rocks ranges from 0 to 14.33 %.

**Carbonate rocks.**— Carbonate rocks, as defined by Armelenti et al. (2016) are those with more than two-thirds of the grains corresponding to carbonate allochems. They correspond approximately to non-continuous 7.9 meters of the analyzed cores (15,1%), and to 23 of the total 140 studied rocks from the rift section, all of them belonging to Itapema Formation (Figs. 3 and 4). The carbonate rocks correspond mainly to poorly-sorted rudstones constituted by pebble to sand-sized bivalve bioclasts, with massive structure, and chaotic to oriented fabric defined by preferential concave-upward orientation of the shells (Fig. 9). The framework of these rocks is supported by disarticulated, whole and sligtly fragmented bivalve bioclasts, with interstitial, highly fragmented, sub-rounded, sand-sized bivalves (Fig. 9). Minor constituents comprise ostracods, stevensitic ooids and peloids, silt to very fine sand-sized quartz, muscovite and feldspar grains, phosphatic bioclasts and rare stevensitic intraclasts and carbonate intraclasts with microcrystalline texture. Locally, some coarse to very coarse bivalve grainstones also occur.

The main diagenetic process occurring in the carbonate rocks were the neomorphism of the aragonitic bivalve shells and their dissolution, followed by calcite intraparticle cementation, which is also the main interparticle cement. Dolomite and silica also occur as interparticle cement and replacing bivalve bioclasts. Dissolution generated moldic and intraparticle pores in the bivalve bioclasts, and intracrystalline pores in calcite, and dolomite interparticle cements. Moldic pores in ostracods, stevensitic ooids, peloids and intraclasts are also frequent. Locally, open fractures, interparticle pores, intraparticle pores in phosphatic bioclasts, intercrystalline pores between calcite and quartz cements and vugular pores are present. Petrographic porosity in carbonate rocks ranges from 0 to 15.5 %.

**Hybrid rocks.---** The hybrid rocks are characterized by mixture of siliciclastic/volcanoclastic grains, carbonate bioclasts and stevensitic particles, having a proportion between one-third and two-thirds of its main component. Some hybrid rocks are

formed by only two of these components. They correspond approximately to non-continuous 12.8 meters of the analysed cores (24.5%) and to 35 of all the 140 studied rocks (Fig. 3 and 4), being classified into three groups, according to their predominant composition: stevensitic hybrid rocks, silici/volcanoclastic hybrid rocks, and carbonate hybrid rocks (Fig 4).

Stevensitic hybrid rocks are the most common among the studied samples, characterized by the predominance of stevensitic constituents in relation to carbonate and silici/volcanoclastic grains (Fig. 10). These rocks are characterized mainly by siltic arenites, arenites and mudrocks and subordinately by conglomeratic arenites. The laminated, moderately-sorted fine- to very fine-grained siltic arenites are composed by stevensitic ooids and peloids, siliciclastic grains (quartz, feldspar, muscovite and biotite), basaltic rock fragments and, locally, by ostracod bioclasts. The laminated, moderately-sorted, medium-grained arenites are composed by stevensitic ooids, peloids and intraclasts, ostracods and bivalve bioclasts, basaltic rock fragments, siliciclastic grains (quartz, feldspar and micas), basaltic rock fragments, carbonate bioclasts (ostracods and rare bivalves), phosphatic fragments and locally magnesium clay mineral syngenetic laminations. The massive, fine-grained, moderately-sorted conglomeratic arenites are composed mainly by stevensitic ooids and bivalve bioclasts and rare bivalves), phosphatic fragments and locally magnesium clay mineral syngenetic laminations. The massive, fine-grained, moderately-sorted conglomeratic arenites are composed mainly by stevensitic ooids and bivalve bioclasts and in minor amounts by ostracods, quartz grains and phosphatic bioclasts.

The main diagenetic constituents occurring in stevensitic hybrid rocks are calcite and dolomite as interparticle cements and replacing the particles. Locally, ferroan dolomite and saddle dolomite occur filling intraparticle pores and replacing particles. Dehydratation and dissolution of stevensitic ooids and peloids generated shrinkage and moldic pores. Subordinately, there are pores from shrinkage of smectite interparticle cement, moldic pores in ostracod bioclasts, intracrystalline pores in calcite cement and fracture pores. Petrographic porosity in stevensitic hybrid rocks ranges from 0.5 to 5 %.

Silici/volcanoclastic hybrid rocks are characterized by the predominance of siliciclastic and volcanoclastic grains in relation to other grains (Fig. 10). These rocks are laminated and characterized mainly by sandy siltstones, and subordinately by medium-grained, poorlysorted siltic arenites and slightly conglomeratic arenites. Those rocks are composed by angular, silt-sized siliciclastic grains (quartz, feldspars, biotite and muscovite), sand and gravel-sized rounded basaltic rock fragments, with minor contribution of stevensitic ooids and peloids, carbonate bioclasts (ostracods and less commonly bivalves) and phosphatic bioclasts. Locally, syngenetic magnesium clay laminations occur in sandy siltstones.

The most important diagenetic constituents occurring in silici/volcanoclastic hybrid rocks are calcite and dolomite as interparticle cements and replacing particles. Locally, ferroan dolomite fills intraparticle pores and replaces particles. The main pore types are shrinkage pores in stevensitic ooids and peloids and in smectite interparticle cement. Petrographic porosity in silici/volcanoclastic hybrid rocks ranges from 0.5 to 5 %.

**Carbonate hybrid rocks** are those in which bivalve and ostracod bioclasts predominate in relation to other grains (Fig. 10). These rocks are represented by conglomeratic medium- to coarse-grained arenites and subordinately by medium-grained slightly conglomeratic arenites and arenites. The conglomeratic arenites are massive and poorly-sorted, being composed by bivalve bioclasts, ostracods, stevensitic ooids and peloids, rounded volcanic rocks fragments and angular siliciclastic grains (quartz, K-feldspar and muscovite).

The most important diagenetic processes occurring in carbonate hybrid rocks are interparticle calcite cementation and replacement of particles by calcite and dolomite. The main pore types are intraparticle and moldic pores in bivalve and ostracod bioclasts. Secondarily, shrinkage pores in stevensitic ooids and peloids. Petrographic porosity in carbonate hybrid rocks ranges from 0 to 3 %.

#### DISCUSSION

#### **Depositional conditions**

Silici/volcanoclastic rocks.--- The angular siliciclastic grains in the laminated and massive rift silici/volcanoclastic mudrocks originated from crystalline basement erosion, and were probably carried by hypopycnal flows within the lake, settling from suspension. The

rounded basaltic fragments present in the clastic deposits were probably derived from recycling of tectonically uplifted volcanoclastic deposits from the base of the rift section.

**Syngenetic magnesium silicates.**— Some of the stevensitic rocks are composed almost entirely by syngenetic magnesium silicate particles deposited *in situ*. Syngenetic magnesium silicates occur in several alkaline lacustrine and palustrine settings at different ages, including in the Eocretaceous of Campos Basin, Brazil (Bertani and Carozzi, 1985a; 1985b; Rehim *et al.*, 1986; Dias, 1988; Armelenti *et al.*, 2016; Herlinger *et al.*, 2017), in the Tertiary of Madrid Basin, Spain (Pozo and Casas, 1999; Pozo and Calvo, 2015), in the Neocretaceous-Oligocene of Mormoiron Basin, France (Chamley, 1989; Calvo *et al.*, 1999), in the Eocene-Oligocene of Paris Basin, France (Chamley, 1989), in the Eocene Green River Formation, USA (Eugster and Surdam, 1973; Tettenhorst and Moore, 1978), in the Pliocene-Plestocene Olduvai Gorge Basin, Tanzania (Hover e Ashley, 2003), and in the Quaternary of Lakes Yoa, northern Chad (Darragi and Tardi, 1987) Malawi and Turkana, East Africa (Yuretich, 1986; Yuretich and Ervin, 2002) and Lake Abert, USA (Jones and Weir, 1983; Jones, 1986).

Laboratory experiments have been carried out with the aim of understanding the conditions required to precipitation of some magnesium clay minerals (Harder, 1972; Mondesir, 1987; Decarreau et al., 1988; Tosca and Masterson, 2014). Tosca and Masterson (2014) examined the effects that variations of pH, Mg/Si and salinity in synthetic solutions (similar to those found in alkaline and saline environments) generated in the precipitated products at ambient temperature. Experiments conducted at high salinity (NaCl<sub>i</sub> = 0.46 mol/Kg) and Mg/Si = 1 precipitated kerolite-like phases at pH higher than 8.7. Above pH 9.4, stevensite-like phases was precipitated, with minor amounts of interstratificated kerolite. The authors concluded that the mechanisms that control the formation of kerolite and stevensite phases are similar, and that stevensite is favored at higher pH.

A similar process of formation was interpreted by Rehim et al. (1986) for the talc-stevensitic ooids of Lagoa Feia Formation from Campos Basin rift interval which according to the authors formed by chemical precipitation of talc and high crystallinity stevensite from agitated waters of a magnesium-rich alkaline lake. The formation of stevensite would be favored by high concentrations of Si and Mg and pH ranging from 8 to 9 (Rehim et al., 1986).

Considering the information and evidence, the *in situ* stevensitic deposits, composed almost entirely by magnesium clay ooids were formed by syngenetic precipitation in in slightly agitated, alkaline lake waters. The less common syngenetic laminations and peloids were probably formed in lower energy environments. The pure stevensitic deposits would represent the background sedimentation of the lake at periods and areas of lower depositional rates (as demonstrated by the intense bioturbation) that were interrupted by the gravitational re-sedimentation of the facies discussed below.

**Hybrid rocks.---** Some of the studied hybrid rocks are composed by a mixture of stevensitic/kerolitic particles with bivalve bioclasts. As already mentioned, the stevensitic and kerolitic ooids, peloids and laminations require high alkaline conditions to form with pH of at least 8.7 or even above 9 (Tosca and Masterson, 2014).

Some studies have investigated the tolerance of different species of bivalve mollusks to varied alkalinity, salinity and temperature conditions in marine (Calabrese and Davis, 1970; Locke, 2008) and lacustrine environments (Vonhof et al., 2013). Calabrese and Davis (1970) showed that some of the bivalve species analyzed by them could not reproduce successfully in waters where the pH remained appreciably above 9 and others would not be able to reproduce successfully above pH 8.25. Consequently, the high alkaline conditions required for forming stevensitic and kerolitic particles should also represent a limiting control on the bivalves life and reprocuction. This implies that deposits composed by the genetically incompatible mixture of stevensite ooids and bivalve bioclasts should be a product of gravitational redeposition of sediments formed in shallow environments with distinct alkalinity to relatively deeper lacustrine settings, as interpreted by Goldberg *et al.* (2017) for the rift deposits of Campos Basin.

The local occurrence of magnesium clay mineral laminations associated with siliciclastic grains, phosphatic bioclasts and ostracods in silici/volcanoclastic and stevensitic hybrid

mudrocks probably represent lacustrine *in situ* background syngenetic sedimentation under low energy conditions, with input of decanted siliciclastic silt brought by hypopycnal flows.

**Bioclastic deposits.---** As already mentioned, the mixing of stevensitic particles with bivalve bioclasts implies in gravitational redeposition of these constituents (cf. Goldberg et al., 2017). This is also suggested by the mixing of whole, pebble and granule-sized bivalve shells with fragmented, subrounded, sand-sized bioclasts in the poorly-sorted rudstones, as the size and shape selection is a well-documented effect of hydraulic reworking by traction (Kidwell e Bosence, 1991).

The predominantly chaotic to concave-upwards orientation of the bivalve bioclasts is another important indication of the depositional process of the rudstones. Bivalve shells are predominantly deposited with downward concave orientation by tractive flows (Fig. 11; Middleton, 1967; Clifton and Boggs, 1970; Allen, 1984; Jahnert *et al.*, 2012). Middleton (1967) demonstrated the predominant upward concave or vertical orientation of bivalve bioclasts deposited by experimental turbidity currents (Fig. 11), and that turbidity flows with higher density deposit a greater proportion of shells with upward concave- orientation. Allen (1984) also performed experimental settling of bivalve valves from suspension, and concluded that they are deposited with predominant upward concave orientation. Middleton (1967) observed that the original orientation of bivalves deposited by turbidity flows can be easily changed to downward concave by action of currents or waves.

Considering all the evidence, the massive, poorly-sorted bivalve rudstones of the rift section were re-deposited to relatively deeper settings by high-density gravity flows probably driven by tectonism, storms, and/or slope destabilization. The preservation of the upward concave orientation of the bivalve bioclasts points out to a rapid burial, what is consistent with the high subsidence rates occurring at the rift section. Harris (2000b) and Thompson *et al.* (2015) postulated that the equivalent coquina deposits of Toca Formation in Congo and Cabinda basins in the African rift counterpart were gravitationally deposited by slumping of unconsolidated sediment from adjacent shallow carbonate shoals. Goldberg et al. (2017)

devised a similar understanding of depositional processes for the rift bioclastic deposits of Campos Basin.

#### **Diagenetic conditions**

The earliest diagenetic process occurring in rift stevensitic and hybrid arenites and conglomerates was the interparticle and intraparticle cementation and the replacement of volcanic rock fragments by authigenic smectites. The eodiagenetic authigenesis of smectite in these rocks was probably favored by the alkaline composition of the lake water, rich in Si, Mg and Ca supplied mainly by interaction with the basaltic rocks and possibly by hydrothermal fluids (Mckinley et al., 2003).

The microcrystalline pyrite that replaced volcanic rock fragments and stevensitic constituents in silici/volcanoclastic, stevensitic and hybrid rocks was probably generated during eodiagenesis by bacterial sulphate reduction (Berner, 1984; Westrich and Berner, 1984; Holmer and Storkholm, 2001). On the other hand, the blocky and macrocrystalline pyrite that replace particles and cements was probably related to thermal sulphate reduction (TSR) during mesodiagenesis (Machel, 2001).

The abundant eodiagenetic precipitation of macrocrystalline and blocky calcite cementing and replacing particles and smectite cements in stevensitic and hybrid arenites and conglomerates and in bivalve rudstones is related to the concentration of calcium in the lake water and interstitial fluids derived from the alteration and dissolution of volcanic rocks and of carbonate. The commonly coarse crystal size of eodiagenetic calcite cement was probably related to a relatively dilute or brackish composition of the lake and pore fluids.

Eodiagenetic microcrystalline quartz and chalcedony filling interparticle pores and replacing carbonate and stevensitic particles in the rift deposits were probably sourced from dissolution of the abundant magnesium clay minerals, siliciclastic grains and volcanic rock fragments (Hesse, 1989). The mesodiagenetic precipitation of quartz with prismatic and blocky habits filling interparticle and intraparticle pores and fractures in stevensite arenites and bivalve rudstones is probably related to hydrothermal fluids, as observed in the rift section of Campos Basin (Goldberg *et al.*, 2017; Herlinger *et al.*, 2017).

The precipitation of dolomite was favored by the alkaline composition of lacustrine and eodiagenetic waters. The smaller amount of diagenetic dolomite in relation to calcite in the stevensitic and hybrid rocks is probably related to preferential incorporation of magnesium by the clay minerals, as recognized by Calvo et al. (1999) in Paris Basin. The ferroan dolomite cementing and replacing silici/volcanoclastic mudrocks and stevensitic and silici/volcanoclastic hybrid mudrocks may have been formed by bacterial iron reduction, methanogenesis or thermal decarboxylation of organic matter (Morad, 1998). Without carbon isotope analyses, it is impossible to define the geochemical zone in which this diagenetic mineral was formed. The post-compaction, blocky and macrocrystalline dolomite that occurs mainly replacing particles and interparticle cements were probably originated by thermal descarboxylation during mesodiagenesis (Morad, 1998). In most basins, saddle dolomite precipitation is a late, burial diagenetic product, precipitated in temperatures ranging between 60 and 150 °C (Radke and Mathis, 1980; Spötl and Pitman, 1998). Saddle dolomite has been frequently associated with hydrothermalism, but it can also indicate formation from nonfocused fluids at relatively deep burial conditions (Machel, 1987; Machel and Lonnee, 2002). Saddle dolomite occurs in the studied carbonate and stevensitic rocks of Itapema Formation filling intraparticle pores in bioclasts and replacing particles and interparticle cements. It occurs as fracture-filling phase of possible hydrothermal origin in only one sample of stevensitic slightly conglomeratic arenite.

Tunisite occurs replacing feldspar grains and siliciclastic mud in silici/volcanoclastic rocks. The first description of this mineral came from a Pb-Zn deposit at Sakiet Sidi Youssef, Tunisia, where it occurs associated with pyrite, marcasite, sphalerite and calcite in veins (Johan et al., 1969). Derivation from hydrothermal fluids is a probable origin for tunisite in the studied rocks.

The late barite is probably precipitated from hydrothermal fluids ascending through faults (Savage, 2004).

#### Diagenetic evolution of the rift lithologic types

**Silici/volcanoclastic rocks.---** The unstable composition of basaltic fragments and feldspars grains lead to their replacement by smectite, pyrite, titanium oxides, tunisite, dolomite and calcite in the silici/volcanoclastic rocks. The most important diagenetic process occurring at these rocks is the replacement by ferroan and non-ferroan dolomite (Fig. 12). The sequence of the main diagenetic processes and products is summarized in Figure 13:

(1) Microcrystalline smectite replacing feldspar grains and volcanic rock fragments. (2) Microcrystalline pyrite replacing siliciclastic mud and volcanic rock fragments. (3) Macrocrystalline calcite replacing feldspar grains. (4) Fibrous chalcedony replacing siliciclastic mud and locally ostracods. (5) Macrocrystalline, blocky and microcrystalline ferroan and non ferroan dolomite replacing siliciclastic grains and detrital clay, ostracod and phosphatic bioclasts, and basaltic rock fragments. (6) Blocky titanium oxides replacing basaltic rock fragments and siliciclastic mud. (7) Mechanical compaction. (8) Rock fracturing. (9) Dissolution of volcanic rock fragments and of replacive dolomite. (10) Macrocrystalline tunisite replacing feldspar grains and detrital siliciclastic clay. (11) Prismatic barite filling fractures. (12) Macrocrystalline and blocky pyrite replacing siliciclastic mud and basaltic rock fragments.

**Stevensitic rocks.**— Most of the analysed stevensite arenites were cemented by smectite, calcite, dolomite and silica before any significant compaction. Stevensitic ooids and peloids were often replaced by calcite, dolomite, silica, pyrite and titanium oxides. Volcanic rock fragments and feldspar grains were commonly replaced by smectite and calcite, while bioclasts were partially replaced by dolomite and silica (Fig. 14). The sequence of the main diagenetic processes in the studied stevensitic rocks is summarized in Figure 15:

(1) Rims of smectite lining interparticle pores and microcrystalline smectite filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracods, replacing feldspar grains and volcanic rock fragments. (2) Microcrystalline and mosaic quartz as interparticle cement and replacing ooids, locally intergrown with smectite rims. Fibrous chalcedony filling interparticle pores and
intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts, replacing ostracods, bivalves and stevensitic ooids and peloids. (3) Macrocrystalline, blocky, drusiform, and rarely spherulitic and microcrystalline calcite filling interparticle pores and moldic and intraparticle pores in bivalve and ostracod bioclasts, replacing stevensitic ooids, peloids, feldspar grains, volcanic rock fragments and interparticle smectite cement. (4) Microcrystalline pyrite replacing stevensitic ooids, peloids, volcanic rock fragments and Mg clay laminations. (5) Blocky, macrocrystalline and microcrystalline dolomite filling interparticle pores and intraparticle and moldic pores in articulated ostracods and stevensitic ooids, replacing stevensitic ooids, peloids, ostracod bioclasts, rarely phosphatic bioclasts and syngenetic laminations, replacing smectite, calcite, microcrystalline quartz cements. Rarely, ferroan dolomite filling interparticle pores and replacing stevensitic ooids. (6) Shrinkage of stevensitic ooids and peloids. (7) Mechanical compaction. (8) Blocky titanium oxides replacing stevensitic ooids and volcanic rock fragments. (9) Shrinkage of stevensitic ooids and peloids. (10) Rock fracturing. (11) Dissolution of stevensitic particles and of calcite and dolomite cements generating intraparticle and moldic pores, and intracrystalline pores, respectively. (12) Macrocrystalline tunisite replacing feldspar crystals in volcanic rock fragments. (13) Macrocrystalline, prismatic and blocky quartz filling interparticle pores, intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts and filling fractures, replacing stevensitic ooids and peloids, bivalve bioclasts and calcite cements. (14) Saddle dolomite filling intraparticle pores in bivalve bioclasts, replacing interparticle calcite cement and replacing stevensitic ooids and peloids, bivalve and ostracod bioclasts. (15) Blocky and macrocrystalline pyrite replacing stevensitic ooids, peloids, volcanic rock fragments, magnesium clay mineral laminations and calcite and dolomite cements;

**Carbonate rocks.---** The originally aragonitic bivalve bioclasts were neomorphised to calcite, as shown by pseudomophic growth lines. The shell dissolution was intense, followed by calcite interparticle and subordinately intraparticle cementation and replacement of bivalves by saddle or rhombohedral dolomite and silica (Fig. 16). Calcite is the volumetrically most important interparticle cement, followed by dolomite and quartz. The sequence of the

main diagenetic processes identified in the studied rudstones and grainstones of bivalves is summarized in Figure 17:

(1) Neomorphism of aragonite bivalve shells to calcite. (2) Macrocrystalline, blocky and prismatic rims of calcite filling interparticle pores. (3) Dissolution of non-neomorphised bivalve shells. (4) Drusiform, macrocrystalline and blocky calcite filling intraparticle and moldic pores in bivalve and ostracod bioclasts and interparticle pores. (5) Chalcedony and microquartz filling interparticle and intraparticle pores in bivalve bioclasts and replacing ostracod, bivalve and phosphatic bioclasts, stevensitic ooids and peloids and calcite interparticle cement. (6) Macrocrystalline and blocky dolomite filling interparticle pores and intraparticle pores in bivalve bioclasts, replacing bivalves, ostracods and stevensitic ooids and peloids and calcite interparticle cement. (7) Dissolution of bivalve bioclasts, calcite, dolomite and chalcedony cements. (8) Mechanical compaction. (9) Chemical compaction locally generating stylolites. (10) Rock fracturing. (11) Prismatic, macrocrystalline, blocky and drusiform quartz filling interparticle pores and intraparticle and moldic pores in bivalve bioclasts, replacing calcite interparticle cements, bivalve and ostracod bioclasts, stevensitic ooids and peloids; macrocrystalline quartz filling fractures. (12) Macrocrystalline calcite filling fractures and intraparticle pores in bivalve bioclasts. (13) Saddle dolomite filling interparticle pores and intraparticle pores in bivalve bioclasts, replacing interparticle calcite cement and stevensitic ooids and bivalve bioclasts. (14) Dissolution of bivalve and ostracod bioclasts, stevensitic ooids and peloids and of calcite and dolomite cements. (15) Blocky pyrite replacing stevensite ooids, bioclasts, and calcite and dolomite cements.

**Hybrid rocks.---** Different diagenetic patterns are recognized in the carbonate, stevensitic and silici/volcanoclastic hybrid rocks.

**Carbonate hybrid rocks.---** The most important diagenetic processes are interparticle calcite cementation and replacement of particles by calcite and dolomite (Fig 18). Smectite interparticle cement and replacing volcanic rock fragments occurs only in a sample relatively rich in volcanic rock fragments and stevensitic particles. The sequence of

the main diagenetic processes affecting the carbonate hybrid rocks is summarized in Figure 19:

(1) Smectite rims lining and filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts, and microcrystalline smectite replacing volcanic rock fragments. (2) Drusiform, blocky, macrocrystalline and prismatic calcite rims filling interparticle and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts; macrocrystalline and microcrystalline calcite replacing stevensite ooids, peloids and volcanic rock fragments. (3) Chalcedony replacing ostracod and bivalve bioclasts. (4) Microcrystalline pyrite replacing stevensitic ooids and peloids and volcanic rock fragments. (5) Blocky and mosaic dolomite filling intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts; macrocrystalline and microcrystalline dolomite replacing calcite interparticle cement and stevensitic ooids and peloids, and ostracod bioclasts. (6) Mechanical compaction. (7) Prismatic and mosaic quartz filling interparticle pores and macrocrystalline quartz replacing stevensitic ooids and bivalve bioclasts. (8) Dissolution of bivalve bioclasts. (9) Saddle dolomite filling intraparticle and moldic pores in stevensitic ooids and bivalve bioclasts. (10) Blocky and macrocrystalline pyrite replacing calcite interparticle cement, stevensitic ooids and peloids and volcanic rock fragments.

Silici/volcanoclastic and stevensitic hybrid rocks.--- Silici/volcanoclastic and stevensitic hybrid rocks have similar diagenetic patterns. The most important diagenetic processes were the cementation and replacement of particles by calcite and dolomite (Fig. 18). The occurrence of ferroan dolomite filling intraparticle pores and replacing particles is probably related to the presence of siliciclastic and volcanoclastic grains. Saddle dolomite, dissolution and fracturing occur only in stevensitic hybrid rocks. The sequence of the main diagenetic processes present in silici/volcanoclastic and stevensitic hybrid rocks is summarized in Figure 20:

(1) Microcrystalline smectite and smectite rims lining and filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts, and replacing volcanic rock fragments and feldspar grains. (2) Macrocrystalline calcite filling interparticle pores, drusiform and

blocky calcite filling intraparticle pores in bivalve and ostracod bioclasts, blocky, spherulitic and macrocrystalline calcite replacing stevensite ooids, peloids, intraclasts and syngenetic laminations, volcanic rock fragments, feldspar grains and smectite cement. (3) Microcrystalline pyrite replacing stevensite ooids, peloids and syngenetic laminations and volcanic rock fragments. (4) Chalcedony filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracod bioclasts and replacing stevensite ooids, peloids, ostracod and bivalve bioclasts and calcite interparticle cement. (5) Macrocrystalline and blocky non ferroan and ferroan dolomite filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracod bioclasts, and replacing stevensite ooids, peloids, syngenetic laminations, ostracod, bivalve and phosphatic bioclasts, volcanic rock fragments, calcite and smectite cements. (6) Shrinkage of stevensitic particles and smectite cements. (7) Mechanical compaction. (8) Blocky titanium oxides replacing stevensite ooids and syngenetic laminations. (9) Shrinkage of stevensite particles and smectite cements. (10) Prismatic and mosaic quartz filling interparticle pores and intraparticle pores in ostracod and bivalve bioclasts, replacing calcite interparticle cement, and stevensite ooids and bivalve bioclasts. (11) Rock fracturing. (12) Dissolution of stevensite particles and of calcite cement. (13) Saddle dolomite filling intraparticle pores in stevensite ooids and replacing calcite interparticle cement, stevensitic ooids and peloids, ostracod and bivalve bioclasts. (14) Blocky and macrocrystalline pyrite replacing stevensite ooids, peloids and syngenetic laminations, volcanic rock fragments, calcite and smectite cements.

# Lacustrine environmental evolution during the rift phase

The interaction of lacustrine waters and hydrothermal fluids with the basaltic rocks during the early rift phase raised the Mg and Si concentrations, leading to high alkaline conditions that favored the extensive precipitation of syngenetic Mg silicates. However, the occurrence of bivalves in the Piçarras Formation suggests periods or areas of decreased alkalinity, favoring their local and/or temporary proliferation. These could be related to climatic variations, alternating relatively more humid periods in the general arid conditions. Gravitational flows triggered by storms or tectonics mixed sediments from shallower portions of the lake forming

redeposited stevensitic and hybrid arenites. These conditions determined the occurrence of interlayered in situ and re-deposited stevensitic arenites, siltic arenites and mudrocks, and hybrid arenites, conglomeratic arenites and mudrocks. The increase of bivalves towards the top of the rift section, shown by the carbonate rocks of the Itapema Formation, suggests a general decrease in the alkalinity of the lacustrine environment. The contact between the Piçarras and the Itapema formations is defined by the Intra-Barremian Unconformity (126,4 Ma; Moreira et al., 2007), which is marked by a density log shift from the substantially lower values related to the high content in Mg clays of the Picarras Formation. The base of Itapema Formation is characterized by a thick package of dolomitized silici/volcanoclastic mudrocks with high potassium spectral gamma ray log values, which represents relatively deep water. The relatively low d180 values of the dolomite could suggest less evaporative condition and higher lake level, or merely precipitation under deeper burial. Organic carbon content as high as 3,62 % of these rocks indicate reducing, deep water conditions. Above the basal mudrocks, the bivalve and ostracod rudstones and grainstones commonly present stevensitic ooids and peloids. The presence of stevensitic rocks and particles among the carbonate and hybrid deposits of Itapema Formation shows that the highly alkaline conditions were still prevalent locally during the dominantly freshwater Itapema conditions. Besides the mixture of stevensite particles and bivalve bioclasts, the variable fragmentation of the bivalve shells, as well as the widespread occurrence of concave upward orientation of the shells, suggest gravitational re-deposition, as observed in Campos Basin (Goldberg et al., 2017).

### CONCLUSIONS

• The analyzed rocks from Santos Basin rift Pre-salt succession are constituted predominantly by carbonate and non-carbonate intrabasinal components, with subordinate siliciclastic and volcanoclastic contribution, comprising: 1) stevensitic ooids, peloids, intraclasts and syngenetic laminations, 2) bivalve and ostracod carbonate bioclasts, 3) siliciclastic grains, detrital mud, and basaltic rock fragments.

• The proportions among these constituents defined four main rock types: carbonate, silici/volcanoclastic, stevensitic, and hybrid *sensu* Zuffa (1980).

• The structural framework of the initial rift stage was characterized by faulted blocks with uplifted highs, exposing the basaltic rocks of Cabiúnas Formation to intense erosion. The rounded basaltic fragments present in the clastic deposits were probably derived from recycling of tectonically uplifted volcanoclastic deposits from the base of the rift section. Erosion of the granitic–gneissic basement below the basaltic floods provided the silt to fine sand-sized, angular siliciclastic grains.

•The stevensite-kerolite ooids were formed under moderate energy during periods of reduced depositional rate, as highlighted by their commonly intense bioturbation. Such deposition was commonly intercalated with by gravitationally redeposited sediments.

• Bivalve bioclasts and stevensitic particles were formed in environments of different alkanity conditions. This is indicating that the stevensitic, hybrid and carbonate rocks in which those particles occur together were redeposited by gravitational flows. The predominant chaotic and concave upward orientation of bivalve bioclasts also indicates deposition from turbulent flow suspension and rapid burial.

• In the studied well, The Piçarras Formation is represented by the intercalation of stevensitic and hybrid rocks, while the Itapema Formation is represented mostly by the intercalation of carbonate and stevensitic rocks, with minor occurence of hybrid and silici/volcanoclastic rocks. *In situ* deposits of stevensite arenites were identified in the Itapema Formation and bivalve bioclasts were observed in the Piçarras Formation as well.

• The most important interparticle and replacive diagenetic constituent in the rift section is calcite, with subordinate dolomite, silica and smectite. The main processes identified in the studied rocks are cementation and replacement, followed by dissolution, mechanical and chemical compaction and locally fracturing.

•The predominantly alkaline conditions in which the Piçarras Formation sediments were deposited passed to freshwater conditions of the Itapema Formation, in which the bivalves proliferated. This freshwater inflow may be related to climate change, possibly combined with tectonic deepening of the lake. •The study of the syngenetic and eodiagenetic constituents and their paragenetic relations allowed reconstructing the evolution of lacustrine environmental conditions during the rift stage of central Santos Basin.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank to PETROBRAS S.A. for access to samples, well logs, for the analyses performed and for permission to publish this work.

### REFERENCES

- ABELHA, M. AND PETERSOHN, E., 2018. The State of the Art of the Brazilian Pre-Salt Exploration. AAPG Annual Convention & Exhibition, Salt Lake City, Utah. ANP: <u>http://www.anp.gov.br/images/Palestras/State\_art\_pre-salt\_Brazil\_AAPG\_2018.pdf</u>
- ABRAHÃO, D. AND WARME, J.E., 1990, Lacustrine and associated deposits in a rifted continental margin lower Cretaceous Lagoa Feia Formation, Campos Basin, offshore Brazil, *in* Katz, B.J., ed., Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs: American Association of Petroleum Geologists, Memoirs 50, p. 287–305.
- ALLEN, J.R.L, 1984, Experiments on the settling, overturning and entrainment of bivalve shells and related models: Sedimentology, v. 31, p. 227-250.
- ALMEIDA, F.F.M., NEVES, B.B.B. AND CARNEIRO, C.D.R., 2000, The origin and evolution of the South American Platform: Earth Science Reviews, v. 50, p. 77-111.
- ARMELENTI, G., GOLDBERG, K., KUCHLE, J. AND DE ROS, L.F., 2016, Deposition, diagenesis and reservoir potential of non-carbonate sedimentary rocks from the rift section of Campos Basin, Brazil: Petroleum Geoscience, v. 22 (3), p. 1-17.
- BERNER, R. A., 1984, Sedimentary pyrite formation: An update\*: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 48, p. 605-615.
- BERTANI, R. AND CAROZZI, A., 1985a, Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous) Campos Basin, Offshore Brazil: Rift Valley Type Lacustrine Carbonate Reservoirs – I: Journal of Petroleum Geolology, v. 8 (1), p. 37–58.

- BERTANI, R. AND CAROZZI, A., 1985b, Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous) Campos Basin, Offshore Brazil: Rift Valley Type Lacustrine Carbonate Reservoirs - II: Journal of Petroleum Geolology, v. 8 (1), p. 199–220.
- BRACKEN, B. R., 1994, Syn-Rift Lacustrine Beach and Deltaic Sandstone Reservoirs Pre-Salt (Lower Cretaceous) of Cabinda, Angola, West Africa: Lacustrine Reservoirs and Depositional Systems, v. 19, p. 173 – 200.
- CALABRESE, A. AND DAVIS, H.C., 1970, Tolerances and requirements of embryos and larvae of bivalve molluscs: Helgoländer Wiss Meeresunters, v. 20, p. 553-564.
- CALVO, J. P, BLANC-VALLERON, M. M., RODRÍGUEZ-ARANDÍA, J. P., ROUCHY, J. M. AND SANZ., 1999, Authigenic Clay Minerals in Continental Evaporitic Environments, *in* M. Thiry, R.
  Simon-Coinçon, eds., Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits: Spec. Publs int. Ass.Sediment, Blackwell Science 27, p. 129-151.
- CARLOTTO, M.A., SILVA, R.C.B., YAMATO, A.A., TRINDADE, W.L., MOREIRA, J.L.P., FERNANDES, R.A.R. AND RIBEIRO, O.J.S., 2017, Libra: A Newborn Giant in the Brazilian Presalt Province, *in* R. K. Merrill and C. A. Sternbach, eds., Giant fields of the decade 2000– 2010: AAPG Memoir 113, p. 165–176.
- CARMINATTI, M., WOLFF, B. AND GAMBOA, L., 2008, New exploratory frontiers in Brazil: 19th World Petroleum Congress, Proceedings.
- CARVALHO, M.D., PRAÇA, U.M., SILVA-TELLES, A.C., JAHNERT, R.J. AND DIAS, L.D., 2000, Bioclastic carbonate lacustrine facies models in the Campos Basin (Lower Cretaceous), Brazil, *in* Gierlowski-Kordesch, E., Kelts, K.R., eds., Lake Basins through Space and Time: AAPG Studies in Geology 46, p. 245–255.
- CASTRO, J.C., 2006, Evolução dos conhecimentos sobre as coquinas-reservatório da Formação
  Lagoa Feia no trend Badejo-Linguado-Pampo, Bacia de Campos: Geociências, UNESP, v. 25
  (2), p. 175–186.
- CHAMLEY, H., 1989, Clay sedimentology: Berlin, Springer-Verlag, 623p.
- CHANG, H.K., ASSINE, M.L., CORRÊA, F.S., TINEN, J.S., VIDAL, A.C. AND KOIKE, L., 2008, Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos: Revista Brasileira de Geociências, v. 38 (2), p. 29-46.

- CLIFTON, H. E. AND JUNIOR, S. B., 1970, Concave-up Pelecypod (Psephidia) Shells in Shallow Marine Sand, Elk River Beds, Southwestern Oregon: Journal of Sedimentary Petrology, v. 40 (3), p. 888-897.
- DARRAGI, F. AND TARDY, Y., 1987, Authigenic Trioctahedral Smectites Controlling pH, Alkalinity, Silica and Magnesium Concentrations in Alkaline Lakes: Chemical Geology, v. 63, p. 59-72.
- DECARREAU, A., MONDESIR, H. AND BESSON, G., 1988, Synthèse et stabilité des stevensites, kèrolites, talcs magnésiens et nickelifères entre 80 et 240°C: Paris, C.T. Acad. Sci., v. 308 (2), p. 301-306.
- DIAS, J., OLIVEIRA, J. AND VIEIRA, J., 1988, Sedimentological and stratigraphic analysis of the Lagoa Feia Formation, rift phase of Campos basin, offshore Brazil: Revista Brasileira de Geociências, v.18, p. 252–260.
- DIAS, J. L., 1998, Análise Sedimentológica e Estratigráfica do Andar Aptiano em Parte da Margem
  Leste do Brasil e no Platô das Malvinas Considerações Sobre as Primeiras Incursões e
  Ingressões Marinhas do Oceano Atlântico Sul Meridional
  [PhD Thesis]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 411 p.
- DIAS, J.L., 2005, Tectônica, estratigrafia e sedimentação no Andar Aptiano da margem leste brasileira: Boletim de Geociências da Petrobras, v.13 (12), p. 7-25.
- DICKSON, J.A.D., 1965, A modified staining technique for carbonates in thin section: Nature, v. 205, p. 587.
- EUGSTER, H. P. AND SURDAM, R.C., 1973, Depositional Environment of the Green River Formation of Wyoming: A Preliminary Report: Geological Society of America Bulletin, v. 84, p. 1115-1120.
- FOLK, R.L., 1968, Petrology of Sedimentary Rocks: Hemphill Publishing, Austin, 170 p.
- GARCIA, M.F.S., LETOUZEY, J., RUDKIEWICZ, J. L., FILHO, A. D. AND LAMOTTE, D. F., 2012, Structural modeling based on sequential restoration of gravitational salt deformation in the Santos Basin (Brazil): Marine and Petroleum Geology, v.35 (1), p. 337-353.
- GOLDBERG, K., KUCHLE, J., SCHERER, C., ALVARENGA, R., ENE, P. L., ARMELENTI, G.AND DE ROS, L. F., 2017, Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin:Marine and Petroleum Geology, v. 80, p. 412-431.

- GUARDADO, L.R., SPADINI, A.R., BRANDÃO, J.S.L. AND MELO, M.R., 2000, Petroleum system of the Campos Basin, *in* Mello, M.R., Katz, B., eds., Petroleum System of South Atlantic Margins: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 73, p. 317–324.
- HARDER, H., 1972, The role of magnesium in the formation of smectite minerals: Chemical Geology, v. 10, p. 31-39.
- HARRIS, N.B., 2000b, Toca Carbonate, Congo Basin: Response to an Evolving Rift Lake, *in* Mello,
  M.R., Katz, B.J., eds., Petroleum Systems of South Atlantic Margins: AAPG Memoir 73, p. 341–361.
- HERLINGER, R. J, ZAMBONATO, E.E. AND DE ROS, L.F., 2017, Influence of Diagenesis on the Quality of Lower Cretaceous Pre-Salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil: Journal of Sedimentary Research, v. 87, p. 1285–1313.
- HESSE, REINHARD., 1989, Silica Diagenesis: Origin of Inorganic and Replacement Cherts: Earth-Science Reviews, v. 26, p. 253-284.
- HOLMER, M. AND STORKHOLM, P., 2001, Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review: Freshwater Biology, v. 46, p. 431- 451.
- HORSCHUTZ, P. AND SCUTA, M. 1992, Fácies-perfis e mapeamento de qualidade do reservatório de coquinas da Formação Lagoa Feia do Campo de Pampo: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 6, p. 45–58.
- HOVER, V. C. AND ASHLEY, G.M. 2003, Geochemical Signatures of Paleodepositional and Diagenetic Environments: A STEM/AEM Study of Authigenic Clay Minerals from an Arid Rift Basin, Olduvai Gorge, Tanzania: Clays and Clay Minerais, v. 51 (3), p. 231-251.
- JANNERT, R., PAULA, O., COLLINS, L. STROBACH, E. AND PEVZNER, R., 2012, Evolution of a coquina barrier in Shark Bay, Australia by GPR imaging: Architecture of a Holocene reservoir analog: Sedimentary Geology, v. 281, p. 59-74.
- JOHAN, Z., POVONDRA, P. AND SLÁNSKY, E., 1969, Tunisite, a New Carbonate from Tunisia: Journal of the Mineralogical Society of America, v. 54, p. 1-13.
- JONES, B. F. AND WEIR, A. L., 1983, Clay Minerals of Lake Abert, an Alkaline, Saline Lake: Clays and Clay Minerals, v. 31 (3), p. 161-172.

- JONES, B.F., 1986, Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments, *in* Mumpton, F.A., ed., Studies in Diagenesis: U.S. Geological Survey Bulletin, v. 1578, p. 291–300.
- KHOURY, H. N., EBERL, D.D. AND JONES, B.F., 1982, Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert, Nevada: Clays and Clay Minerais, v. 30 (5), p. 327-336.
- KIDWELL, S. M. AND BOSENCE, D. W. J. ,1991, Taphonomy and Time-Averaging of Marine Shelly Faunas, *in* Allison, P. A. and Briggs, D. E., eds., Taphonomy, releasing the data locked in the fossil record: Topics in Geobiology, p.115-209.
- LOCKE, A., 2008, Tabulated Observations of the pH Tolerance of Marine and Estuarine Biota: Fisheries and Oceans Canada, Moncton, p. 1-28.
- MACHEL, H.G., 1987, Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction: Geology, v. 15, p. 936-940.
- MACHEL, H. G. AND LONNEE, J., 2002, Hydrothermal dolomite—a product of poor definition and imagination: Sedimentary Geology, v. 152, p. 163–171.
- MCKINLEY, J. M., WORDEN, R. H. AND RUFFELL, A.H., 2003, Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis: Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ, v. 34, p. 109–128.
- MACHEL, H.G., 2001, Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings old and insights: Sedimentary Geology, v. 140, p. 143–175.
- MILANI, E. J., RANGEL, H. D., BUENO, G. V., STICA, J. M., WINTER, W. R., CAIXETA, J. M. AND NETO, O. C. P., 2007, Bacias Sedimentares Brasileiras – Cartas Estratigráficas: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15 (2), p. 183-205.
- MIDDLETON, G. V., 1967, The orientation of concavo-convex particles deposited from experimental turbidity currents: Journal of Sedimentary Petrology, v. 37 (1), p. 229-232.
- MIZUSAKI, A.M.P., PETRINI, R., BELLIENI, G., COMIN-CHIARAMONTI, P. DIAS, J., DE MIN, A. AND PICCIRILLO, E.M., 1992, Basalt magmatism along the passive continental margin of SE Brazil (Campos Basin): Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 111, p. 143–160.
- MOHRIAK, W. U., 2003, Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira, *in* L. A. Bizzi, C.
   Schobbenhaus, R. M. Vidotti and J. H. Gonçalves, eds., Geologia, Tectônica e Recursos
   Minerais do Brasil: CPRM, p. 87- 165.

- MONDESIR, H., 1987, Les système Ni-Mg-Si-H<sub>2</sub>O: Mesure des coefficients de partage solide/solution pour le couple Ni/Mg: Cristallochimie et stabilité des lizerdites, talcs, Kerolite et lizardite de synthèse, Orsay, 185p.
- MORAD, S., 1998. Carbonate Cementation in Sandstones: distribution patterns and geochemical evolution, *in* Cambridge: Blackwell Science, ed., Carbonate Cementation in Sandstones, v.1, p. 1-26.
- MOREIRA, J. L. P., MADEIRA, C. V., GIL, J. A. AND MACHADO, M.A.P., 2007, Bacia de Santos: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15 (2), p. 531-549.
- MUNIZ, M.C., 2014, Tectono-stratigraphic evolution of the Barremian-Aptian Continental Continental Rift Carbonates in Southern Campos Basin, Brazil [PhD Thesis]: Royal Holloway University of London, London, 324 p.
- POZO, M. AND CALVO, J. P. 2015, Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals: AES, v. 2 (5), p. 229-281.
- POZO, M. AND CASAS, J., 1999, Origin of Kerolite and associated Mg clays in palustrinelacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain): Clay Minerals, v. 34, p. 395-418.
- RADKE, B.M. AND MATHIS, R. L., 1980, On the Formation and Occurrence of Saddle Dolomite: Journal of Sedimentary Petrology, v. 50 (4), p. 1149-1168.
- RANGEL, H.D. AND CARMINATTI, M., 2000, Rift lake stratigraphy of the Lagoa Feia Formation, Campos Basin, Brazil, *in* Gierlowski-Kordesch, E., Kelts, K.R., eds., Lake Basins through Space and Time: AAPG Studies in Geology, v. 46, p. 225–244.
- REHIM, H. A. A. A., MIZUSAKI, A. M. P., CARVALHO, M. D. AND MONTEIRO, M., 1986, Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia na Bacia de Campos – Possíveis Implicações no Ambiente Deposicional: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, v. 34 (1), p. 416-423.
- SABATO CERALDI, T., AND GREEN, D., 2017, Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology, *in* T. Sabato Ceraldi ET AL, eds., Petroleum Geoscience of the West Africa Margin: Geol. Society of London Special Publication, v. 438 (1), p. 77-98.

- SALLER, A., RUSHTON, S., BUAMBUA, L., INMAN, K., MCNEIL, R. AND DICKSON, J. A. D., 2016, Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola: AAPG Bulletin, v. 100 (7), p. 1135–1164.
- SAVAGE, D., 2004, Barite as an indicator of cross-formational fluid flow: International Symposium on Water-Rock Interaction, USA, v.1, p. 303 306.
- SPOTL, C. AND PITMAN, J. K., 1998, Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial-diagenetic concept: Spec Publs int. Ass. Sediment, v. 26, p. 437-460.
- TERRA, G.J.S., SPADINI, A.R., FRANÇA, A.B., LEITE, C.S., ZAMBONATO, E.E., JUSCHAKS, L.C.S., ARIENTI, L.M., ERTHAL, M.M., BLAUTH, M., FRANCO, M.P., MATSUDA, N.S., SILVA, N.G.C., JUNIOR, P.A.M., D'AVILA, R.S.F., SOUZA, R.S., TONIETTO, S.N., ANJOS, S.M.C., CAMPINHO, V.S. AND WINTER, W.R., 2010, Carbonate rock classification applied to brazilian sedimentary basins: Boletim de Geociências da Petrobras, v. 18, p. 9–29.
- TETTENHORST, R. AND MOORE JR, G.E., 1978, Stevensite oolites from the Green River Formation of central Utah: Journal of Sedimentary Petrology, v. 48, p. 587-594.
- TOSCA, N.J. AND MASTERSON, A.L., 2014, Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis: Clay Minerals, v. 49, p. 165–194.
- THOMPSON, D.L., STILWELL, J.D. AND HALL, M., 2015, Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and West Africa: Gondwana Research, p. 26–51.
- VONHOF, H.B., JOORDENS, J.C.A., NOBACK, M.L., VAN DER LUBBE, J.H.J.L., FEIBEL AND C.S., KROON, D., 2013, Environmental and climatic control on seasonal stable isotope variation of freshwater molluscan bivalves in the Turkana Basin (Kenya): Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 383–384, p. 16–26.
- WESTRICH, J.T. AND BERNER, R.A., 1984, The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested: Limnol. Oceanogr., v. 29(2), p. 236-249.
- WRIGHT, V.P. AND BARNETT, A.J., 2015, An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates, *in* Grotzinger, J.P., James, N.,

eds., Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production: The Geological Society of London, v. 418, p. 209–219.

- YURETICH, R. F., 1986, Controls on the composition of modern sediments, Lake Turkana, Kenya, *in* Frostick, L.E. et al., eds, Sedimentation in the African Rifts: Geological Society Special Publication, v. 25, p. 141-52.
- YURETICH, R.F. AND ERVIN, C.R., 2002, Clay Minerals as Paleoenvironmental Indicators in Two Large Lakes of the African Rift Valleys: Lake Malawi and Lake Turkana, *in* RENAUT, R.W., ASHLEY, G.M., eds., Sedimentation in Continental Rifts: SEPM Special Publication, v. 73, p. 221-232.
- ZUFFA, G. G., 1980, Hybrid Arenites: Their Composition and Classification: Journal of Sedimentary Petrology, v. 50, p. 21-29.



Figure 1 - Main structural features of Santos Basin, with location of the study area (modified from Garcia et al., 2012).

BR	R PETROBRAS Santo							Santo	s Basin	JOBEL LOURENÇO N	MOREIRA et al.	
		Geocronology			Lito	Litostratigraphy W Shoreline Farest well SE Platform break Se level			k			
Ма	Period Epoch Age		Sedime	environment		Group	Formation	- 1003 - 2001 Sea bottom	Magmatism		Ma	
120-			APTIAN ALAGOAS	nental	Restrict- Lagunar	Intra-Alagoas	iba	Ariri Barra Velha	BVE BVE	Post Rift		-120
-	SUC		BARRE- BURACICA	ontir	Lacustrine	Pre-Alagoas	larat	Itapema	ALALY AREA ALALA ALALA			
130—	CRETACEC	EC	HAN HAUTE- ROVAN WALAN-	0		Top of basalt	ē	Camboriú	CAM	Rift		-130
140-	JURAS	NED	CO GINAN RIO DA BERRA- SIAN SERRA TITHO- DOM JOÃO									-140
150-7 542-	PRE-CAMBRIAN Basement				Basement		1	, Ribeira Belt			-150 -542	

Figure 2 - Stratigraphic chart of the rift and sag intervals of the Santos Basin, with the Piçarras and Itapema formations represented (modified from Moreira et al., 2007).



Figure 3 – Integrated sedimentological log of the studied interval, showing the spectral gamma ray, density, neutron and sonic logs, oxygen isotopes, total organic carbon, and compositional values from the quantitative analyses. Values of extrabasinal, carbonate intrabasinal and non-carbonate intrabasinal constituents were normalized to 100%. Values of siliciclastic grains, volcanic rock fragments, diagenetic dolomite, silica and calcite (both interparticle and as intraparticle cementation and replacement) are shown in relation to total rock volume.



Figure 4 – Main composition of 95 particulate rocks of the rift section plotted on a compositional diagram proposed to discriminate the main classes of sedimentary particles, after the high-hierarchy classification proposed by Zuffa (1980).



Figure 5 – Modified Folk (1968) textural classification of the 95 rift section particulate sedimentary rocks plotted on the compositional diagram of Figure 4.



Figure 6- Macroscopic and microscopic features of fine-grained silici/volcanoclastic rocks. Core photograph (A) and photomicrographs (B and C) of faintly laminated mudrock composed by angular quartz, K-feldspar and plagioclase grains, micas and minor amounts of volcanic rock fragments, intensely replaced by microcrystalline to blocky dolomite. Crossed polarizers (XP). Core photograph (D) and photomicrograph (E) of massive mudrock composed by quartz, K-feldspar and plagioclase grains, with celadonite as volcanic rock fragments and unfragmented phosphatic bioclast. Uncrossed polarizers (//P). (F) Photomicrograph of mudrock composed by quartz, feldspar and micas, phosphatic bioclasts and volcanic rock fragments intensely replaced by abundant, microcrystalline to blocky dolomite (XP).



Figure 7 – Macroscopic and microscopic features of stevensitic rocks. A) Core photograph of stevensitic arenite. B) Photomicrograph of stevensitic conglomeratic arenite composed by stevensite ooids and bivalve bioclasts (//P). C) Photomicrograph of stevensitic arenite composed mainly by stevensitic ooids and ostracod bioclasts highly cemented and replaced by calcite. Calcite stained pink (//P). Core photograph (D) and photomicrograph (E) of stevensitic arenite composed by stevensitic ooids, peloids, volcanic rock fragments, siliciclastic grains and ostracod bioclasts. Calcite stained pink (//P). F) Photomicrograph of stevensitic arenite and replaced by stevensitic arenite composed by stevensitic ooids, peloids, volcanic rock fragments, siliciclastic grains and ostracod bioclasts. Calcite stained pink (//P). F) Photomicrograph of stevensitic arenite composed by stevensitic ooids, volcanic rock fragments, siliciclastic grains and ostracod bioclasts. Calcite stained pink (//P). F)



Figure 8 – Core photograph and photomicrographs of stevensitic rocks. A) Core photograph showing highly bioturbated stevensitic arenite with ichnofossils characterized by simple vertical cylindrical burrows. B) Stevensitic ooid with ostracod nucleus. Calcite stained pink (XP). C) Stevensitic ooids, cemented by dolomite, with quartz grain and phosphatic bioclast as nuclei. (XP). D) Stevensitic ooid with policompound nucleus (XP). E) Stevensite ooid, cemented by dolomite, with another ooid as nuclei (XP).



Figure 9 – Macroscopic and microscopic features of carbonate rocks from the rift section. A) Core photograph of rudstone with bivalve shells showing predominantly concave upward orientation. B, C, and D) Photomicrographs of rudstones composed by pebble and granule-sized bivalve shells with intersticial sand-sized bivalve bioclasts, ostracods and stevensitic ooids. Calcite stained pink (//P).



Fig 10 – Core photographs and photomicrographs of hybrid rocks. A) Core photograph of laminated silici/volcanoclastic hybrid arenite. B) Silici/volcanoclastic hybrid sandy conglomerate composed by rounded basaltic rock fragments, stevensitic ooids, bivalves and ostracods. Calcite stained pink (//P). Core photograph (C) and its corresponding photomicrograph (D) of stevensitic hybrid conglomeratic arenite composed mainly by stevensitic ooids and bivalves. Calcite stained pink (//P). Core photograph (E) and its corresponding photomicrograph (F) of carbonate hybrid sandy conglomerate composed mainly by bivalve bioclasts, stevensitic ooids and volcanic rock fragments (//P).



Figure 11 – Schematic representation of: (A) predominant concave-upward orientation of bivalve shells settling from suspension. (B) predominant concave-downward orientation of bivalve shells deposited by traction flow.



Figure 12 – Photomicrographs of diagenetic processes in fine-grained silici/volcanoclastic rocks. A) Replacement of siliciclastic grains and detrital siliciclastic clay by ferroan dolomite (yellow arrows) stained blue (//P); B) Extensive replacement of volcanic rock fragments and siliciclastic grains by dolomite (green arrows) (XP).



Figure 13 – Schematic diagenetic sequence for the analyzed silici/volcanoclastic rocks. The thickness of the bars represents the abundance or frequency of products or processes. Thin, dashed lines represent weaker processes or less common products. Numbers correspond to those of the processes/products listed in the text.



Figure 14 – Common diagenetic processes occuring in stevensitic rocks. A) Early cementation by microcrystalline quartz and replacement of ooids by dolomite (XP). B) Macrocrystalline calcite as interparticle cement (yellow arrow) and replacing ooids (green arrows), dolomite replacing ooids (blue arrow) partially replaced by calcite. Calcite stained pink (//P). C) Microcrystalline and rims of smectite as early cement (green arrow) (XP). D) SEM image showing rim of smectite (red arrow) replaced by quartz (yellow arrow) and blocky dolomite pore-filling cement (green arrow). E) Blocky dolomite replacing deformed stevensite ooids (XP). F) SEM image showing replacement of a kerolitic ooid by blocky dolomite.

G) Fracture filled by saddle dolomite and megaquartz in stevensitic arenite with ooids replaced by dolomite and interparticle microcrystalline quartz (XP). H) Porosity from shrinkage of Mg clays. Calcite stained pink (//P).

Stevensitic rocks of rift section					
Diagenetic stages/processes	Eodiagenesis	Mesodiagenesis			
Smectite	1				
Silica	2				
Calcite	3				
Dolomite	5	14			
Titanium oxide	8				
Tunisite		12			
Mechanical Compaction	7	·			
Shrinkage	6	9			
Dissolution		11			
Fracturing		10			
Pyrite	4	15			

Figure 15 – Schematic diagenetic sequence for the analyzed stevensitic rocks. The thickness of the bars represents the abundance or frequency of products or processes. Thin, dashed lines represent weaker processes or less common products. Numbers correspond to those of the processes/products listed in the text.



Figure 16 – Diagenetic processes occurring at rift carbonate rocks. A) Preserved growth lines in neomorphosed bivalve shell partially replaced by microcrystalline quartz (white). Calcite stained pink (//P). B) Eogenetic calcite as interparticle and intraparticle cement and replacement of bivalve bioclasts by chalcedony. Calcite stained pink (//P). C) Drusiform calcite filling pores from dissolution of bivalve shells (XP). D) Saddle dolomite replacing bivalve shell. Calcite stained pink (XP). E) Drusiform quartz filling moldic pores from dissolution of bivalve shells. Interparticle pores lined by prismatic calcite rims and filled by macrocrystalline quartz. Calcite stained pink (XP). F) Fracture and moldic porosity from

dissolution of bivalve bioclasts cemented by quartz (//P). G) Cathodoluminescence image showing macrocrystalline calcite filling fractures cutting bioclasts previously dissolved and cemented. H) Intraparticle pores in bivalve shells (yellow arrows). Calcite stained pink (//P).

Bioclastic rudstones and grainstones of rift section					
Diagenetic stages/processes	Eodiagenesis	Mesodiagenesis			
Neomorphism of bivalves	1				
Dissolution of bivalves	3				
Calcite	2 4	12			
Dolomite	6	13			
Mechanical Compaction	8				
Chemical compaction	-	9			
Dissolution	7	14			
Fracturing		10			
Silica	5	11			
Pyrite		15			

Figure 17 – Schematic diagenetic sequence for the analyzed carbonate rocks. The thickness of the bars represents the abundance or frequency of products or processes. Thin, dashed lines represent weaker processes or less common products. Numbers correspond to those of the processes/products listed in the text.



Figure 18 – Diagenetic processes in hybrid rocks. A) Replacement of stevensite ooids by calcite (stained pink) in a carbonate hybrid arenite (//P). B) Smectite rims lining intraparticle pores in bivalve bioclast in carbonate hybrid sandy conglomerate (//P). C) Macrocrystalline dolomite replacing stevensite ooids, and chalcedony replacing bivalve shell in a stevensitic hybrid conglomeratic arenite cemented by calcite (stained pink) (//P). D) Smectite rims lining interparticle pores in stevensitic hybrid arenite (XP). E) Blocky dolomite replacing stevensite ooids in a stevensitic hybrid siltic arenite (//P). F) Smectite replacing feldspar crystals in a volcanic rock fragment in a carbonate hybrid sandy conglomerate (PX).



Figure 19 – Schematic diagenetic sequence for the analyzed carbonate hybrid rocks. The thickness of the bars represents the abundance or frequency of products or processes. Thin, dashed lines represent weaker processes or less common products. Numbers correspond to those of the processes/products listed in the text.

Stevensitic and silici/volcanoclastic hybrid rocks of rift section					
Diagenetic stages/processes	Eodia	genesis	Mesodiagenesis		
Smectite	1				
Silica	4		10		
Calcite	2				
Dolomite		5	13		
Titanium oxide		8			
Mechanical Compaction		7	<u> </u>		
Shrinkage		6	9		
Dissolution			12		
Fracturing			11		
Pyrite	3		14		

Figure 20 – Schematic diagenetic sequence for the analyzed stevensitic and silici/volcanoclastic hybrid rocks. The thickness of the bars represents the abundance or

frequency of products or processes. Thin, dashed lines represent weaker processes or less common products. Numbers correspond to those of the processes/products listed in the text.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

# "PROCESSOS DEPOSICIONAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO RIFTE DO PRÉ-SAL DE UMA ÁREA NA BACIA DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL"

Área de Concentração:Estratigrafia

Autora: Caroline de Oliveira Nardi Leite

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Examinadora: Profa. Dra. Ana Maria Mizusaki

Data: 10/12/2018

Conceito: B

PARECER:

A dissertação de mestrado cumpre os requisitos exigidos e consta de um capítulo introdutório, manuscrito submetido e carta de submissão.

O tema é atual e de grande interesse na geologia e, em especial, na exploração de hidrocarbonetos.

Sugiro seguir a formatação usual de uma dissertação e apresentar também, por exemplo, a lista de figuras.

Quanto ao texto do capítulo introdutório há necessidade de uma revisão ortográfica e eliminação dos parágrafos repetidos como nas páginas 18 e 19.

As referências bibliográficas também precisam ser revistas pois algumas citadas no texto não se encontram listadas no item "6.Referências bibliográficas". Sugere-se que a forma de citação das referências seja revista pois, por exemplo, na página 11, a referência Moreira et al. (2007) é repetida 8 vezes e a leitura torna-se cansativa. Na página 21, no quinto parágrafo a referência Chamley (1989) é repetida 2 vezes numa única frase. Nota-se que em alguns itens, a autora baseou-se preferencialmente em uma única referência sendo então questionável se seria uma revisão conceitual. Observa-se ainda que inúmeras referências apresentadas como Harris (2000a), Bayley (1980a), entre outras, quando citadas nas referências não reproduzem este formato de apresentação.

Em relação a "Introdução", pergunta-se na figura 1 como foi delimitada a área de estudo ali representada. Na página 5 cita-se que a área tem 350.000 km<sup>2</sup> até a cota batimétrica de 3.000 m porém na figura 1, a área delimitada é até a cota de 2.400 m. No texto comenta-se que o trabalho foi realizado somente em amostras de testemunhos de um poço perfurado nesta bacia. Como foram extrapolados para a área, estes resultados das análises efetuadas no material dos testemunhos?

Na figura 1, como também em outras figuras apresentadas no capítulo introdutório, há necessidade de uma legenda detalhada.

Na figura 3, a legenda diz que é uma "seção geosísmica" mas na porção superior da figura está "Seção Geológica da Bacia de Santos". Qual o correto?

Na figura 3, a seção apresentada abrange poços SP-23, SPS-20 e SPS-11. Qual a relação destes com o poço analisado pela autora? Seria interessante posicionar no mapa da figura 2, a seção apresentada na figura 3.As figuras 4 e 5 podem ser reunidas numa única figura pois

Ance

são repetidas. A figura 6 precisa de legendas. Quais são os perfis apresentados?

O item "3. Revisão conceitual" traz um sub item: Sistema lacustre. Não seria Sistema deposicional lacustre?

Na página 18, quando se refere a figura 9, o texto é confuso e necessita ser reescrito. O mesmo texto aparece duplicado na página 19.

O que a autora quis dizer com: "Esta classificação corresponde a um nível hierárquico mais alto do que as classificações comentadas de rochas carbonáticas, ou do que as rochas siliciclásticas como arcóseos e quartzoarenitos, por exemplo (Zuffa, 1980)"?

Na página 22, a figura 12 não seria a figura 11 (ver texto)?

As fotografias da figura 14 correspondem a micrografias de lâminas petrográficas? Então quais aumentos, luz natural/polarizada, ou seja, seria bom colocar detalhes. A figura 14 divide-se em (A) e (B) porém não é citado no texto.

Na página 32, comenta-se "O estudo em alta resolução de mineralogia de argilas transversalmente à Bacia.....". Pergunta-se então o que seria um "estudo de alta resolução de mineralogia de argilas...."?

A qualidade da figura 17 não permite que os detalhes indicados na legenda sejam visualizados. Esta figura como outras também estão divididas em (A) e (B) porém não é citado no texto.

Em relação ao item "4.Métodos", são descritos os métodos utilizados na dissertação. Seria importante delimitar o que realmente foi realizado pela autora, o que foi obtido de outros trabalhos e o que foi analisado por técnicos do Centro de Pesquisas da Petrobras conforme página 37. Foram realizadas inúmeras análises com diferentes técnicas analíticas e, em alguns casos, como na análise de isótopos estáveis de oxigênio há resultados de 74 análises (página 37). Sugiro que os resultados de análises sejam /integralmente apresentados sob forma de tabelas para que o leitor também possa avaliar os dados.

O manuscrito apresentado foi submetido a periódico científico e será avaliado por revisores porém alguns detalhes podem ser comentados:

- a maior dificuldade é em relação a identificação da área de estudo Não há um item sobre esta parte. Na introdução do manuscrito, repete-se o mesmo do capítulo introdutório e é feita referência a figura 1. Na figura 1, parte está marcada como "Area de Estudo". No entanto, nos objetivos, relata-se que foram utilizados testemunhos de um poço na Bacia de Santos central (?). Se a área de estudo foi delimitada com base num único poço com testemunhos, quais os critérios utilizados e como foi realizada a extrapolação dos dados?

- Métodos – foram analisados 2 testemunhos num total de 52,2 m e 5 amostras lateraissendo 139 amostras para lâminas petrográficas. Qual foi o critério para amostragem?

Neste item é feita referência a figura 3. A figura 3 traz várias informações mas em relação a profundidade dos testemunhos é citada como X00 até X60 em metros. O que significa o "x"? Qual a profundidade real? Isto é importante para validar várias afirmações em relação a diagênese descrita, como por exemplo, na página 18 do manuscrito onde a "saddle dolomite" precisa 60 a 159<sup>o</sup>C e associação com fluidos hidrotermais.

Ainda na figura 3, no caso do "Oxygen", seria a razão  $\delta^{18}$ O e o PDB, o padrão PDB? A escala utilizada para plotar os dados também pode ser modificada pois da forma apresentada, os dados parecem ser muito homogêneos e como não são apresentados, fica a dúvida.

- Nos "Results", a figura 4 apresenta classificação textural de 95 amostras porém foram confeccionadas 139 lâminas (página 4 do manuscrito). Qual foi o critério para selecionar e apresentar somente estas análises?

- Nas páginas 11 e 12 do manuscrito comenta-se que são 140 amostras de rochas estudadas.

gha

- Na página 24 do manuscrito comenta-se que "os valores relativamente baixos de d180 ( $\delta^{18}$ O ??) da dolomita.....". Pergunta-se quais são estes valores e porque foram considerados como baixos?

- O mesmo pode ser questionado em relação aos valores de carbono orgânico total. Quais seriam e porque foram considerados elevados?

- As "conclusões" são muito interessantes mas algumas ficam questionáveis em função da falta de detalhes das análises durante a apresentação dos resultados e posterior discussão.

As observações foram feitas no sentido de auxiliar nas discussões e eventuais correções.

Assinatura: Ame Iluic Aignach: Data: 07/12/2018 Ciente do Aluno:		
Assinatura: Anno Ilunio Argonolo Data: 07/12/2018 Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame June Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Aluno:		
Assinatura: fine Uleric Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: fine Junie Kignahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Iluria Miyozhi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Uluria Aligna hi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Hune Higrah Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ilania Miyra Ki Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ileure Aigra Ai Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Anno Henro Higra A. Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ane Huie Higrah: Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Hunie Higeachi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ane Uluric Migrahi Data: 07/11/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Iluric Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ilaia Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Iluria Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Anno Ulurio Mignachi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ilunie Mignahi Data: 07/11/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Ilania Aliyaa hi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Anno Ilunio Migros hi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Iluia Aiyaahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Ilaire Arizes hi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilaia Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ame Iluir Mignahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Iluia Miyrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ann Iluin Miynaki Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Miynaki Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ama Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: fine Junic Mignahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Anno Ilunio Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilunia Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilunia Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: fine fluie Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: <u>Ciente do Aluno:</u>		
Assinatura: fina Ilaria Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: fina Ilunia Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Migna hi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Mignahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: Ana Ilania Mignahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Assinatura: fine Iluria Migrahi Data: 07/12/2018 Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:		
Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:	Assingtura: A. Of the	
Ciente do Orientador:	Assiliatura. Ana Junia Muju	nahi Data: 07/12/2018
Ciente do Orientador: Ciente do Aluno:	0	
Ciente do Aluno:	Ciente do Orientador	
Ciente do Aluno:		
Ciente do Aluno:		
Ciente do Aluno:		
	Ciente do Aluno:	

	ANEXOI
T	ítulo da Dissertação/Tese:
"PROCESSOS DEPOSICIOI	NAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO RIFTE DO PRÉ
SAL DE UMA AREA NA	A BACIA DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL"
Área de Concentração: Estre	Alway Co
Alea de Concentração: Estra	ugrana
Autor: Caroline de Oliveira	Nardi Loito
	Nardi Leite
Orientador: Luiz Fernando De	e Ros
Examinador: Prof. Dr. Carlos	Henrique Lima Bruhn
Data: 30/11/2010	
00/11/2010	
/ (	DADEOED
TEMA ESCOLUDA	PARECER:
ECONÓMICA DARA O BR	DE GRANDE IMPORTANCIA ACADEMICA E
CONDITION FARA C DR	ASIL NA ATUALIDADE.
DESCRIGAD CULLADO	SA MS MADANTES ADICINALS F
DIAGENETICOS MAS POCA	HAS ESTUDADAS
AS INTERPRETAÇÕE	SESTAD BEM SUPOPTANAS NOS NANOS
ANALISADOS E NA LONGA	A BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA, EMBORA
SOFRAM DAS LINITACÕES	5 DO TRABALHO TER SIDO FEITO COM BASE
EM DM ONICO POGO (AM	YOSTRAGEN PONTUAL).
SUGESTOES DE CORRE	ções:
- KEFERENCIAS BIBLIOGRA	AFICAS FALTANTES: TRAUTH (1977)
tale of ADUNDULLE	TRIAT & TRAUTH (1972)
DETROPPIC NOULE	DEEMENIS-RETIRAR AGRADECIMENTO A
EVPLICIUM MENTE A AND	SU AUS DADOS. QUEM PODE CEDER DADOS E
DEDNICCIO E (VOID VAD	. JUGIKO AGRADECER A PETROBRAS NELA
PERTISSAUE APUTO PAR	A QUE A CAROLINE DESENVOLVESSE O SEU
PROJETO DE MESTRADO.	
- WAR ACRENITA OUT A C	auctor land and land and and and
INCLES ON TO QUE A O	UNSTRUCTO SILICITVOLCANOCLASTIC EXISTA NO
INGLES, SUGIRU UTILIZI	AR "SILICICLASTIC/ VOLCANOCLASTIC"
- SUBCTITUD EN TOXOS AS	LIKADES DALLE ALADEDE . HOR HAD GED DULL DA
COMPOSED OF"	ILIGAKES UNDE APARELE : COMPOSED BY POR
- PAG. 38 WITIMA PADAGD	AFO: SUBSTITIVE (ARULAUS) MD (CAUDOUS)
ing very verific matter	A DULUTION CADIONAS FOR "CAMOURIO".

	/
	/
/	
/	
Accimentation A A A A A	
Assinatura: Caller HI Mum	Data: 30/11/2010
Ciente do Orientador.	00/11/2018
Ciente do Aluno:	
**ANEXO I** 

Título da Dissertação/Tese:

"PROCESSOS DEPOSICIONAIS E DIAGENÉTICOS NA SEÇÃO RIFTE DO PRÉ-SAL DE UMA ÁREA NA BACIA DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL"

Área de Concentração: Estratigrafia

Autor: Caroline de Oliveira Nardi Leite

Orientador: Luiz Fernando De Ros

Examinador: Prof. Dr. Egberto Pereira

Data: Conceito: PARECER:

A dissertação da mestranda Caroline de Oliveira Nardi Leite foi desenvolvida partir de uma base de dados robusta, envolvendo a análise de 134 lâminas delgadas de dois testemunhos da seção rifte da Bacia de Santos. Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas das referidas lâminas visando a caracterização das mesmas em termos composicionais e evolução diagenética. Foi ainda aplicado um conjunto de técnicas analíticas englobando MEV, DRX, Catodoluminescência, Análise Isotópica, COT e Pirólise Rcok-Eval, objetivando auxiliar no entendimento dos processos deposicionais e diagenéticos da seção em estudo.

A referida dissertação foi estrutura em duas partes: uma introdutória, apresentando o trabalho e comentando os resultados alcançados, e uma segunda constituída do artigo submetido ao Journal of Sedimentary Research.

Em relação à primeira parte, observa-se que o texto possui boa fluência sem graves problemas gramaticais e de estilo ou erros ortográficos, que necessitem de correções. No entanto, há uma duplicação de texto às páginas 18 e 19 que devem ser revistos e retirados. Existe ainda um erro na numeração das figuras, estando faltando a figura 11, o que acarretará em uma renumeração de todas as figuras da primeira parte da dissertação.

Com relação ao artigo submetido, onde são apresentados e discutidos os resultados alcançados, podemos tecer os seguintes comentários:

- Em relação a caracterização da área de estudo, observamos que as referências bibliográficas deveriam ser atualizadas, especialmente no que se refere ao modelo de evolução da fase rifte da Bacia de Santos. Há inúmeros artigos recentes que discutem de modo mais aprofundado esse tópico.

- No que diz respeito aos métodos aplicados, alguns dados decorrentes dos mesmos não foram apresentados, como aqueles relativos à Pirólise Rock-Eval, ou foram subutilizados como os dados isotópicos e de COT. Assim, seria importante reavaliar a pertinência da menção aos mesmos.

- No contexto dos resultados seria importante ilustrar os processos e produtos diagenéticos identificados, tão logo os mesmos são apresentados e não somente quando da caracterização das rochas e da história diagenética das mesmas.

- Ainda sob esse aspecto, poderia ser reavaliado a pertinência da subdivisão da apresentação dos resultados em litotipos, condições deposicionais e condições diagenéticas. Poder-se-ia, inicialmente, caracterizar as rochas em todos os seus aspectos, analisar o arranjo estratigráfico das mesmas e depois definir as condições de deposição.

- Com relação a definição das condições deposicionais são indicadas as mesmas para cada litotipo. No entanto, não há uma discussão sobre a distribuição das mesmas no poço apresentado (identifica-se alguma ciclicidade no arranjo das litofácies?), o que poderia auxiliar no entendimento dos momentos de maior agitação ou de retrabalhamento e redeposição dos elementos identificados na análise petrográfica.

- Em relação à evolução ambiental do lago durante a fase rifte, a discussão não está clara uma vez que na figura 03 o limite entre as formações Piçarras e Itapema não está bem definido.

- A utilização de dados isotópicos de oxigênio de rocha total para a análise estratigráfica desta seção de ser vista com cautela, uma vez que as variações observadas parecem estar mais diretamente relacionadas às dolomitas diagenéticas. Seria importante observar os dados isotópicos de carbono, que poderiam indicar as condições primárias de deposição. Esses dados devem estar disponíveis, considerando que foi utilizada o método Kiel para a análise isotópica.

- As sequências diagenéticas estão bem definidas e razoavelmente ilustradas, permitindo a boa compreensão do leitor. Com relação a classificação textural, como apresentado na figura 05, é importante observar se a distribuição não é devido a um vício de amostragem.

- Por fim, seria oportuno ampliar a discussão sobre os resultados obtidos com relação a outras bacias, especialmente em relação à Bacia de Campos. Aparentemente, quando se compara a figura 04 do artigo submetido, com a figura 10 da primeira parte da dissertação observa-se uma distribuição bastante diversa entre as bacias, embora as distribuições das porcentagens nas duas figuras estejam invertidas.

A partir da análise exarada acima podemos concluir que a mestranda atingiu os requisitos para a obtenção do título de mestre, mostrando capacidade de gerar, manipular e analisar um base de dados e obter conclusões pertinentes sobre a mesma.

Assinatura:

28/11/2018 Data:

Ciente do Orientador: (

Ciente do Aluno: