

# MATHEUS MOREIRA SCHIRMBECK

## EVIDÊNCIAS DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS ÀS MARGENS DO SISTEMA PRÉ-SAL COM BASE NO MEMBRO MUCURI, APTIANO, BACIA DO ESPÍRITO SANTO

Porto Alegre, 2019

MATHEUS MOREIRA SCHIRMBECK

## EVIDÊNCIAS DAS CONDIÇÕES PALEOAMBIENTAIS ÀS MARGENS DO SISTEMA PRÉ-SAL COM BASE NO MEMBRO MUCURI, APTIANO, BACIA DO ESPÍRITO SANTO

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Porto Alegre, 2019

#### CIP - Catalogação na Publicação

Schirmbeck, Matheus Moreira Evidências das Condições Paleoambientais às Margens do Sistema Pré-Sal com base no Membro Mucuri, Aptiano, Bacia do Espírito Santo / Matheus Moreira Schirmbeck.
- 2019. 118 f. Orientador: Luiz Fernando De Ros.
Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre, BR-RS, 2019.
1. Diagênese. 2. Isótopos. 3. Membro Mucuri. 4. Bacia do Espírito Santo. 5. Pré-Sal. I. De Ros, Luiz Fernando, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo o apoio e incentivo durante a minha trajetória. Sem vocês nada disso seria possível.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr Luiz Fernando De Ros por todo o aprendizado adquirido durante esses quase 3 anos de orientação e no desenvolvimento desse trabalho. Ao Garibaldi, pelo auxílio e parceria.

Agradeço ao Elias, Mariane e todo pessoal do laboratório pelo companheirismo e auxílio durante o trabalho. Ao Kenji, pela parceria durante esses anos de petrologia sedimentar.

Agradeço a todos os amigos que pude criar durante esses anos de convivência na Geologia.

### RESUMO

O Membro Mucuri da Formação Mariricu, Aptiano da Bacia do Espírito Santo, foi depositado às margens do sistema lacustre que deu origem aos extensos reservatórios do Pré-Sal. O presente trabalho visa reconstruir as condições paleoambientais de deposição, origem e circulação dos fluidos atuantes na unidade. O estudo envolveu petrografia sistemática quantitativa, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica, e análises isotópicas de C, O, S e Sr de carbonatos e sulfatos diagenéticos. A unidade é formada por depósitos clásticos, constituídos por arenitos, conglomerados e lutitos, e não-clásticos, correspondentes a evaporitos, carbonatos microbiais e químicos. Os arenitos variam de finos a predominantemente grossos, sendo os finos comumente micáceos. A composição primária predominantemente feldspática, com grãos subangulares a angulares, e a granulometria grossa são indicativos de transporte curto e rápido, desde blocos soerguidos do embasamento granítico-gnáissico, para as margens do sistema lacustre. A calcita, constituinte diagenético mais abundante, foi precipitada posteriormente à esmectita e a caulinita, porém ainda antes do soterramento efetivo, como evidenciado pelo empacotamento frouxo das amostras com abundante cimentação. Os valores de  $\delta^{18}O$ indicam precipitação rasa, a baixas temperaturas, a partir de águas meteóricas não modificadas. Valores negativos de  $\delta^{13}$ C são predominantemente relacionados à redução do sulfato por bactérias, o que é consistente com a comum ocorrência de pirita framboidal, enquanto valores neutros e positivos podem ser atribuídos à oxidação e fermentação metanogênica, respectivamente. As razões de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, consideravelmente superiores aos valores oceânicos do Cretáceo, indicam intensa interação dos fluidos precipitantes de origem meteórica com materiais da crosta continental. A autigênese de caulinita está associada à circulação de fluidos meteóricos, enquanto a formação de esmectita foi relacionada à interação com os fluidos alcalinos lacustres. Oscilações do nível do lago relacionadas às variações climáticas controlaram a distribuição destes fluidos e dos argilominerais gerados. Os evaporitos são compostos predominantemente por nódulos de anidrita, que substituíram e deslocaram os depósitos lamosos e arenosos finos de offshore hospedeiros, indicando precipitação precoce, anterior a um soterramento efetivo. Os valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das anidritas, bastante superiores aos valores oceânicos do Cretáceo, indicam derivação de fluidos não-marinhos que experimentaram significativa interação com materiais da crosta continental. A origem do SO4<sup>-2</sup> e Ca<sup>+2</sup> pode, portanto, ser associada ao sistema lacustre adjacente. Esteiras e lentes microbiais de textura grumosa e criptocristalina, concreções microcristalinas, esferulíticas e crostas fibrosas de calcita substituíram e deslocaram localmente os sedimentos lamosos e arenosos finos. Sua ocorrência indica a influência de processos típicos das áreas offshore do sistema lacustre alcalino do Pré-sal em áreas marginais costeiras do sistema durante episódios transgressivos. Os resultados desse trabalho devem contribuir para o entendimento das condições paleoambientais preponderantes às margens do sistema lacustre do Pré-Sal.

Palavras-Chave: Membro Mucuri, Bacia do Espírito Santo, Diagênese, Isótopos

#### ABSTRACT

The Mucuri Member of the Mariricu Formation, Aptian of the Espírito Santo Basin, was deposited along the margins of the lacustrine system that originated to extensive pre-salt reservoirs. This work aims to reconstruct the paleoenvironmental conditions of deposition, origin and circulation of the fluids that affected the unit. The study involved systematic quantitative petrography, X-ray diffraction, electron microscopy, and C, O, S and Sr isotopic analyses of diagenetic carbonates and sulfates. The unit is constituted by clastic deposits, comprising sandstones, conglomerates and lutites, and non-clastic deposits, corresponding to evaporites, microbial and chemical carbonates. The sandstones range from fine-grained to predominantly coarse-grained, being the fines commonly micaceous. The predominantly feldspathic primary composition, with subangular to angular grains and coarse particle size, are indicative of short and fast transportation, since uplifted blocks of the granitic-gneissic basement, to the margins of the lacustrine system. Calcite, the most abundant diagenetic constituent, was commonly precipitated after smectite and kaolinite, but still before effective burial, as evidenced by the loose packing of samples with abundant cementation. The  $\delta^{18}O$ values indicate shallow precipitation at low temperatures from unmodified meteoric waters. Negative  $\delta^{13}$ C values are predominantly related to bacterial sulfate reduction, what is consistent with the common presence of framboidal pyrite, while neutral and positive values can be ascribed to oxidation and methanogenic fermentation, respectively. The <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios, substantially higher than those of Cretaceous seawater, indicate precipitation from non-marine fluids of meteoric origin, with substantial interaction with continental crust materials. Kaolinite authigenesis is associated to the circulation of meteoric fluids, while smectite formation was related to the interaction with lacustrine alkaline fluids. Lake level fluctuations related to climate variations controlled the distribution of these fluids and the generated clay minerals. Evaporites are predominantly composed of anhydrite nodules that have replaced and displaced the host offshore mud and fine sand deposits, indicating early precipitation, before an effective burial. The <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ration of the anhydrites, considerably higher than the Cretaceous oceanic waters, indicate precipitation from non-marine fluids that interacted with continental crust materials, suggesting a lacustrine origin. The origin of SO4<sup>-2</sup> and Ca<sup>+2</sup> can, thus, be associated with the adjacent lacustrine system. Microbial mats and lenses of cryptocrystalline and clotted textures, microcrystalline and spherulitic concretions, and fibrous calcite crusts have locally replaced and displaced the fine sandy and muddy sediments. Their occurrence indicates the influence of processes and condition typical of the offshore areas of the Pre-salt alkaline lake in marginal coastal areas of the system during transgressive episodes. The results of this work shall contribute to the understanding of the paleoenvironmental conditions prevailing along the margins of the pre-salt lacustrine system.

#### LISTA DE FIGURAS

- Figura 12: Zonas geoquímicas de cimentação carbonática (Modificado de Morad, 1998)......41

Figura 13: Variação da composição isotópica do enxofre em bacias sedimentares (Modificado de Emery & Robinson, 1993)......42

- Figura 14: Variação da razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ao longo do Fanerozóico em águas oceânicas (Modificado de Burke, 1982)......43
- Figura 15: Localização dos poços analisados pelo Projeto Mucuri (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018)......46
- Figura 17: Ilustração da Lei de Bragg, em que a1, a2 e a3, correspondem a planos atômicos igualmente espaçados. A incidência de uma onda monocromática X-Y, com ângulo de incidência θ difrata segundo R-S, em função de uma distância interplanar "d" (Modificado de Emery & Robinson, 1993). ......51

Figura 19: Instrumentação de um espectrômetro de massa. ......55

- Figura 24: Fotomicrografias das principais feições texturais das lâminas analisadas.
  A) Arenito grosso levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio, completamente cimentado por calcita poiquilotópica a macrocristalina (polarizadores descruzados, //P). B) Conglomerado arenoso bimodal (areia fina /grânulos) muito mal selecionado, arcósio (polarizadores cruzados, XP). C) Arenito fino, arcósio micáceo, com intensa fluidização e porosidade de fratura. (//P). D) Arenito fino, arcósio micáceo, com abundante biotita (//P). E) Nível rico em granadas (//P). F) Nível com abundantes fragmentos carbonosos. Porosidade de contração (//P).
- Figura 25: Fotomicrografias das principais relações paragenéticas da caulinita. A) Agregados vermiculares de caulinita preenchendo a porosidade intergranular,

substituindo grãos de feldspatos e cobrindo cutículas e franjas de esmectita (setas). Imagem de elétrons retroespalhados (BSE). B) *Booklets* de caulinita preenchendo a porosidade intergranular (polarizadores cruzados, XP). C) *Booklets* de caulinita substituindo grão de feldspato (XP). D) Caulinita lamelar substituindo e expandindo muscovita (XP). E) Agregados vermiculares e *booklets* de caulinita (seta) cobrindo franjas de esmectita. Imagem de elétrons secundários (SEI). F) Detalhe em imagem de elétrons secundários das bordas defeituosas e reentrâncias alinhadas típicas da caulinita meteórica (SEI). .......69

Figura 28: Valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{13}$ C nas calcitas diagenéticas analisadas......73

- Figura 29: Fotomicrografias das principais relações paragenéticas da calcita. A) Cimentação pré-compactação por calcita poiquilotópica preenchendo a porosidade intergranular e substituindo grãos (polarizadores cruzados, XP). B) Calcita poiquilotópica substituindo plagioclásio detrítico e preenchendo a porosidade intergranular (XP). C) Calcita poiquilotópica substituindo caulinita em *booklets* intergranular e feldspatos detríticos (XP). D) Calcita macrocristalina substituindo grãos, franjas de esmectita, e preenchendo a porosidade intergranular (XP). E) Calcita expandindo biotita (polarizadores descruzados, //P). F) Calcita poiquilotópica preenchendo fratura em grão (XP).......74
- Figura 30: Fotomicrografias de outros constituintes significativos: A) Dolomita macrocristalina expandindo biotita (polarizadores cruzados, XP). B) Siderita lenticular, parcialmente oxidada, substituindo e expandindo biotitas. (polarizadores descruzados, //P). C) Pirita framboidal substituindo fragmentos carbonosos e outros grãos (//P). D) Pirita blocosa inter- e intragranular

- Figura 32: Fotomicrografias de processos de recristalização dos depósitos evaporíticos: A) Fantasmas de nódulos de anidrita substituídos por gipsita macrocristalina e prismática (polarizadores cruzados, XP). B) Gipsita prismática substituindo anidrita microcristalina (XP). C) Veio de gipsita prismática em rocha com fantasmas de nódulos de anidrita substituídos por gipsita macrocristalina (XP). D) Calcedônia fibro-radiada substituindo anidrita prismática (XP). E) Gipsita lamelar e pirita framboidal substituindo anidrita microcristalina e fibrosa (XP). F) Mosaico de nódulos de anidrita substituído por calcita (tingida de rosa) e sílica (XP).

- Figura 36: Valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de carbonatos diagenéticos do Membro Mucuri plotados em relação à variação de composição de Sr das águas oceânicas no Fanerozóico (Modificado de Burke et al, 1982)......95

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fácies deposicionais e pós-deposicionais caracterizadas no Membro Mucuri (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).
Tabela 2: Valores médios e máximos dos principais constituintes primários (verde), diagenéticos (amarelo) e tipos de poros (azul) nas amostras de rochas clásticas analisadas (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).
Tabela 3: Resultados das análises de isótopos de O, C e Sr dos carbonatos diagenéticos analisados (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).
Tabela 4: Resultados de δ<sup>34</sup>S, δ<sup>18</sup>O e <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr nos sulfatos diagenéticos analisados (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).
Tabela 5: Resultados isotópicos dos carbonatos diagenéticos analisados com prováveis temperaturas de precipitação, calculados a partir de águas meteóricas não modificadas na paleolatitude de 20°S (cf. Lloyd, 1982) (δ<sup>18</sup>O ≈ -5 ‰) e moderadamente modificadas por interação com sedimentos (δ<sup>18</sup>O ≈ -3 ‰).
Interpretação dos dados isotópicos de δ<sup>13</sup>C para cada amostra analisada

# LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Cálculo da composição isotópica de oxigênio, carbono e enxofre.......37 Equação 2: Cálculo da temperatura de precipitação da calcita (Irwin et al., 1977)...38

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS E METAS	17
CONTEXTO REGIONAL	18
REVISÃO CONCEITUAL	23
Ambientes Diagenéticos	23
Diagênese e a Composição dos Fluidos	27
Carbonatos em Rochas Siliciclásticas	27
Argilominerais	28
Evaporitos	30
Carbonatos microbiais	32
Uso de Isótopos na Diagênese	36
Isótopos de Oxigênio	37
Isótopos de Carbono	40
Isótopos de Enxofre	41
Isótopos Radiogênicos	42
METODOLOGIA	45
Levantamento Bibliográfico	45
Descrição de Testemunhos	45
Petrografia	47
Difratometria de Raios X	49
Microscopia Eletrônica de Varredura	53
Análises Isotópicas	54
RESULTADOS	57
Sedimentologia	57
Fácies	57
Associações de Fácies	62
Petrologia	64
Composição Primária, Fábrica e Textura dos Depósitos Clásticos	65
Processos e Produtos Diagenéticos dos Depósitos Clásticos	68
Depósitos Não-Clásticos	82
DISCUSSÕES	90
Fácies e Ambientes Deposicionais	90

# SUMÁRIO

Cimentos Carbonáticos nas Rochas Clásticas	93
Depósitos Carbonáticos Microbiais e Químicos	101
Argilominerais	102
Evaporitos	106
CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	111
ANEXOS (CD)	118

## INTRODUÇÃO

O Membro Mucuri da Formação Mariricu foi depositado durante o Aptiano na Bacia do Espírito Santo às margens do sistema lacustre do Pré-Sal. No contexto tectônico, a unidade se enquadra na fase sag (Asmus et al., 1971) ou transicional (Viera et al., 1994) da bacia, em um período transicional entre um rifte continental e uma margem passiva marinha. A unidade ocorre em subsuperfície na porção sendo composta predominantemente por arenitos e onshore da bacia, conglomerados fluviais e aluviais, intercalados com arenitos, siltitos, evaporitos e carbonatos lacustres e costeiros. O presente estudo insere-se dentro de um projeto integrado executado para a Shell (Kuchle, De Ros, et al., 2018), que buscou contribuir para o entendimento das condições climáticas, deposicionais e paleoambientais atuantes às margens do extenso sistema lacustre que deu origem aos volumosos reservatórios de petróleo do Pré-Sal. Neste estudo, foram examinadas mais especificamente as condições predominantes durante a eodiagênese dos arenitos Mucuri, particularmente quanto à origem e circulação dos fluidos, bem como a gênese dos níveis evaporíticos e carbonáticos intercalados.

## **OBJETIVOS E METAS**

Os objetivos principais deste estudo foram de reconstruir as condições paleoambientais de deposição, origem e circulação dos fluidos atuantes na margem do sistema lacustre do Pré-Sal.

Os objetivos específicos e metas incluíram:

 Levantar a bibliografia a respeito da Bacia do Espírito Santo, da utilização da diagênese como mecanismo de compreensão das condições paleoambientais de deposição e da aplicação de isótopos em constituintes diagenéticos para identificação de seus fluidos formadores.

 Definir os sistemas deposicionais e as condições paleoclimáticas, de modo a identificar a composição original dos fluidos e seus mecanismos de circulação predominantes, com base na caracterização de fácies e associação de fácies.

 Caracterizar processos e produtos diagenéticos, com propósito de distinguir constituintes característicos da interação com fluidos de composição específica e sua aplicação como ferramenta para o entendimento do paleoambiente.

- Definir a temperatura de precipitação dos carbonatos diagenéticos, a composição original dos fluidos precipitantes e sua zona geoquímica de precipitação. Interpretar os sulfatos diagenéticos conforme suas fontes e processos.

 Reconstruir as condições paleoambientais de deposição com base na integração dos dados obtidos na descrição faciológica, petrográfica e análise isotópica.

 Comparar os resultados obtidos com modelos análogos a fim de aprofundar a compreensão das condições paleoambientais reinantes nas margens do sistema lacustre do Pré-Sal.

### **CONTEXTO REGIONAL**

A Bacia do Espírito Santo é parte das bacias da margem leste brasileira, oriundas do rifteamento no Cretáceo que culminou com a fragmentação do supercontinente Gondwana e abertura do Oceano Atlântico (Chang et al., 1992). A Bacia do Espírito Santo é limitada ao sul com a Bacia de Campos pelo Alto de Vitória (França et al., 2007), e ao norte, pela Bacia de Mucuri, uma pequena bacia associada ao Paleocânion Mucuri. Ao leste, faz divisa com o Complexo Vulcânico de Abrolhos (Biassussi et al., 1990). A bacia apresenta uma evolução com três fases principais: a fase rifte, de idade Valanginiana a Barremiana (andares Rio da Serra, Aratu, Buracica e Jiquiá), a fase sag, com idade Aptiana (Andar Alagoas), e a fase de margem passiva, de idade Albiana ao recente (Figura 1).



Figura 1: Mapa de localização da Bacia do Espírito Santo (Modificado de Biassusi et al., 1990).

Asmus et al. (1971) definiram a primeira carta estratigráfica proposta para a bacia. Rangel et al. (1990) e, posteriormente, Viera et al. (1994) atualizaram a carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo. A unidade basal da bacia corresponde ao Grupo Nativo, composto pela Formação Mariricu e pela Formação Cricaré. A seção mais inferior foi nomeada como Formação Cricaré, formada no período sin-rifte e com seu topo limitado pela Discordância Pré-Neo-Alagoas. Os ambientes de deposição da Formação Cricaré durante o período inicial de rifteamento corresponderam a um conjunto de sistemas lacustres, fluviais e aluviais, derivados do soerguimento de blocos falhados, intercalados com rochas vulcânicas da Formação Cabiúnas (Viera et al., 1994). Os depósitos lacustres incluem carbonatos bioclásticos ("coquinas") depositados sobre os altos estruturais, assim como folhelhos ricos em matéria orgânica, que constituem a principal fonte de hidrocarbonetos da bacia (Estrella, 1994; Biassussi et al., 1990; Viera et al., 1994).

A Formação Mariricu, sobreposta à Formação Cricaré, se enquadra na fase sag (Asmus et al., 1971), transicional (Viera et al., 1994) ou "pós-rifte" (França et al., 2007) da bacia, em um contexto tectônico transicional entre um rifte continental e uma margem passiva marinha. É composta, na sua seção basal, pelo Membro Mucuri, depositado durante o Eoaptiano e Mesoaptiano. Esta unidade é formada predominantemente por arenitos e conglomerados depositados em contexto essencialmente fluvial, intercalados com folhelhos, calcários e evaporitos, depositados em períodos de transgressão de um sistema lacustre alcalino (Viera et al., 1994; Winter et al., 2007). O contato superior é discordante com o Membro Itaúnas, de idade Neoaptiana, porção superior do Grupo Nativo. Esta unidade é composta por rochas evaporíticas formadas sob condições de bacia restrita, associadas a incursões marinhas sob clima árido, onde ocorreu a precipitação de espessos depósitos de anidritas e carbonatos nas partes proximais a oeste, e halitas nas porções centrais da bacia, alcançando 50 m de espessura na parte emersa, a até 5000 m em águas profundas (Viera, 1998).

O Membro Mucuri (Figura 2) assenta-se em parte sobre o embasamento cristalino Pré-Cambriano, e em parte sobre a Formação Cricaré. Viera (1998) identificou três sequências principais no Membro Mucuri, separadas por discordâncias angulares. A sequência basal, ainda sob controle tectônico da fase

rifte, é representada por conglomerados polimíticos, associados a sistemas de leques aluviais, arenitos feldspáticos grossos a finos e siltitos, relacionados a um contexto de sistemas fluviais entrelaçados, com um nível de carbonatos e/ou anidritas brechados no topo. A sequência intermediária possui arenitos basais, sílticos e arenitos finos a muito finos, relacionados ao afogamento dos leques aluviais e sistemas fluviais, com um nível carbonático ou sulfático brechado no topo, que define o limite da sequência. A sequência superior é predominantemente formada a partir de depósitos finos, que na porção superior, gradam para o sistema evaporítico (Viera, 1998).

Durante a fase pós-rifte (França et al., 2007), as condições lacustres se desenvolveram na porção offshore da bacia com a formação de depósitos não convencionais de carbonatos (Viera et al.,1994; Winter et al., 2007), interpretados como produto de precipitação microbial (Terra et al., 2010) ou mais provavelmente abiótica (Wright & Barnett, 2015; 2017), e que correspondem aos volumosos reservatórios do Pré-Sal (Abelha & Peterson, 2018). O Membro Mucuri se depositou às margens desse extenso sistema lacustre, associado a condições de clima seco (França et al., 2007) e com uma composição fortemente alcalina, marcada pela precipitação de silicatos magnesianos e calcita (Wright & Barnett, 2015; 2017).



Figura 2: (A) Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo com detalhamento (B) da seção basal, destacando o Membro Mucuri (Modificado de França et al., 2007).

Carvalho et al. (2014) caracterizaram arenitos do Membro Mucuri predominantemente médios a grossos, mal selecionados, arcósios maciços, compostos por grãos angulares a subangulares com orientação caótica e má seleção. Subordinadamente, ocorrem arenitos finos com laminação irregular, comumente micáceos. Os principais produtos e processos diagenéticos identificados por Carvalho et al. (2014) no Membro Mucuri são marcados pela intensa dissolução de feldspatos, micas e minerais pesados, e a precipitação de caulinita e esmectita, associadas respectivamente a fluidos meteóricos e alcalinos, e de calcita. As micas comumente são expandidas por caulinita e calcita, indicando precipitação desses

constituintes diagenéticos próximos a superfície, durante a eodiagênese. Além disso, Carvalho et al. (2014) analisaram os isótopos estáveis de C e O em cimentos carbonáticos nos arenitos. Os resultados indicaram a precipitação a partir de fluidos meteóricos levemente modificados pela interação com os sedimentos, e pela redução bacteriana de sulfato (Carvalho et al., 2014).

Silva et al. (1996) analisaram a composição isotópica dos cimentos carbonáticos de arenitos do Membro Mucuri, interpretando os valores de  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{18}$ O como produto de precipitação em ambientes hipersalinos (Hp), de mistura (Ms), na zona de redução de sulfato (ZRS), zona de metanogênese (Me) e zona de descarboxilação da matéria orgânica (De), como representado na Figura 3, e discutido nas próximas seções.



**Figura 3:** Gráfico dos valores de  $\delta^{13}$ C x  $\delta^{18}$ O em carbonatos diagenéticos de arenitos do Membro Mucuri com interpretação de precipitação em ambiente hipersalino (Hp), ambiente de mistura (Ms), zona de redução de sulfato (ZRS), zona de metanogênese (Me) e zona de descarboxilação da matéria orgânica (De) (Silva et al., 1996).

## **REVISÃO CONCEITUAL**

## **Ambientes Diagenéticos**

Os constituintes primários dos arenitos se formam em distintas condições físico-químicas, e tornam-se instáveis às novas condições ambientais impostas durante o intemperismo, transporte e deposição (Worden & Burley, 2003). Consequentemente, os minerais detríticos tendem a reagir com os fluidos aquosos superficiais do ambiente deposicional (Worden & Burley, 2003). Os processos eodiagenéticos são resultantes da interação com águas intersticiais, que sofrem influência do ambiente deposicional. Geralmente, existem três condições eodiagenéticas principais que são representadas por assembleias de constituintes distintas (Worden & Burley, 2003).

Ambientes subaéreos continentais sob condições climáticas áridas (Figura 4) são caracterizados pela baixa taxa de intemperismo químico, devido à reduzida precipitação pluviométrica (Worden & Burley, 2003), oxidação e baixa preservação da matéria orgânica (Worden & Morad, 2003). Os fluidos intersticiais no sistema tendem a ser tipicamente alcalinos e oxidantes, intensamente concentrados e com alta atividade de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e menor conteúdo de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. O ferro tende a ocorrer no estado férrico, precipitando comumente como cutículas de hematita (Worden & Morad, 2003). Carbonatos precipitados nesse ambiente não possuem Fe<sup>+2</sup>. Os processos de evaporação geralmente são superiores ao influxo de fluidos meteóricos, o que provoca a precipitação de calcita, dolomita e gipsita, algumas vezes com o desenvolvimento de calcretes, dolocretes e gipcretes (Figura 4; Tucker, 2001; Worden & Burley, 2003). O fluxo limitado de água na zona superficial propicia tipicamente a formação de diversas espécies do grupo da esmectita (Worden & Burley, 2003).



**Figura 4:** Diagrama representativo das reações em um ambiente aluvial-fluvial, seco e quente. Os fluidos tornam-se intensamente salinos devido a processos de evaporação e alteração de grãos detríticos. Calcretes, dolocretes e gipcretes são formados próximo à superfície (Modificado de Worden & Burley, 2003).

Ambientes subaéreos úmidos e quentes (Figura 5) propiciam comumente a intensa circulação de fluidos muito diluídos e levemente ácidos, devido à interação com a matéria orgânica (Tucker, 2001). Em ambientes estagnantes, a alteração da matéria orgânica por bactérias propicia a formação de um sistema intensamente redutor, facilitando a geração de calcita e dolomita ferrosa, assim como siderita (Tucker, 2001; Worden & Burley, 2003; Worden & Morad, 2003). A intensa circulação de águas meteóricas promove a dissolução de feldspatos, a formação de caulinita e de crescimentos de quartzo (Worden & Burley, 2003; Worden & Morad, 2003).



**Figura 5:** Diagrama representativo das principais reações de um sistema fluvial úmido. A circulação de fluidos intensamente diluídos e/ou ácidos leva à lixiviação de feldspatos e autigênese de caulinita. Canais abandonados e ambientes distais estagnados configuram um ambiente anóxico, em função do decaimento da matéria orgânica por bactérias, propiciando a precipitação de siderita e esmectitas ricas em Fe<sup>+2</sup>. O desenvolvimento de turfas propicia a formação de caulinita e siderita (Modificado de Worden & Burley, 2003).

Ambientes marinhos (Figura 6) são caracterizados por águas salinas, levemente alcalinas, dominadas por Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> e ricas em SO4<sup>- 2</sup> (Worden & Morad, 2003; Worden & Burley, 2003). A presença de matéria orgânica, juntamente com oxigênio livre nos ambientes marinhos mais superficiais, viabiliza a ação de bactérias aeróbicas, que liberam bicarbonato e reduzem o pH, propiciando a precipitação de calcita, comumente magnesiana, e aragonita. Na ausência de oxigênio, bactérias anaeróbicas reduzem o sulfato dissolvido, levando à formação de pirita e de calcita ou dolomita sem ferro (Tucker, 2001). A geração de glauconita, bertierina, e esmectita são usuais nesse ambiente, variando em função de disponibilidade de sais dissolvidos, matéria orgânica e atividade bacteriana.



**Figura 6:** Diagrama representativo dos processos eodiagenéticos no ambiente marinho. Águas marinhas saturadas, ricas em sulfato dissolvido, sofrem uma série de reações por bactérias. O suprimento de Fe<sup>+2</sup> ao sistema leva a formação de pirita e argilas verdes. Regiões costeiras, dominados por fluidos meteóricos, apresentam pouco sulfato dissolvido e constituem uma autigênese distinta (Modificado de Worden & Burley, 2003).

### Diagênese e a Composição dos Fluidos

## Carbonatos em Rochas Siliciclásticas

Os cimentos carbonáticos mais comuns nas rochas siliciclásticas são a calcita, a dolomita e a siderita. Os padrões de distribuição, a mineralogia e composição dos cimentos em sistemas próximos à superfície são controlados principalmente pela composição da água, clima, latitude, hidrogeologia, taxa de deposição e variações no nível do mar. O conteúdo de matéria orgânica e a composição detrítica dos sedimentos hospedeiros também influenciam na distribuição e composição dos carbonatos diagenéticos (Morad, 1998). A composição, abundância e distribuição dos cimentos carbonáticos são traçadores da evolução geoquímica dos fluidos formadores, podendo fornecer importantes informações sobre as condições paleoclimáticas (Morad, 1998). A composição da fluxo variam consideravelmente entre a eodiagênese e a mesodiagênese profunda. Durante a eodiagênese, a composição dos fluidos é controlada principalmente pelo clima, composição detrítica, hidrologia da bacia e composição das águas deposicionais (Morad, 1998).

Morad (1998) analisou a relação entre os constituintes diagenéticos e os ambientes deposicionais, particularmente quanto à interação com os fluidos formadores dos precipitados carbonáticos. Cimentos carbonáticos ocorrem em sistemas continentais, transicionais e marinhos. Calcretes e dolocretes são gerados pela precipitação de calcita e dolomita em ambientes continentais áridos a semiáridos, com baixa taxa de precipitação pluvial e alta evaporação (Morad, 1998). Climas úmidos promovem a lixiviação dos íons Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup> por fluidos meteóricos diluídos, e consequente limitação da precipitação de calcítico pode ser precipitado por reações de redução do sulfato e de oxidação de metano, que são definidas segundo zonas geoquímicas de precipitação do carbonato (Figura 12). A pirita ocorre como produto da redução de sulfato (Morad 1998).

A dolomita é um constituinte diagenético que comumente ocorre como romboedros, em função da sua estrutura cristalina ordenada, mas também pode ocorrer como cristais poiquilotópicos, assim como agregados irregulares. O processo de formação de dolomita precoce está geralmente associado à intensa evaporação e concentração dos fluidos intersticiais em Mg<sup>+2</sup> (Tucker, 2001).

Sistemas diagenéticos com autigênese de siderita são geralmente associados à decomposição de matéria orgânica por bactérias de fermentação metanogênica em ambientes diagenéticos anóxicos (Tucker, 2001; Worden & Burley, 2003). A siderita é precipitada em locais com baixa atividade de SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup>, e, consequentemente, principalmente em ambientes continentais, devido ao baixo conteúdo de sulfato em águas meteóricas em relação às águas marinhas, geralmente associada a sedimentos ricos em matéria orgânica, de granulometria fina, em ambientes pantanosos, deltaicos e costeiros (Morad, 1998). Normalmente, só é precipitada em ambientes marinhos abaixo da zona de redução de sulfato (Tucker, 2001).

## Argilominerais

Comumente, os argilominerais ocorrem em pequeno volume nas rochas siliciclásticas, no entanto causam grande efeito sobre sua permeabilidade (Worden & Morad, 2003). Os cinco principais grupos de argilominerais em rochas siliciclásticas são caulinitas, esmectitas, ilitas, cloritas e interestratificados. A formação dos argilominerais é dependente da composição detrítica, suprimento sedimentar, taxa de intemperismo, clima, composição e circulação dos fluidos intersticiais (Worden & Burley, 2003). Os argilominerais autigênicos ocorrem como cimentos intergranulares e substituindo os grãos detríticos, além de matriz lamosa detrítica (Worden & Morad, 2003).

A caulinita é um aluminossilicato com uma estrutura com camadas 1:1 de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, sem substituição nas folhas, e, portanto, sem cátions ou água entre as camadas. Comumente tende a formar placas pseudo-hexagonais, empilhadas e dispostas em um padrão de agregados em *booklet*s ou vermiculares. A caulinita é formada em sedimentos continentais sob efeito de condições climáticas úmidas, pela percolação de fluidos com baixa atividade iônica e baixo pH, e sua interação com constituintes primários como feldspatos, micas e minerais pesados (Worden & Morad, 2003). Geralmente, a autigênese de caulinita ocorre na eodiagênese de depósitos deltaicos e fluviais (Worden & Burley 2003; Morad et al., 2010). O rebaixamento do nível relativo do mar em ambientes costeiros expõe sedimentos à ação meteórica, favorecendo a geração de caulinita (Worden & Morad, 2003). A distribuição da caulinita varia em função da instabilidade dos minerais e das condições climáticas favoráveis para a alteração dos grãos. Águas meteóricas circulam com maior facilidade em rochas de granulometria grossa, com maior permeabilidade (Morad et al., 2010). A circulação dos fluidos meteóricos é favorecida nos depósitos fluviais entrelaçados quando comparados aos meandrantes (Morad et al., 2010).

As esmectitas são argilominerais com estrutura 2:1, compostas por uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas. A substituição do silício nos tetraedros por alumínio gera deficiência de carga na estrutura, que é compensada pela presença de cátions (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>) e água nos espaços intercamadas (McKinley et al., 2003). As esmectitas ocorrem geralmente como constituinte eodiagenético formado sob condições climáticas semiáridas a áridas em associação com uma composição detrítica menos estável, composição alcalina e circulação restrita dos fluidos intersticiais (Worden & Burley, 2003; Worden & Morad, 2003; McKinley et al., 2003). As esmectitas são dominantes em ambientes desérticos ou sabkhas, mas ocorrem também em sistemas lacustres, fluviais e eólicos (McKinley et al., 2003). Comumente, ocorrem como franjas cobrindo, e agregados microcristalinos substituindo os grãos. Processos de intensa evaporação propiciam a formação de fluidos intersticiais hipersalinos, concentrados em íons dissolvidos, cuja interação com os sedimentos promove a formação de esmectitas (Worden & Burley, 2003).

## **Evaporitos**

Evaporitos são rochas sedimentares formadas a temperaturas superficiais por concentração de uma solução salina, o que promove a precipitação de minerais solúveis (Warren, 2016). Os minerais evaporíticos são caracteristicamente formados em função da relação entre a taxa de evaporação do sistema e o limitado influxo total de água, o que promove a concentração residual. O conteúdo iônico inicial, a temperatura e a umidade configuram os parâmetros para a formação e acumulação de precipitados evaporíticos (Schreiber & El Tabakh, 2000).

A precipitação de evaporitos comumente é subdividida em dois processos de deposição principais: (1) precipitação subaquosa: ocorre em sistemas lacustres ou marinhos restritos; (2) precipitação subaérea: formada no interior dos sedimentos, geralmente em ambientes de sabkha (Tucker, 2001).

A precipitação subaquosa de evaporitos é tipicamente um produto de evaporação na interface água-ar, com nucleação na superfície da coluna d'água. Em sistemas marinhos, os depósitos são formados em um ambiente restrito, com a presença de uma barreira que impede o livre acesso oceânico. Do mesmo modo, evaporitos gerados em lagunas atrás de barreiras arenosas ou recifes são comuns (Tucker, 2001). A intensa evaporação com aumento da salinidade dos fluidos, assim como a reposição periódica de água marinha, são fatores controladores na formação dos depósitos evaporíticos subaquosos (Tucker, 2001).

Warren & Kendall (1985) discutiram as diferenças entre evaporitos precipitados em ambientes aquosos (salinas) e subaéreos (sabkhas), utilizando os exemplos dos sabkhas do Golfo Arábico e das salinas da zona costeira da Austrália meridional. As salinas do Sul da Austrália mostram predominantemente gipsita formada a partir da precipitação direta na superfície, e não no interior dos sedimentos, com a abundância de níveis evaporíticos em comparação aos depósitos clásticos e carbonáticos associados (Warren & Kendall, 1985). As salinas são alimentadas pelo influxo marinho episódico e pelos aquíferos adjacentes. Os depósitos dos sabkhas do Golfo arábico mostram composição predominantemente clástica e carbonática em relação aos sais. Os evaporitos geralmente são anidritas

precipitadas na diagênese como nódulos, com texturas de substituição e deslocamento da matriz (Warren & Kendall, 1985).

Portanto, a formação primária de evaporitos ocorre em função da deposição de cristais em ambientes lacustres e marinhos restritos. No entanto, evaporitos podem ser precipitados na diagênese, por substituição e deslocamento no interior de sedimentos hospedeiros, ou como cimentos sindeposicionais em materiais hospedeiros evaporíticos ou não evaporíticos (Warren, 2016).

Warren (2016) reavaliou as anidritas e gipsitas nodulares do sabkha de Abu Dhabi, Golfo Arábico, que configuram um exemplo de evaporitos formados no interior de sedimentos hospedeiros. Os nódulos comumente formam-se substituindo e deslocando sedimentos finos de inter- e supramaré, poucos centímetros abaixo da superfície. O volume de sais nos sedimentos é altamente variável, podendo ser altamente localizado na matriz, assim como constituir níveis completamente salinos. A precipitação dos cristais é controlada pela variação dos fluidos do lençol freático em função de períodos de inundação, infiltração e reconcentração (Warren, 2016). Estima-se que a formação de sais nos sedimentos lamosos saturados ocorre dominantemente de 1 a 2 metros abaixo da superfície (Warren, 2016). A formação dos sais intra-sedimento também pode ser associada a ambientes lamosos com exposição subaérea e intensa evaporação em zonas capilares, comumente métricas em espessura. Neste caso, o controle se dá predominantemente pela microporosidade dos sedimentos hospedeiros finos (Warren, 2016).

Os nódulos de anidrita e gipsita tipicamente crescem e coalescem, dando origem a estruturas nodulares, em mosaico ("chicken-wire") e enterolíticas, característicos da porção supramaré das sequencias de sabkha costeiro (Figura 7). Os cristais fibrosos de anidrita formam-se entre os anteriormente formados, promovendo seu deslocamento, rotação e fragmentação, e a expansão dos nódulos e consequente deslocamento dos sedimentos hospedeiros. Os cristais costumam ter alinhamento subparalelo nas porções marginais e arranjos decussados no interior dos nódulos (Figura 7; Warren, 2016).



**Figura 7:** a) Crescimento de nódulos de anidrita gerando estruturas enterolíticas e em mosaico. b) Crescimento, deslocamento e fragmentação dos cristais de anidrita fibrosa, gerando arranjos subparalelos nas margens e decussados no interior dos nódulos (Modificado de Warren, 2016).

## **Carbonatos microbiais**

Depósitos carbonáticos produzidos por colônias de micróbios são importantes desde o Arqueano. Carbonatos microbiais ocorrem principalmente em baixas e médias latitudes, em ambientes marinhos e não marinhos, desde zonas inframaré com profundidades moderadas a zonas supramaré, e tanto em ambientes lacustres quanto marinhos, porém ocorrem também em ambientes fluviais e em solos (Tucker, 2001). Os principais organismos envolvidos são bactérias (particularmente as cianobactérias), algas e fungos (Riding, 2000). Micróbios são abundantes em praticamente todos os ambientes da superfície da crosta terrestre, em sistemas marinhos e lacustres em variáveis profundidades, assim como em associação com sedimentos variados (Riding, 2000). Atualmente, esteiras microbiais ocorrem predominantemente em planícies de maré hipersalinas e em ambientes lacustres (Tucker, 2001). A ocorrência de carbonatos microbiais modernos é bem conhecida nas baías sazonalmente hipersalinas de Lee Stocking, nas Bahamas, e Shark Bay, no oeste Australiano, onde colunas com laminação altamente irregular se desenvolvem trapeando sedimentos grossos (Riding, 2000).

A laminação em microbialitos modernos depositados em ambiente de intermaré consiste predominantemente na alternância de níveis escuros ricos em

matéria orgânica e níveis claros ricos em sedimentos. A alternância ocorre em função da intercalação entre períodos de crescimento das colônias microbiais e de captura de sedimentos. A laminação dos microbialitos é geralmente irregular e com aspecto corrugado, diferençável da gerada por processos puramente físicos (Tucker, 2001).

As variações morfológicas dos microbialitos dependem da profundidade da lâmina de água, atuação de ondas, correntes e marés, exposição e influxo sedimentar (Tucker, 2001). Os carbonatos microbiais são classificados em função da sua macrofábrica (Figura 8): leiolitos, com estrutura interna afanítica; estromatolitos, com estrutura finamente laminada; trombolitos, com estrutura interna manchada irregular e equidimensional, que tipicamente coalesce dando origem a formas alongadas; e dendrolitos, com estrutura tipicamente ramificada e dendrítica (Warren, 2016).



**Figura 8:** Classificação em função da macrofábrica dos microbialitos: Estromatolitos: textura finamente laminada. Leiolitos: estrutura interna afanítica. Trombolitos: estrutura interna irregular equidimensional. Dendrolitos: textura tipicamente dendrítica (Modificado de Warren, 2016)

A evolução dos microbialitos pode ser uma excelente ferramenta para o entendimento das variações relativas do nível do mar como observado na Figura 9 (Warren, 2016).



**Figura 9:** Evolução de microbialitos durante a subida no nível do mar em estromatólitos marinhos inframaré nas Ilhas Lee Stocking, Bahamas (Modificado de Warren, 2016).

Depósitos microbiais são formados pela interação de comunidades microbiais bentônicas e sedimentos detríticos e químicos (Burne & Moore, 1987; Riding, 2000). O processo de captura de sedimentos é determinado pelo tamanho, mobilidade e orientação dos micróbios e sua habilidade de trapear e estabilizar sedimentos 2000). responsáveis (Riding, Os agentes pela captura são geralmente cianobactérias filamentosas capazes de incorporar e entrelaçar constituintes detríticos, e por consequência, produzir estruturas coesas de esteiras microbiais (Burne & Moore, 1987). A captura pode ocorrer a partir do bloqueio físico da movimentação dos grãos ou de processos de adesão em substâncias poliméricas extracelulares (EPS), produzidas intensamente pelos micróbios para proteção e adesão aos substratos (Riding, 2000). A presença ou ausência de laminação está associada à mobilidade dos micróbios em resposta às variações de intensidade luminosa e crescimento a uma taxa suficiente para acompanhar o ritmo de acumulação global de sedimentos (Burne & Moore, 1987).

O processo de precipitação diretamente pela atividade metabólica da comunidade microbial bentônica, através de atividade fotossintética de cianobactérias, resulta em bioconstruções e *boundstones* microbiais (Riding, 2000). A precipitação em comunidades microbiais bentônicas é favorecida em ambientes úmidos e está relacionada à calcificação inorgânica (Burne & Moore, 1987). O processo pode ocorrer a partir da decomposição do substrato, reações inorgânicas, como evaporação e perda de CO<sub>2</sub>, ou organicamente mediadas, como oxidação. A

variação sazonal de precipitação em função das mudanças químicas da água e do crescimento microbial controla a determinação de níveis regularmente laminados dentro dos depósitos (Burne & Moore, 1987).

As texturas predominantes em depósitos estromatolíticos variam em função dos processos de formação (Figura 10), e são caracterizadas por agregados microcristalinos a criptocristalinos, por ação de precipitação tipicamente microbial, laminação e aglutinados grossos, associados à captura de sedimentos, ou por crostas cristalinas, comumente fibrosas e tipicamente abióticas, formadas por processos de precipitação inorgânica (Riding, 2008). As esteiras microbiais são dominadas pela precipitação microbial e captura de sedimentos, enquanto as crostas cristalinas, por processos abióticos (Riding, 2008). Depósitos de esferulitos e crostas cristalinas de agregados fibrosos fasciculares de calcita, de características tipicamente abióticas, são característicos dos volumosos reservatórios do Pré-Sal (Wright & Barnett, 2015; 2017; Herlinger et al., 2017).



**Figura 10:** Classificação de estromatolitos e trombolitos com base na micro- e macrofábrica. Crostas cristalinas são formadas por processos abióticos. A laminação fina é comum em precipitados microbiais, enquanto a grossa, a dominância de captura de sedimentos (Warren, 2016).
### Uso de Isótopos na Diagênese

Os isótopos são átomos que possuem número atômico semelhante, mas diferem em relação à quantidade de nêutrons, e, portanto, contém massa atômica diferente. Isótopos que não passam pelo decaimento radioativo são denominados isótopos estáveis, e tendem a fracionar em função de processos físicos e químicos. Os principais isótopos utilizados são dos elementos leves, como O, C e S, em virtude de sua abundância em todos os processos biológicos e geológicos atuantes no planeta Terra, como também, da fácil medida de sua diferença de massa relativa, em comparação com isótopos mais pesados e menos abundantes.

A separação dos isótopos em função de processos atuantes é denominada fracionamento isotópico. O fracionamento isotópico é expresso como a razão entre o elemento relativamente mais pesado e o relativamente mais leve, em função de um padrão internacional. A razão representa o fracionamento dos isótopos por causa de fatores físicos, químicos e biológicos atuantes nos processos naturais.

A composição isotópica é expressa na notação  $\delta$ , que se refere a um desvio padrão entre a razão isotópica da amostra e a de um padrão pré-determinado, como observado na equação 1. O padrão comumente mais utilizado para os isótopos de oxigênio é o SMOW (Standard Mean Ocean Water), utilizado a partir da coleta de águas oceânicas na linha do equador. Outro padrão, aplicado para isótopos de oxigênio e carbono em carbonatos, é o PDB (PeeDee Belemnite), cuja origem provém da análise de um fóssil marinho cretácico (*Bellemnitella americana*), encontrado na Formação PeeDee, nos Estados Unidos. O padrão originalmente utilizado para isótopos de enxofre foi o CDT (Canyon Diablo Troilite), baseado em um sulfeto de ferro em um meteorito encontrado no Arizona, Estados Unidos.

Os padrões têm a função de normatizar os resultados encontrados na técnica analítica, ou seja, auxiliar na calibração e padronização da técnica em diferentes laboratórios pelo planeta. Valores negativos são indicadores da depleção do isótopo pesado e acréscimo do isótopo leve em relação ao padrão. Os valores são expressos em per mil (‰).

Equação 1: Cálculo da composição isotópica de oxigênio, carbono e enxofre.

$$\begin{split} \delta^{18}O &= ({}^{18}O/{}^{16}O_{amostra}) - ({}^{18}O/{}^{16}O_{padrão}) / ({}^{18}O/{}^{16}O_{padrão}) \times 1000 \\ \delta^{13}C &= ({}^{13}C/{}^{12}C_{amostra}) - ({}^{13}C/{}^{12}C_{padrão}) / ({}^{13}C/{}^{12}C_{padrão}) \times 1000 \\ \delta^{34}S &= ({}^{34}S/{}^{32}S_{amostra}) - ({}^{34}S/{}^{32}S_{padrão}) / ({}^{34}S/{}^{32}S_{padrão}) \times 1000 \end{split}$$

As principais aplicações do estudo da composição isotópica em sistemas diagenéticos são a obtenção de informações a respeito da fonte do elemento no fluido ou em um mineral, assim como das condições na qual ocorreu a precipitação desse constituinte. A análise dos isótopos estáveis de O, C e S fornecem traçadores para a interação água-rocha, sobre as variações isotópicas dos fluidos e os processos envolvidos na precipitação dos minerais diagenéticos, e, por isso, a geoquímica isotópica é fundamental para o estudo da diagênese (Emery & Robinson, 1993).

#### Isótopos de Oxigênio

A precipitação de minerais ocorre em função de uma ampla variação nas condições físicas e composição dos fluidos aquosos formadores. O estudo dos fluidos aquosos responsáveis pela precipitação de constituintes diagenéticos fornece informações fundamentais sobre as condições paleoambientais. Os fluidos são oriundos de quatro vertentes principais com assinaturas isotópicas distintas. Os fluidos meteóricos são derivados da precipitação pluviométrica e neve. A evaporação da água oceânica propicia a depleção do isótopo pesado e, portanto, a composição isotópica de oxigênio das águas meteóricas é comumente negativa, depletada em <sup>18</sup>O (Emery & Robinson, 1993). O transporte dos fluidos ocorre, em escala global, das baixas para as altas latitudes, e dos oceanos para os continentes (Figura 11), e à vista disso, pode-se estimar a razão <sup>18</sup>O /<sup>16</sup>O das águas meteóricas em determinada era geológica, a partir da paleolatitude dos continentes. Para constituintes formados em paleoambientes continentais utiliza-se, portanto, o dado isotópico inferido para um fluido meteórico com base na paleolatitude do sistema no seu período de formação (cf. Lloyd, 1982; Sheppard, 1986). As águas oceânicas

seguem o Standard Mean Ocean Water, e, por definição, possuem  $\delta^{18}O = 0$ . Estimase que, em períodos não glaciais de aquecimento global, os valores de  $\delta^{18}O$  eram 1 ‰ mais leves do que os observados atualmente (Emery & Robinson, 1993). Os fluidos salinos são formados oriundo da evaporação de águas marinhas e possuem normalmente um enriquecimento em  $\delta^{18}O$ , quando comparados às águas oceânicas (Schackleton & Opdyke, 1973 *apud* Emery & Robinson, 1993). Os fluidos metamórficos são, por definição, gerados por processos nas rochas do embasamento, migrando delas para as bacias sedimentares, e são caracterizados por altos valores de  $\delta^{18}O$  (Emery & Robinson, 1993).

As reações diagenéticas e a precipitação de minerais podem ocorrer em função de uma ampla variedade de composições dos fluidos aquosos associados. Conhecendo-se a composição dos fluidos precipitantes, pode-se aplicar a composição isotópica de oxigênio em carbonatos diagenéticos para estimar sua temperatura de precipitação, e compreender sua origem (Emery & Robinson, 1993).

Irwin et al (1977) definiram a equação abaixo para calcular a temperatura de precipitação da calcita a partir do fracionamento experimentalmente observado. A equação considera duas variáveis principais: a razão isotópica de oxigênio na amostra e a composição isotópica da água (Equação 2).

Equação 2: Cálculo da temperatura de precipitação da calcita (Irwin et al., 1977).

T = 16.9 - 4.21 ( $\delta$  c -  $\delta$  w) + 0.14 ( $\delta$  c -  $\delta$  w)<sup>2</sup>



**Figura 11:** Distribuição global de  $\delta^{18}$ O e  $\delta$ D (em parênteses) em fluidos meteóricos. (Sheppard, 1986).

A razão isotópica de oxigênio nos minerais diagenéticos possui dois fatores controladores: a composição do fluido e a temperatura de precipitação. A composição do fluido determina valores distintos na razão <sup>18</sup>O /<sup>16</sup>O, a partir da origem da água. Altas temperaturas de precipitação enriquecem a quantidade de <sup>16</sup>O nos minerais, uma vez que o aumento de temperatura promove uma movimentação mais intensa das moléculas. Esse processo favorece a incorporação do isótopo <sup>16</sup>O em relação ao <sup>18</sup>O, enquanto baixas temperaturas produzem o efeito contrário. Portanto, a razão <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O pode sofrer influência tanto da composição do fluido formador, quanto da temperatura de precipitação do mineral, dificultando assim, a obtenção de informações precisas desse sistema.

A petrografia detalhada é fundamental para a interpretação da gênese dos minerais diagenéticos, com relação à sua precipitação em um estágio eo-, meso-, ou telodiagenético, anteriormente ou após a compactação. As informações adquiridas apontam para o grau de influência dos fatores controladores da composição isotópica de oxigênio nos minerais diagenéticos.

#### Isótopos de Carbono

Os isótopos de carbono são uma excelente ferramenta para o entendimento da origem do carbono em cimentos carbonáticos, no entanto o elemento carbono não é sensível à variação de temperatura do sistema e, por esse motivo, não é utilizado para obtenção da temperatura de precipitação dos carbonatos (Emery & Robinson, 1993).

A fonte do carbono em bacias sedimentares origina-se de dois processos principais: a precipitação química e biológica de carbonatos a partir de águas marinhas e a oxidação do carbono orgânico de plantas marinhas e terrestres, assim como de sedimentos de granulometria fina, com o soterramento. Outras fontes menos expressivas incluem a derivação do carbono do CO<sub>2</sub> atmosférico, do magmatismo e outros processos mantélicos, e de processos pedogenéticos (Emery & Robinson, 1993).

A razão  $\delta^{13}$ C é aplicada na identificação da fonte do carbono em cimentos carbonáticos. Os processos de oxidação da materia orgânica, diretamente ou via redução do sulfato dissolvido, enriquecem o sistema em <sup>12</sup>C, e consequentemente, produzem valores extremamente negativos, enquanto as águas marinhas indicam composições neutras a levemente positivas na maior parte dos casos (Morad, 1998). Por outro lado, a fermentação metanogênica pode gerar carbonatos com razões isotópicas de carbono relativamente bem positivas, visto que esse processo fraciona o <sup>12</sup>C preferencialmente para o metano, deixando o CO<sub>2</sub> derivado enriquecido em <sup>13</sup>C (Morad, 1998).

Portanto, os carbonatos adquirem a composição isotópica e química do meio em que precipitaram. Os fluidos formadores sofrem variações sistemáticas em função da disponibilidade de matéria orgânica metabolizável, alcalinidade e concentrações de O<sub>2</sub> e SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup>. A Figura 12 representa o alcance das composições isotópicas para diferentes zonas geoquímicas de cimentação carbonática, em função do aumento da profundidade (Morad, 1998; Machel, 2001).

Zonas Diagenéticas	Profundidade (m)	δ <sup>13</sup> C(‰ I	PDB)
		Σ CO2	Carbonato
🚡 Oxidação aeróbica S por bacterias	0 - 0.01 m	-18 a 28	Sem valor
<ul> <li>Redução do sulfato</li> <li>por bactérias</li> <li>anaeróbicas</li> </ul>	0.01 - 10 m	-15 a 30	0 a -25
Metanogênese por bactérias anaeróbicas	10 - 1000 m	-15 a -30	-10 a +15
<ul> <li>Tescarboxilação abiótica</li> <li>da materia orgânica</li> </ul>	50 - 2500 m	-10 a -20	0 a -10 (-25?)
∽ Geração de HC e Iíquido	2500 - 4000 m	-10 a -20	0 a -10 (-25?)

Figura 12: Zonas geoquímicas de cimentação carbonática (Modificado de Morad, 1998).

### Isótopos de Enxofre

A composição isotópica do enxofre fornece informações a respeito da origem dos sulfatos e sulfetos diagenéticos. O  $\delta^{34}$ S pode fornecer alguma informação sobre a origem do sulfato dissolvido. No entanto, os fatores que controlam o fracionamento isotópico do enxofre não são consenso entre os pesquisadores e são, atualmente, assunto de debate na ciência. O enxofre ocorre na natureza em mais de um estado de oxidação, e consequentemente, dificulta a compreensão dos processos pela qual ocorre a variação de uma espécie a outra. Existe uma generalização aplicada de que um alto desvio em relação ao padrão ocorre quando o sulfato é reduzido a sulfeto, enquanto um pequeno desvio ocorre na oxidação do sulfeto (Emery & Robinson, 1993).

O enxofre é incorporado nas bacias sedimentares principalmente como sulfato em evaporitos, ou como sulfetos em rochas de granulometria fina durante a eodiagênese, na forma de pirita e matéria orgânica.

A Figura 13 expressa o alcance de composições isotópicas de  $\delta^{34}$ S como resultado de processos e fases particulares (Emery & Robinson, 1993). Os campos

se sobrepõem em diversas regiões do gráfico, e, portanto, uma razão isotópica não identifica apenas um processo em particular. Por essa razão, os dados isotópicos de  $\delta^{34}$ S são considerados como técnicas complementares e necessitam informações de outras técnicas para sua comprovação, como a análise petrográfica detalhada.



**Figura 13:** Variação da composição isotópica do enxofre em bacias sedimentares (Modificado de Emery & Robinson, 1993).

# Isótopos Radiogênicos

Alguns isótopos sofrem decaimento em função da meia-vida dos elementos radioativos, e possuem, como principal aplicação, a datação de rochas e minerais. Em contrapartida, muitas outras informações podem ser obtidas a partir do decaimento radioativo, quando aplicadas em cimentos diagenéticos. A quantidade de alguns isótopos em fluidos e minerais é comumente utilizada para a obtenção de informações a respeito da origem e geoquímica do fluido precipitante (Emery & Robinson, 1993).

O sistema Rb-Sr é utilizado como ferramenta para aplicações distintas em rochas siliciclásticas. O estrôncio ocorre na natureza em quatro isótopos principais, <sup>87</sup>Sr, radiogênico, e <sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, e <sup>88</sup>Sr estáveis e não radiogênicos. O <sup>87</sup>Sr é formado pelo decaimento radioativo do <sup>87</sup>Rb, através da emissão de uma partícula β, e possui uma meia-vida aproximada de 4,88. 10<sup>10</sup> Ma. Comumente é utilizado como balizador

desse processo o <sup>86</sup>Sr, e, consequentemente, é aplicada uma razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr para expressão de dados.

A razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr varia continuamente ao longo do tempo geológico nos oceanos, em razão da sua forte influência pela interação das placas tectônicas, produzindo espalhamento de assoalho oceânico, que favorece a adição de <sup>86</sup>Sr, ou soerguimento e intemperismo da crosta continental, que favorece a adição de <sup>87</sup>Sr (Burke, 1982). Os organismos marinhos com esqueletos carbonáticos e fosfáticos adquirem a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr da água marinha no momento em que formam suas carapaças. Os organismos não apresentam concentrações significativas de crescimento de <sup>87</sup>Sr *in situ,* e, por causa disso, são uma ferramenta fundamental para registrar a variação da razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr em águas oceânicas em função do tempo geológico. Burke (1982) registrou a variação secular na razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ao longo do Fanerozóico em um gráfico de razão por tempo, ilustrado na Figura 14.



Figura 14: Variação da razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ao longo do Fanerozóico em águas oceânicas (Modificado de Burke, 1982).

Os fluidos superficiais apresentam quantidades apreciáveis de <sup>87</sup>Sr que refletem a interação da água com minerais e rochas. O estrôncio é incorporado nos fluidos a partir de duas fontes principais: as águas marinhas e os minerais detríticos.

Os minerais detríticos costumam apresentar valores mais elevados da razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, em virtude de sua história de formação. Os minerais podem adquirir valores marinhos a partir da precipitação direta por águas oceânicas, ou a partir da dissolução de organismos carbonáticos. Portanto, os isótopos de estrôncio são utilizados para caracterização da origem do estrôncio contido nos cimentos diagenéticos (Emery & Robinson, 1993).

#### METODOLOGIA

#### Levantamento Bibliográfico

A etapa de levantamento bibliográfico foi realizada segundo quatro vertentes principais de estudo. Primeiramente foram levantados estudos sobre o contexto regional onde estão inseridas as rochas do Membro Mucuri, assim como sua caracterização por diversos autores.

Posteriormente, obtiveram-se referências bibliográficas de potenciais sistemas diagenéticos análogos ao dos depósitos Mucuri, e de que modo a diagênese serviu como ferramenta para obtenção de informações a respeito dos fluidos formadores dos principais constituintes dessas rochas.

Em seguida, executou-se um levantamento da literatura sobre a aplicação de isótopos estáveis e radiogênicos em processos e produtos diagenéticos, com destaque para carbonatos e sulfatos diagenéticos, e sua função para aquisição de dados sobre a origem e circulação dos fluidos responsáveis pela precipitação dos principais constituintes diagenéticos.

Por fim, a partir dos dados obtidos e interpretados no Projeto, levantaram-se modelos deposicionais análogos, que puderam servir de comparativo para o sistema continental abordado, aprofundando assim, a compreensão das condições paleoambientais de deposição, de circulação e origem dos fluidos atuantes na margem do sistema lacustre do Pré-Sal.

#### Descrição de Testemunhos

Ao decorrer do Projeto, foram descritos 1994,32 m de testemunhos. A Figura 15 detalha a localização dos poços descritos ao longo dos quatro anos de projeto. Pude participar da descrição de 441 m de testemunhos durante a quinta e última sessão de descrição.



Figura 15: Localização dos poços analisados pelo Projeto Mucuri (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

Os dados de poços foram adquiridos do Banco de Dados de Exploração e Produção da Agência Nacional do Petróleo (BDEP/ANP). A descrição dos testemunhos e seleção da amostragem foram executadas na Unidade da Petrobras em São Mateus, Espírito Santo. Perfis sedimentológicos integrados dos testemunhos descritos foram preparados em formato digital utilizando o software *Adobe Illustrator*. A análise dos testemunhos permitiu a definição de fácies (*sensu* Dalrymple, 2010), associação de fácies e o desenvolvimento de um arcabouço estratigráfico, com objetivo de obter-se um modelo deposicional da unidade.

Os aspectos faciológicos auxiliaram na compreensão das condições paleoclimáticas predominantes no contexto regional da Bacia do Espírito Santo, assim como na interpretação dos principais fluidos atuantes no sistema, com base nas condições de formação dos constituintes diagenéticos.

#### Petrografia

Foram descritas 326 lâminas delgadas do Membro Mucuri no Projeto. Executei a descrição sistemática quantitativa de aproximadamente 35 lâminas, e pude examinar diversas outras lâminas do Projeto. A escolha das amostras para confecção dessas lâminas ocorreu segundo a observação das lâminas preexistentes de propriedade da Petrobras, e a descrição dos testemunhos.

A descrição das lâminas delgadas envolveu a petrografia quantitativa sistemática, através da análise modal por contagem de 300 pontos por lâmina, segundo transectas perpendiculares à estrutura ou orientação principal das amostras. As amostras foram impregnadas com a resina *epoxy* azul antes da preparação das lâminas, para evidenciar sua porosidade e preservar feições diagenéticas delicadas. Tingimento com uma solução de Alizarina S e ferricianeto de potássio foi executado para diferenciar os carbonatos. A contagem dos pontos foi executada com dispositivo mecânico (*charriot*), de forma a movimentar as lâminas segundo intervalos regulares.

A análise modal seguiu o padrão Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985), que enfatiza a composição mineralógica independente da granulometria, através da quantificação distinta de grãos ou cristais maiores que 0,0625 mm pertencentes a fragmentos líticos. Fragmentos de rochas vulcânicas, metamórficas de baixo grau ou lutitos são contados diretamente como fragmentos líticos.

A petrografia quantitativa sistemática envolveu a utilização do software *Petroledge*® (De Ros et al., 2007), cuja principal função é auxiliar na aquisição, armazenamento, processamento e compartilhamento de dados petrográficos, através de uma plataforma integrada que permite automatizar classificações e interpretações. O sistema opera através de janelas para a identificação de aspectos macroscópicos, microscópicos texturais e composicionais das amostras. Os constituintes primários são descritos em função do hábito, localização e modificadores primários. Os constituintes diagenéticos são descritos conforme seu hábito, modificadores, localização diagenética, relação paragenética e constituintes relacionados, enquanto que a porosidade é descrita segundo tipo de poros, localização, modificadores e relações paragenéticas (Figura 16). A utilização do sistema *Petroledge*® promove a descrição petrográfica detalhada, visto que informa claramente as relações entre os constituintes, e permite a reconstituição da composição primária, facilitando assim a compreensão da origem e evolução das rochas analisadas.

PETROLEDGE					- 0 - ×
Descrição Análise Interpretação Eerramentas A	juda				
Composição - [758.95m - 0.0m] - Lamina-234					
	Conteúdo da Célula	Controle da Platina		Pontos	
🔁 🖪 🗙 🤉 🕲 🖬 🚀	1.1) Quartzo detrítico monocristalino - Como grão monominerálico -	Iniciar	Triha	300 de 300 👻	
i + : 🔁 8 f: % C. 📐		Avancar	Controlador	Quantidade Percentual	
				100.00 %	01 7
Nº Identin	kação do Constituinte		Pontos	% Quantidade	Observação
1 Quartzo	i detritico monocristaino - como grao monomineraico - sia detribilizza - como anti- monomineratico -		45	15.000	
2 Microcii	no detritico - Como grao monomineraixo - in deterritico - Como grao monomineraixo -		12	4.000	
4 Ortochi	no decisico - Em naginenco de rocia pluconca - cio detribico - Em naginenco de rocia pluconca -		2	0.555	
5 Partita	so detable - como giao monominenzacio - detritica - como giao monominenzacio -		5	1.667	
6 Biotita -	Como arão monomineráiro -		58	19.333	
7 Muscovi	ta - Como grão monominerálico -		2	0.667	
8 Granada	a - Como grão monominerálico -		3	1.000	
9 Zircão -	Como grão monominerálico -		1	0.333	
10 Turmali	na - Como grão monominerálico -		1	0.333	
11 Matriz si	iliciclástica lamosa sindeposicional - Como constituinte intrabacial -		15	5.000	
12 Intracia	sto lamoso - Como constituinte intrabacial -		3	1.000	
13 Intracia	sto de solo - Como constituinte intrabacial -		1	0.333	
14 Esmect	ita - Cuticula - Intergranular cobertura de grão descontinua Cobrindo <constituinte primário=""> - Constituinte primário indiferenciado -</constituinte>		5	1.667	
15 Esmect	ta - Franja - Intergranular cobertura de grão descontínua Cobrindo <constituinte primário=""> - Constituinte primário&gt; - Constituinte primário indiferenciado -</constituinte>		16	5.333	
16 Esmect	ta - Franja - Intragranular circundando poro Em porosidade intragranular em <constituinte primano=""> - Feidspato detritico indirerenciado - Com En Empire - Intragranular circundando poro Em porosidade intragranular em <constituinte primano=""> - Feidspato</constituinte></constituinte>	o grao monomineralico	3	1.000	Franjas multiplas.
1/Esmect	ta - Intragranular preenchendo poro Em porosidade intragranular em <constituinte primano=""> - Constituinte primano indirerenciado - tragranular em <constituinte -<br="" indirerenciado="" primario="">tragranular em <constituinte -<="" indirerenciado="" p="" primario=""></constituinte></constituinte></constituinte>		3	1.000	Franjas multiplas.
10 Esmect	ia - Hanga - Orcumulando poro Molaco - Em <pre>poro&gt; - Poro Molaco - Arcabouço Ta Miracettalia: Interessavita escanshanda para - Em <pre>concido - Arcabouço </pre></pre>		10	6.222	
19 Esnect	ka - Microcistania - Intergrantus preentrento poro En sporo en orintergrantus - Intersocia En Microcistania - Intergrantus - publicita - Substituinda - Constituinta nimisias - Editorate datricia indiferenciada - Coma erão monomina	rálica	13	4 000	
20 Eshect	ka - microcistalna - intragranica substitutivo Substituindo - Constituinte primário Microcistalna - Intragranica - substituindo - Constituinte primário Microcistalna - Intragranica - súbstituindo - Constituinte primário Microcistalna - Intragranica - súbstituindo - Constituinte primário Microcistalna - Integrano a constituinte primário Microcistalna - Integrano a constituinte primário Microcistalna - Integrano Constituinte primário Microcistalna - Integrano Microcistalna - Integrano Substituindo - Constituinte primário Microcistalna - Integrano Constituinte primário Microcistalna - Integrano Microcistalna - Integrano	Taico	12	0.333	
22 Esmect	ta - Microcistalina - Intragranular substitutivo Substituindo - Constituinte primário - Plagiociásio detritico - Como grán monominerálico		6	2.000	
23 Esmect	ta - Microcristalina - Intragranular substitutivo Substituindo <constituinte primário=""> - Constituinte primário indiferenciado -</constituinte>		38	12.667	
24 Vermicu	ulta - Lamelar - Intragranular deslocante Expandindo <constituinte primário=""> - Biotita - Como grão monominerálico</constituinte>		5	1.667	
25 Pirita - I	Microcristalina - Intragranular substitutivo Substituindo <constituinte primário=""> - Biotita - Como grão monominerálico</constituinte>		2	0.667	
26 Hidroca	rboneto - Cutícula - Intergranular cobertura de grão descontínua Cobrindo <constituinte diagenético=""> - Esmectita - Intergranular cobertura d</constituinte>	e grão descontínua	5	1.667	Franjas.
27 Hidroca	rboneto - Maciço - Intergranular preenchendo poro Em <poro> - Poro intergranular - Intersticial</poro>		19	6.333	Poro intergran
28 Poro de	e contração - Intersticial Contração de <constituinte diagenético=""> - Esmectita - Intergranular cobertura de grão descontínua</constituinte>		7	2.333	
29 Poro int	rragranular - Arcabouço Dissolução de «Constituinte primário» - Feldspato detrítico indiferenciado - Como grão monominerálico		4	1.333	
30 Poro de	• fratura em rocha - Arcabouço e intersticial		2	0.667	
31 Poro m	oldico - Arcabouço Dissolução de <constituinte primário=""> - Constituinte primário indiferenciado -</constituinte>		2	0.667	

Figura 16: Janela composicional do software Petroledge® com a identificação de constituintes primários (verde), diagenéticos (amarelo) e tipos de porosidade (azul).

Os resultados de quantificação são expressos percentualmente, e o software gera automaticamente diferentes tipos de classificação e interpretações quanto à proveniência e diagênese. Os formatos de saída do software permitem a integração dos resultados com dados sísmicos, estratigráficos e geoquímicos, além de fornecer um eficiente compartilhamento de dados e informações através de banco de dados.

As descrições quantitativas sistemáticas foram realizadas em um Microscópio LEITZ LABORLUX 12 POL S. As principais feições composicionais primárias e diagenéticas foram registradas fotomicrograficamente em um Microscópio Zeiss AXIO Imager A2 com câmera Zeiss AXIO cam. MRc acoplada, com a utilização do programa ZEN 2011 <sup>™</sup>.

# Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X consiste em uma técnica aplicada na identificação de materiais cristalinos utilizando, como preceito, o espaçamento uniforme das estruturas cristalinas específicas para o seu reconhecimento. A análise é executada através da incidência de raios X segundo ângulos variáveis sobre a amostra. O feixe difratado é captado, processado e expresso em um gráfico, representando picos de intensidade de difração para cada ângulo correspondente a distâncias de repetição dos planos de orientação dos elementos na estrutura dos cristais.

Os picos de intensidade são identificados nos difratogramas segundo um banco de dados (Powder Difraction File), que permite a correlação entre os picos da amostra com um padrão específico, e a identificação dos minerais presentes e sua proporção aproximada na amostra, de acordo com a intensidade (altura) dos picos.

O processo de difração ocorre a partir de uma interferência construtiva, onde ondas difratadas em diferentes planos atômicos a distintas profundidades, em uma mesma fase, aumentam sua amplitude. Os raios X interagem com os níveis atômicos dos minerais, visto que o comprimento de onda do raio X corresponde em ordem de grandeza aos planos atômicos das estruturas cristalinas. A intensidade difratada depende do número de elétrons dos átomos e, consequentemente, varia em função da densidade distinta de átomos nos planos cristalinos. Esse fenômeno é expresso na Lei de Bragg ( $2d \sin \theta = n \lambda$ ) (Figura 17), onde "n" corresponde à ordem de difração, comumente um número inteiro padrão, " $\lambda$ ", ao comprimento da onda da radiação incidente, " $\theta$ ", o ângulo do raio X monocromático incidente e "d", à distância interplanar da estrutura cristalina.



Figura 17: Ilustração da Lei de Bragg, em que a1, a2 e a3, correspondem a planos atômicos igualmente espaçados. A incidência de uma onda monocro

1mática X-Y, com ângulo de incidência θ difrata segundo R-S, em função de uma distância interplanar "d" (Modificado de Emery & Robinson, 1993).

A aplicação principal da difratometria de raios X é a identificação de compostos cristalinos, utilizando, como princípio as distâncias interplanares, a densidade dos átomos nos planos atômicos e o imageamento gerado no espectro, que são características específicas de cada estrutura cristalina. A Figura 18 exemplifica picos característicos de alguns argilominerais.



**Figura 18:** Difração de Raios X revelando a presença de caulinita e interestratificados de ilitaesmectita na amostra (Modificado de Emery & Robinson, 1993).

Alguns argilominerais possuem uma capacidade de aumentarem seu espaço interplanar, e por isso são denominadas argilas expansivas. O processo de glicolação utiliza essa capacidade a partir da adição de etileno-glicol na amostra. A calcinação é um processo baseado no aquecimento a aproximadamente 550 °C por 2 horas da amostra, com objetivo de identificar os argilominerais sensíveis ao tratamento térmico.

A preparação das amostras para identificação de argilas seguiu as etapas de remoção de óleo, com solução de hexano, e carbonato, com solução tampão de ácido acético e acetato de sódio em um pH ácido (5) a 70 °C. O orbitador e o ultrassom promoveram a desagregação dos argilominerais do restante da amostra. O processo de decantação separou as frações menores que 20 μm, que, posteriormente, foram analisadas em um difratômetro SIEMENS θ-θ, com deslocamento simultâneo do feixe incidente e o detector, modelo BRUKER-AXS D5000.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é um método que permite maior definição e magnificação em relação à microscopia ótica, representando uma excelente ferramenta para análise da morfologia, relações texturais entre constituintes primários e diagenéticos, porosidade e microporosidade (Emery & Robinson, 1993). Em síntese, a técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, e na detecção desses elétrons, ditos secundários, e dos elétrons retroespalhados gerados pela interação entre os elétrons do feixe incidente e os átomos da amostra. As intensidades detectadas desses dois tipos de elétrons são processadas e expressas em imagens monocromáticas em tons de cinza para cada pixel analisado da imagem.

O microscópio eletrônico de varredura é composto por um canhão de elétrons, lentes eletromagnéticas, câmara de vácuo onde a amostra é colocada, e os detectores de elétrons secundários e retroespalhados. O canhão de elétrons é responsável pelo feixe de elétrons gerados no instrumento, enquanto as lentes eletromagnéticas determinam a magnificação, o diâmetro e o ângulo de incidência do feixe de elétrons na amostra. Os detectores recebem os sinais gerados na interação elétrons-amostra na forma de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

O processo de bombardeio da amostra com um feixe de elétrons produz espalhamentos sucessivos com as colisões sequenciais entre os elétrons e a amostra. Consequentemente, a maior parte da energia gerada nesse processo é transformada em calor, ao mesmo tempo em que são formados elétrons secundários comumente de baixa energia e pouca mobilidade. A maior parte dos elétrons gerados nesse processo é incorporada novamente na amostra, ao passo que os elétrons secundários produzidos próximos à superfície possuem mobilidade suficiente para serem captados pelo detector. As principais aplicações da detecção de elétrons secundários na amostra são a identificação mineral, a diferenciação de fases diagenéticas, observações texturais e descrição de porosidade (Emery & Robinson, 1993), a partir da obtenção de informações da topografia da superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados são gerados em condições de maior energia (>50 eV) pelo processo de colisão elástica. A intensidade de espalhamento elástico está associada ao número atômico dos átomos, onde o maior retroespalhamento corresponde ao maior número atômico. A aplicação da detecção de elétrons retroespalhados pelo microscópio eletrônico de varredura é a geração de um imageamento em tons de cinza que correspondem ao número atômico médio de cada mineral na lâmina ou seção polida analisada, onde tons mais claros indicam números atômicos maiores. As principais aplicações dos elétrons retroespalhados são a identificação química dos minerais, e de zonações químicas em constituintes, além de imagens de alta resolução da porosidade (Emery & Robinson, 1993).

As amostras analisadas foram polidas e metalizadas com carbono para análise elétrons retroespalhados (BSE), e cobertas com carbono e ouro para análise de elétrons secundários (SEM).

#### Análises Isotópicas

A espectrometria de massa é uma técnica analítica utilizada para a determinação das proporções isotópicas nos átomos das amostras. A amostra sofre o processo de ionização na fase gasosa, que promove a decomposição da amostra, criando íons que são detectados no espectro de massa, expresso na forma de gráfico de barras.

O espectrômetro de massa é composto pela fonte de íons, onde os componentes da amostra são transformados em íons por um agente ionizante e acelerados em direção a um analisador. O analisador de massa separa os íons em função da sua relação massa-carga (m/z). A partir disso, um detector transforma a corrente de íons provindos do analisador em correntes elétricas, que são processadas e expressas em forma de gráfico de barras em um sistema digital, como exemplificado na Figura 19.



Figura 19: Instrumentação de um espectrômetro de massa.

As análises de isótopos estáveis foram realizadas em laboratórios geoquímicos de Arizona e Ottawa como parte do Projeto Mucuri. Para as análises de C e O nos cimentos calcíticos, as amostras foram pesadas e 0,1 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (S.G.1.91) foram adicionados a ela. A reação ocorre a 25°C por 24 h seguida pela extração em fluxo contínuo. As análises foram realizadas em *Delta XP* e *Gas Bench II*, ambos da Thermo Finnigan, com precisão analítica de +/- 0,1 ‰. Para caracterização isotópica do oxigênio e carbono, utilizou-se o padrão PDB (*Bellemnitella americana*), fóssil marinho cretáceo encontrado na Formação PeeDee, nos Estados Unidos. Para a análise de isótopos de S e O em sulfatos diagenéticos, os isótopos de oxigênio e enxofre foram analisados em gás SO<sub>2</sub> e CO, respectivamente, em um espectrômetro de massa de fluxo contínuo. A precisão analítica foi de +/- 0,2 ‰ para o enxofre e +/- 0,4 ‰ para o oxigênio. Para a razão isotópica de enxofre, foi aplicado o padrão Canyon Diablo Troilite (CDT), que corresponde a uma variedade de sulfeto de ferro localizado em um fragmento de meteorito no Arizona, Estados Unidos.

As razões de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr foram analisadas no Laboratório de Geoquímica Universidade do Arizona como parte do Projeto. Para a análise, aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> de amostra em pó foi lixiviada com 8 ml de HCI. Posteriormente, a amostra foi seca e redissolvida em 2 ml de HNO<sub>3</sub>. O Sr foi então separado, purificado e carregado em filamentos de Tântalo com ácido fosfórico e Ta-gel para análise em um *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS), que consiste na ionização termal da amostra sólida, ou seja, um processo físico, onde a amostra é colocada sobre um filamento aquecido a altas temperaturas, causando a vaporização da amostra. A ionização de parte desse material é causada pela troca de elétrons entre o filamento aquecido e a amostra, sob condições de dessorção. Os íons produzidos no filamento são separados segundo sua relação massa/carga e o dado é processado e expresso em um gráfico de intensidade por massa/carga (m/z) (Emery & Robinson, 1993). As razões <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr foram corrigidas usando <sup>86</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr = 0,1194. O padrão utilizado foi o NIST SRM 987 produzindo um valor de 0,71027 +/- 0,00001 (n=2), com precisão externa de análise de +/- 0,00002.

A caracterização isotópica incluiu a análise de C e O para 20 amostras de carbonatos diagenéticos, S e O para 15 amostras de anidritas diagenéticas e 35 análises de Sr em carbonatos e sulfatos. As amostras foram escolhidas após uma análise petrográfica preliminar, com finalidade de identificar processos diagenéticos posteriores que poderiam influenciar na autenticidade e propósito dos dados obtidos.

# RESULTADOS

# Sedimentologia

# Fácies

A descrição de seções colunares permitiu a definição de fácies e associações de fácies ao Membro Mucuri. Foram identificadas 18 fácies deposicionais (Figura 20) e 11 fácies pós-deposicionais (Figura 21), associadas a processos de precipitação intrassedimento em função da circulação de fluidos, ou de fluidização. As fácies definidas e suas interpretações genéticas estão dispostas na Tabela 1.

Tabela	1: Fácies deposicionais e p	ós-deposicionais	caracterizadas r	no Membro	Mucuri	(Modificado	de
Kuchle	De Ros, et al., 2018).						

FÁCIES DEPOSICIONAIS				
Código	Descrição	Interpretação		
Gm	Conglomerado arenoso de grânulos a seixos.	Fluxo de sedimentos hiperconcentrados e turbulentos.		
Gt	Conglomerado arenoso de grânulos a seixos, clasto-suportado, com estratificação cruzada tangencial.	Preenchimento de <i>hollows</i> ou dunas 3-D cascalhosas.		
Gx	Conglomerado arenoso de grânulos a seixos, clasto-suportado, com estratificação cruzada indistinta. Clastos subangulosos a subarredondados.	Preenchimento de <i>hollows</i> ou dunas 3-D cascalhosas.		
Gl/Gh	Conglomerado arenoso, clasto suportado, com estratificação cruzada de baixo ângulo ou laminação horizontal.	Barras longitudinais.		
Sm	Arenito grosso a muito grosso, maciço, com presença de grânulos e seixos.	Fluxos hiperconcentrados. Deformação pós- deposicional por fluidização.		

SI	Arenito fino a médio com estratificação cruzada de baixo ângulo.	Dunas atenuadas.	
Sh	Arenito fino a médio com laminação horizontal.	Regime de fluxo superior.	
Sx	Arenito médio a muito grosso com estratificação indistinta.	Dunas subaquosas de regime de fluxo inferior.	
St	Arenito médio com estratificação cruzada tangencial.	Dunas subaquosas 3D de regime de fluxo inferior.	
Swr	Arenito fino a médio micáceo com Iaminações onduladas. Predominância de formas simétricas.	Marcas onduladas de onda/corrente.	
Sw	Arenito fino a médio micáceo com laminações onduladas simétricas.	Marcas onduladas de onda formadas por fluxo oscilatório.	
Sr	Arenito fino a médio com estratificações cruzadas tangencias de pequeno porte, menores que 5 cm.	Marcas onduladas de corrente subaquosas 2D e 3D de regime de fluxo superior.	
Ssw	Arenito fino a médio, moderadamente selecionado, com estratificação cruzada de baixo ângulo e laminações onduladas truncadas.	Fluxo oscilatório relacionado a eventos de tempestade. Formas de leito tipo <i>swaley</i> geradas por alta energia.	
Hrl	Heterolitos constituídos pela intercalação de arenitos muito finos a finos, maciços ou com laminações cruzadas de marcas onduladas e pelitos laminados. Acamamentos tipo <i>wavy</i> , <i>linsen</i> e <i>flaser</i> .	Intercalação entre suspensão e tração gerada por corrente.	
Hwl	Heterolitos constituídos pela intercalação de arenitos muito finos a finos de marcas onduladas simétricas e pelitos laminados. Acamamentos tipo <i>wavy</i> , <i>linsen</i> e <i>flaser</i> .	Intercalação entre suspensão e tração gerada por fluxos oscilatórios.	

Fc	Pelitos com laminações corrugadas.	Decantação de sedimentos finos em suspensão e laminação corrugada formada pela atividade microbial.			
FI	Pelitos e arenitos muito finos micáceos, com laminações horizontais definidos pela orientação das micas.	Decantação por suspensão.			
Fm	Pelitos e arenitos muito finos a finos micáceos, maciços.	Decantação por suspensão. Provável processo de floculação das argilas.			
FÁCIES PÓS-DEPOSICIONAIS					
An/Fl	Heterolito com predominância de anidrita em relação às camadas pelíticas.				
Fl/An	Heterolito com predominância de anidrita em relação às camadas pelíticas.				
AnMg	Anidrita nodular grossa, maciça.				
AnMf	Anidrita nodular fina, maciça.	Precipitação intrassedimento por fluidos			
AnLg	Anidrita nodular laminado grosso.	intersticiais concentrados.			
AnLf	Anidrita nodular laminado fino.				
Andef	Anidrita nodular deformada.				
AnB	Anidrita nodular brechada.				
AnLf	Anidrita nodular com lâminas rompidas.				
Sd	Arenitos com falhas e dobras convolutas	Processo de fluidização gerando estruturas			
Fd	Pelitos com falhas e dobras convolutas.	de deformação.			



**Figura 20:** Principais fácies deposicionais. A) Gm = Conglomerado com seixos de gnaisse. B) SI: Arenito médio com fragmentos carbonosos e grânulos marcando estratificação cruzada de baixo ângulo. C) Sx: Arenito com estratificação irregular e delgados níveis de pelitos. D) Gt: Conglomerado arenoso com estratificação cruzada tangencial. E) Swr: Arenito com marcas onduladas de onda/corrente. F) Sw: Arenito fino com marcas onduladas de onda. G) Hwl: Acamadamento wavy-linsen com laminação ondulada truncada. F) Sr: Arenito fino com ripples de corrente.



**Figura 21:** Fácies Pós-Deposicionais: A) AnLg: Evaporito laminado grosso. B) AnFI: Evaporito laminado fino. C) Fl/Adef: Folhelho micáceo com níveis de anidrita deformando o sedimento hospedeiro. D) Adef: Evaporito com níveis dobrados, rompidos e crenulados. E) AnMg: Evaporito nodular grosso, maciço. F) AnB: Anidrita laminada brechada.

## Associações de Fácies

Foram definidas 6 associações de fácies no Projeto, a partir do agrupamento de fácies geneticamente associadas representativas de um ambiente ou subambiente, segundo Collinson (1996) e Dalrymple (2010). As associações de fácies identificadas representam os subambientes de leque aluvial, canal fluvial pobremente confinado, fluxos hiperpicnais, shoreface superior, shoreface inferior e offshore (Figura 22).

Os legues aluviais são representados por conglomerados de seixos e blocos clasto-suportados, compostos por fácies maciças (Sm) ou com estratificações cruzadas de baixo ângulo (SI), raramente horizontais (Sh) e estruturas de sedimentação deformados (Sd). Os canais pobremente confinados são compostos por conglomerados maciços (Gm) ou com estratificação horizontal (Gh) e arenitos, principalmente maciços (Sm) ou com estratificação de baixo ângulo (SI), estratificação indistinta (Sx) e estratificação cruzada tangencial (St). O shoreface superior é dominado por arenitos finos a médios com laminações onduladas de onda (Sw), fluxo combinado de corrente (Swr), laminações horizontais (Sh) e de baixo ângulo (SI). Fragmentos carbonosos são comuns nessa associação. O shoreface inferior é caracterizado por uma alternância de arenitos finos a médios, siltitos e arenitos muito finos com laminação truncada de marcas onduladas de onda (Sw), de fluxo combinado de corrente (Swr), ou estratificação plano-paralela (Sh). Os siltitos possuem laminação horizontal (FI) e, por vezes, são maciços (Fm). A associação de fácies de offshore compreende siltitos e arenitos muito finos ricos em matéria orgânica com laminação horizontal predominante (FI). A ausência de gretas de contração, teepees e feições de exposição subaérea são características dos depósitos finos do sistema. Os fluxos hiperpicnais são representados por arenitos médios a grossos, com superfícies erosivas na base, mal selecionados, maciços, com laminações horizontais (Sh) ou de baixo ângulo (SI).



Figura 22: Associações de fácies características do Membro Mucuri (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

# Petrologia

Foram analisadas 326 lâminas petrográficas, amostradas em poços da Petrobras, por intermédio da Agência Nacional do Petróleo (ANP). A unidade é essencialmente constituída por depósitos clásticos, predominantemente de arenitos e subordinadamente de conglomerados e lutitos. Os depósitos não-clásticos são representados por evaporitos, e por carbonatos microbiais e químicos. A descrição sistemática quantitativa de cada lâmina petrográfica foi executada por análise modal através da contagem de 300 pontos, utilizando o método Gazzi-Dickinson (cf. Zuffa, 1985) e o software *Petroledge*® (De Ros et al., 2007). Os volumes máximos e médios dos constituintes primários (verde), diagenéticos (amarelo) e tipos de poros (azul) dos depósitos clásticos analisados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores médios e máximos dos principais constituintes primários (verde), diagenéticos (amarelo) e tipos de poros (azul) nas amostras de rochas clásticas analisadas (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

CONSTITUINTES	MÉDIA	MÁXIMO
Quartzo detrítico	19,06	35,67
Quartzo detrítico em fragmento de rocha plutônica	3,33	18,33
Feldspato detrítico	13,88	32,66
Feldspato detrítico em fragmento de rocha plutônica	1,92	9,67
Micas detríticas	11,21	40,67
Micas detríticas em fragmento de rocha plutônica	0,40	2,66
Fragmentos de rocha metamorfica	0,07	2,67
Minerais pesados detríticos	1,72	8,32
Fragmentos carbonosos	1,08	25,33
Matriz siliciclástica	1,50	30,33
Outros constituintes	2,05	
Argilas esmectíticas intergranulares	4,57	27,01
Argilas esmectíticas intragranulares	2,89	21,67
Carbonatos intergranulares	5,68	32,33
Carbonatos intragranulares	8,52	25,01
Caulinita integranulares	1,28	10,67
Caulinita intragranular	3,22	12,32
Pirita intergranular	0,26	4,33
Pirita intragranular	2,90	16,99
Outros constituintes diagenéticos	5,95	
Poros intergranulares	1,80	13,33
Poros intragranulares	3,63	14,65
Porosidade de fratura/vugular/contração	2,92	14,67
Outros poros	0,13	4,67

### Composição Primária, Fábrica e Textura dos Depósitos Clásticos

As amostras de rochas siliciclásticas analisadas são representadas por arenitos, conglomerados e lutitos. Os arenitos possuem uma variação granulométrica significativa, entre muito finos e muito grossos, com predominância de arenitos médios a grossos, e possuem estrutura maciça ou com estratificação marcada pela concentração de micas, intraclastos, fragmentos carbonosos e minerais pesados, e pela variação granulométrica. A composição dos arenitos é predominantemente feldspática (arcósio sensu Folk, 1968). A variação entre a composição original (Figura 23.A) e atual (Figura 23.B) das amostras analisadas mostra um enriquecimento relativo em guartzo por processos de dissolução e substituição de feldspatos, ainda que permanecendo dentro do campo dos arcósios. Os grãos são predominantemente angulares a subangulares (Figura 24.A), e possuem esfericidade alta a média. Os arenitos são sustentados pelos grãos, variando de bem a muito mal, predominantemente moderadamente selecionados. O empacotamento é comumente frouxo nos arenitos grossos e normal a apertado nos arenitos finos. Fragmentos plutônicos granítico-gnáissicos ocorrem comumente nos arenitos grossos a muito grossos e conglomeráticos (Figura 24.B). Processos de fluidização e fraturamento são comuns (Figura 24.C). Os arenitos finos a muito finos são normalmente micáceos, e possuem uma laminação marcada pela concentração de biotita (Figura 24.D), grãos de minerais pesados, principalmente de granada (Figura 24.E), fragmentos carbonosos (Figura 24.F) e de serpentinito, e de intraclastos lamosos.

Os conglomerados são tipicamente clasto-suportados, maciços ou estratificados, com abundantes grânulos e seixos de quartzo e fragmentos plutônicos (Figura 24.B). Os lutitos são comumente sílticos, quartzo-feldspáticos, maciços ou com laminação paralela a irregular, geralmente com abundância de biotita e fragmentos carbonosos.

A composição detrítica essencial quartzo-feldspática das amostras analisadas indica, quando plotada no diagrama de Dickinson (1985), um modo de proveniência tectônica derivada predominantemente do embasamento plutônico próximo à bacia, soerguido durante a fase rifte precedente, com incipiente transição para um contexto cratônico (Figura 23.C).



**Figura 23:** A) Composição detrítica original reconstituída dos arenitos do Membro Mucuri, Bacia do Espírito Santo, plotada no diagrama de Folk (1968). B) Composição detrítica atual, mostrando relativo enriquecimento em quartzo devido à dissolução e substituição diagenética dos feldspatos. C) Composição detrítica original plotada no diagrama de Dickinson (1985), em que Qm = quartzo monocristalino e policristalino grosso, F = feldspatos totais e Lt = soma de litoclastos sedimentares, vulcânicos e quartzo policristalino fino.



**Figura 24:** Fotomicrografias das principais feições texturais das lâminas analisadas. A) Arenito grosso levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio, completamente cimentado por calcita poiquilotópica a macrocristalina (polarizadores descruzados, //P). B) Conglomerado arenoso bimodal (areia fina /grânulos) muito mal selecionado, arcósio (polarizadores cruzados, XP). C) Arenito fino, arcósio micáceo, com intensa fluidização e porosidade de fratura (//P). D) Arenito fino, arcósio micáceo, com abundante biotita (//P). E) Nível rico em granadas (//P). F) Nível com abundantes fragmentos carbonosos. Porosidade de contração (//P).

#### Processos e Produtos Diagenéticos dos Depósitos Clásticos

Os processos e produtos diagenéticos atuantes nas rochas clásticas analisadas envolvem em grande parte a autigênese de caulinita, argilas esmectíticas, calcita e dolomita, gipsita, pirita, siderita e jarosita. A compactação foi inibida nas rochas grossas, cimentadas precocemente por carbonatos. Os depósitos finos comumente apresentam compactação mais intensa, marcada pela deformação das micas. A dissolução de constituintes primários e diagenéticos e a compactação são limitadas, mas intensas localmente. Os resultados completos da descrição petrográfica quantitativa das lâminas analisadas (Anexo 2) e as análises de MEV e EDS (Anexo 3) encontram-se em anexo.

#### Caulinita

A caulinita é um constituinte diagenético comum nos arenitos analisados (Tabela 2). Ocorre como agregados vermiculares (Figura 25.A) e, predominantemente, como booklets preenchendo a porosidade intergranular (Figura 25.B), substituindo feldspatos detríticos (Figura 25.C) e intraclastos lamosos. Também ocorre com hábito lamelar, substituindo e expandindo a biotita e, principalmente, a muscovita (Figura 25.D). A caulinita aparece comumente cobrindo e substituindo as cutículas e franjas esmectíticas, mas, por vezes, encontra-se substituída por esmectita (Figura 25.E). A ocorrência de defeitos cristalinos é característica da caulinita de origem meteórica, e perceptível pelas reentrâncias alinhadas nas arestas dos cristais observadas nas imagens de elétrons secundários (SEI) (Figura 25.F).



**Figura 25:** Fotomicrografias das principais relações paragenéticas da caulinita. A) Agregados vermiculares de caulinita preenchendo a porosidade intergranular, substituindo grãos de feldspatos e cobrindo cutículas e franjas de esmectita (setas). Imagem de elétrons retroespalhados (BSE). B) *Booklets* de caulinita preenchendo a porosidade intergranular (polarizadores cruzados, XP). C) *Booklets* de caulinita substituindo grão de feldspato (XP). D) Caulinita lamelar substituindo e expandindo muscovita (XP). E) Agregados vermiculares e *booklets* de caulinita (seta) cobrindo franjas de esmectita. Imagem de elétrons secundários (SEI). F) Detalhe em imagem de elétrons secundários das bordas defeituosas e reentrâncias alinhadas típicas da caulinita meteórica (SEI).

# Argilominerais esmectíticos

Argilas esmectíticas constituem os argilominerais diagenéticos mais abundantes das amostras analisadas (Tabela 2). Ocorrem principalmente como franjas (Figura 26.A) e cutículas cobrindo os grãos, e como agregados microcristalinos os substituindo (Figura 26.B) e preenchendo a porosidade intergranular (Figura 26.C) e fraturas nos grãos. Interestratificados ilita-esmectita (Figura 26.D) e clorita-esmectita são comuns em algumas amostras, onde ocorrem predominantemente com hábito microcristalino preenchendo os poros intergranulares e substituindo constituintes primários. As argilas esmectíticas aparecem tanto substituídas pela caulinita quanto a substituindo (Figura 26.E e Figura 26.F).



**Figura 26:** Fotomicrografias das principais relações paragenéticas da esmectita. A) Franjas de esmectita cobrindo grãos. Imagem de elétrons retroespalhados (BSE). B) Agregados microcristalinos e franjas de esmectita preenchendo a porosidade primária e substituindo grãos (polarizadores cruzados, XP). C) Esmectita microcristalina e em franjas preenchendo a porosidade intergranular (XP). D) Interestratificados ilita-esmectita cobrindo grãos. Imagem de elétrons secundários (SEI). E) Esmectita substituindo grãos e caulinita em *booklets* (SEI). F) Esmectita microcristalina substituindo caulinita em *booklets* (XP).
Os dados difratométricos indicaram a ocorrência de picos característicos dos argilominerais de esmectita e caulinita, assim como inter-estratificados de ilitaesmectita, clorita-esmectita e caulinitas parcialmente transformadas para dickita em amostras de mais alta profundidade. A Figura 27 exemplifica um difratograma de profundidade relativamente rasa (Figura 27.A) e com maior profundidade associada (Figura 27.B). A totalidade das análises difratométricas encontram-se no Anexo 4.



Figura 27: Análise de DRX de amostra de baixa profundidade (A) e alta profundidade (B).

## Calcita

Os carbonatos constituem uma importante parte do volume das rochas clásticas analisadas (Tabela 2), e são representados principalmente por calcita, dolomita e siderita. A calcita é o constituinte diagenético com maior abundância nas amostras. Comumente ocorre com hábito poiquilotópico e macrocristalino, preenchendo a porosidade intergranular (Figura 29.A) em amostras pouco compactadas, substituindo grãos (Figura 29.A e Figura 29.B), caulinita (Figura 29.C), esmectita (Figura 29.D), e expandindo biotita (Figura 29.E) e muscovita. Além disso, também preenche fraturas (Figura 29.F).

Os resultados de isótopos estáveis de C e O (PDB) analisados em calcitas diagenéticas em arenitos médios a grossos indicam exclusivamente valores negativos de  $\delta^{18}$ O, variando entre -7,1 ‰ e -11,17 ‰. Os valores de  $\delta^{13}$ C possuem um comportamento mais heterogêneo, predominando, no entanto, dados negativos entre -9,41 ‰ e -19,00 ‰. Também ocorrem valores ligeiramente negativos em três amostras (-2,16 ‰, -3,0 ‰ e -3,7 ‰), e duas amostras com  $\delta^{13}$ C positivo, com valores de +8,91 ‰ e +1,8 ‰ (Figura 28, Tabela 3).



Figura 28: Valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{13}$ C nas calcitas diagenéticas analisadas.



**Figura 29:** Fotomicrografias das principais relações paragenéticas da calcita. A) Cimentação précompactação por calcita poiquilotópica preenchendo a porosidade intergranular e substituindo grãos (polarizadores cruzados, XP). B) Calcita poiquilotópica substituindo plagioclásio detrítico e preenchendo a porosidade intergranular (XP). C) Calcita poiquilotópica substituindo caulinita em *booklets* intergranular e feldspatos detríticos (XP). D) Calcita macrocristalina substituindo grãos, franjas de esmectita, e preenchendo a porosidade intergranular (XP). E) Calcita expandindo biotita (polarizadores descruzados, //P). F) Calcita poiquilotópica preenchendo fratura em grão (XP).

As análises de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr analisadas em carbonatos diagenéticos estão dispostos numericamente na Tabela 3. Os carbonatos analisados evidenciaram uma razão isotópica variando entre 0,70853 e 0,71284 (Tabela 3).

Ροçο	Profundidade (m)	δ <sup>13</sup> C (PDB)	δ <sup>18</sup> Ο (PDB)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Descrição
MUC-A	1420.75	-18	-8.61	0.71062	Arenito médio, arcósio micáceo. Calcita poiquilotópica e macrocristalina preenchendo a porosidade intergranular e subsituindo grãos.
MUC-A	1462.40	8.91	-10.27	0.71087	Arenito cimentado por calcita poiquilótica.
MUC-B	1118.50	-15.41	-10.6	0.70853	Arenito fino levemente conglomerático, moderadamente selecionado, arcósio. Concreções de calcita deslocando grãos e macrocristalina intergranular preenchendo porosidade.
MUC-B	1122.50	-13.19	-8.12	0.71002	Lamito rico em materia orgânica. Abundante substituição e deformação dos sedimentos originais por concreções de calcita.
MUC-C	962.10	-2.16	-8.17	0.71044	Calcrete com calcita em mosaico deslocando e substituindo sedimento lamoso hospedeiro.
MUC-C	1008.20	-17.84	-10.96	0.71115	Arenito médio levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio. Abundante calcita poiquilotópica preenchendo a porosidade e subsituindo grãos, e, macrocristalina, expandindo biotita.
MUC-C	1027.10	-19	-10.19	0.71161	Arenito fino moderamente selecionado, arcósio micáceo, cimentado por calcita poiquilotópica intergranular e intragranular substituindo grãos e expandindo micas.
MUC-C	1039.90	-9.81	-11.16	0.71232	Arenito médio levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio. Calcita macrocristalina e poiquilotópica intergranular e intragranular substituindo grãos.

 Tabela 3:
 Resultados das análises de isótopos de O, C e Sr dos carbonatos diagenéticos analisados (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

MUC-C	1039,90 QCD	-9.41	-11.17	0.71232	Arenito médio levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio. Calcita macrocristalina e poiquilotópica intergranular e intragranular substituindo grãos.
MUC-D	1024.20	-14.1	-9.2	0.71081	Arenito médio levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio. Abundante calcita poiquilotópica e macrocristalina preenchendo a porosidada intergranular e, intragranular, substituindo grãos,
MUC-D	1078.20	-3	-9.3	0.71284	Arenito muito fino lamoso, bem selecionado, arcósio micáceo com nódulos de calcita deslocando grãos e calcita macrocristalina expandindo biotita.
MUC-E	1545.10	-10.6	-10.2	0.71050	Arenito médio, moderadamente selecionado, arcósio cimentado por abundante calcita macrocristalina preenchendo poros intergranulares, substituindo grãos e expandido micas.
MUC-E	1550.70	-8	-9.3	0.71096	Arenito grosso levemente conglomerático, moderadamente selecionado, arcósio micáceo. Calcita poiquilotópica intergranular preenchendo a porosidade e, intragranular, substituindo grãos e expandindo biotita.
MUC-E	1560.15	-3.7	-10.6	0.71023	Arenito médio, moderadamente selecionado, cimentado por calcita microcristalina.
MUC-E	1569.90	1.8	-9.9	0.71032	Arenito muito grosso levemente conglomerático, mal selecionado, arcósio Calcita macrocristalina preenchendo a porosidade intergranular, substituindo grãos, expandindo micas e preenchendo fraturas em grãos.
MUC-E	1556.40	-10.4	-10.4	0.71040	Arenito médio, moderadamente selecionado, arcósio. Calcita poiquilotópica intergranular preenchendo a porosidade e, intragranular, substituindo grãos e expandindo biotita.
MUC-E	1556.40 QCD	-10.7	-10.6	0.71040	Arenito médio, moderadamente selecionado, arcósio. Calcita poiquilotópica intergranular preenchendo a porosidade e, intragranular, substituindo grãos e expandindo biotita.

MUC-E	1529.85	-9.7	-8.8	0.71101	Arenito grosso, moderadamente selecionado, arcósio. Abundante calcita poiquilotópica intergranular preenchendo a porosidade e intragranular subsituindo grãos.
MUC-E	1500.90	-17	-9.1	0.70979	Arenito médio, moderadamente selecionado, arcósio. Abundante calcita poiquilotópica preenchendo a porosidade intergranular e, intragranular, substituindo grãos e caulinita inter- e intragranular.
MUC-F	660.10	-14.9	-7.1	0.70929	Esferulitos recristalizados substituindo matriz lamosa (substituído por pirita microcristalina e calcita).

#### Dolomita

A dolomita é um constituinte menos abundante do que a calcita, mas característico de algumas amostras. Ocorre principalmente com hábito blocoso, macrocristalino e microcristalino preenchendo a porosidade intergranular, substituindo grãos e expandindo a muscovita e a biotita (Figura 30.A). Em algumas amostras, a dolomita é ferrosa (anquerita), predominantemente blocosa e macrocristalina, que ocorre substituindo grãos e preenchendo a porosidade intergranular.

#### Siderita

A siderita é um constituinte diagenético mais escasso que a calcita e dolomita nos arenitos analisados, ocorrendo comumente com hábito microcristalino, mas ocorre também macrocristalino e lenticular. A siderita está intimamente associada à biotita, ocorrendo normalmente a substituindo e expandindo (Figura 30.B). Além disso, ocorre substituindo matriz siliciclástica lamosa sindeposicional e fragmentos carbonosos em algumas amostras, assim como, raramente preenchendo a porosidade intergranular primária. Comumente encontra-se parcialmente oxidada.

#### Pirita

A pirita é um constituinte diagenético bastante comum nas amostras analisadas, ocorrendo com hábito framboidal (Figura 30.C), blocoso (Figura 30.D) e microcristalino substituindo biotita, intraclastos lamosos, fragmentos carbonosos, e matriz siliciclástica lamosa sindeposicional. Além disso, substitui constituintes diagenéticos como a calcita, esmectita, anidrita e gipsita. Em menor proporção, ocorre preenchendo a porosidade intergranular e preenchendo fraturas em grãos. A pirita é predominantemente precoce, microcristalina e framboidal, ocorrendo, entretanto, também comumente tardia, grossa e blocosa, corrosiva.

### Jarosita

A jarosita, sulfato de ferro e potássio, ocorre predominantemente com hábito microcristalino, substituindo constituintes diagenéticos como a pirita (Figura 30.E) e a esmectita, e também a matriz lamosa, assim como fragmentos carbonosos, intraclastos lamosos, biotita, feldspatos e outros grãos. Comumente, ocorre preenchendo parcialmente a porosidade intergranular e fraturas.

## Outros processos e produtos diagenéticos

Dissolução parcial de feldspatos é limitada, mas intensa localizadamente (Figura 30.F). Crescimentos epitaxiais de feldspato ocorrem cobrindo descontinuamente e continuamente grãos. Além disso, processos de cicatrização de grãos são bastante comuns nas amostras analisadas, com o preenchimento de fraturas por albita e feldspato potássico. Vermiculita lamelar também ocorre, pouco expressiva, comumente expandindo micas.



**Figura 30:** Fotomicrografias de outros constituintes significativos: A) Dolomita macrocristalina expandindo biotita (polarizadores cruzados, XP). B) Siderita lenticular, parcialmente oxidada, substituindo e expandindo biotitas. (polarizadores descruzados, //P). C) Pirita framboidal substituindo fragmentos carbonosos e outros grãos (//P). D) Pirita blocosa inter- e intragranular substituindo biotita e outros grãos. (//P). E) Jarosita microcristalina substituindo pirita (//P). F) Dissolução parcial de feldspato detrítico (XP).

## **Depósitos Não-Clásticos**

Os depósitos não-clásticos do Membro Mucuri correspondem a evaporitos, formados pela precipitação de nódulos de anidrita deslocando e substituindo depósitos arenosos muito finos e lamosos, e carbonatos microbiais e químicos, como esteiras microbiais de textura grumosa e concreções calcíticas associadas à substituição de lutitos e arenitos muito finos. Frequentemente, esses dois padrões ocorrem juntos nas amostras analisadas.

#### **Evaporitos**

Os evaporitos ocorrem exclusivamente associados a depósitos lamosos e arenosos finos a muito finos, substituindo e deslocando intensamente os sedimentos hospedeiros (Figura 31.A e Figura 31.B). A anidrita é o constituinte diagenético mais abundante, predominantemente como concreções e nódulos (Figura 31.C) de hábito fibroso (Figura 31.D), substituindo e deslocando a matriz lamosa sindeposicional (Figura 31.E) que geralmente coalescem, gerando estruturas em mosaico e maciças (Figura 31.F). Mais raramente, a anidrita ocorre macrocristalina e prismática.

A substituição da anidrita diagenética por gipsita, calcita, assim como calcedônia e barita macrocristalina ocorre de maneira limitada. A gipsita ocorre geralmente como mosaico e macrocristalina substituindo os nódulos de anidrita (Figura 32.A), assim como, por vezes, com hábito prismático (Figura 32.B) preenchendo fraturas, poros vugulares e fenestrais e substituindo anidrita (Figura 32.C).

A calcedônia ocorre tipicamente com hábito fibroso a fibro-radiado, substituindo a matriz siliciclástica, a anidrita e gipsita (Figura 32.D). A pirita framboidal e microcristalina ocorre substituindo fragmentos carbonosos, matriz lamosa e, por vezes, a anidrita e a gipsita (Figura 32.E). Calcita macrocristalina e microcristalina ocorre substituindo os nódulos de anidrita (Figura 32.F). A jarosita ocorre de modo limitado, substituindo a matriz siliciclástica.



**Figura 31:** Fotomicrografias de depósitos evaporíticos: A) Nódulos de anidrita deslocando e substituindo depósito lamoso hospedeiro (polarizadores cruzados, XP). B) Nódulos de anidrita deslocando e substituindo sedimento lamoso hospedeiro (polarizadores descruzados, //P). C) Nódulo de anidrita fibrosa (XP). D) Detalhe da anidrita fibrosa (XP). E) Formação de nódulos de anidrita ao longo da laminação dos sedimentos lamosos hospedeiros (XP). F) Estrutura em mosaico e maciça pela coalescência dos nódulos de anidrita (XP).



**Figura 32:** Fotomicrografias de processos de recristalização dos depósitos evaporíticos: A) Fantasmas de nódulos de anidrita substituídos por gipsita macrocristalina e prismática (polarizadores cruzados, XP). B) Gipsita prismática substituindo anidrita microcristalina (XP). C) Veio de gipsita prismática em rocha com fantasmas de nódulos de anidrita substituídos por gipsita macrocristalina (XP). D) Calcedônia fibro-radiada substituindo anidrita prismática (XP). E) Gipsita lamelar e pirita framboidal substituindo anidrita microcristalina e fibrosa (XP). F) Mosaico de nódulos de anidrita substituído por calcita (tingida de rosa) e sílica (XP).

Isótopos estáveis de S e O foram analisados em anidritas diagenéticas (Figura 33). Os valores de  $\delta^{18}$ O são exclusivamente positivos e variam predominantemente entre 7,5 ‰ e 14,8 ‰. No entanto, na amostra de profundidade 1559,30 m, o valor analisado é 0,7 ‰, possivelmente sugerindo algum processo distinto. Os resultados de  $\delta^{34}$ S indicam, do mesmo modo, valores positivos e amplamente concentrados, que variam entre 15,3 ‰ e 18,2 ‰ em sua maioria. Ocorrem exceções em duas amostras, que apresentam valores de e 9,3 ‰ e 9,5 ‰, respectivamente. Os valores totais obtidos nas amostras analisadas estão dispostos na Figura 33 e na Tabela 4.



**Figura 33:** Valores de  $\delta^{18}$ O e  $\delta^{34}$ S nos sulfatos diagenéticos analisados.

As análises de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr analisadas em sulfatos diagenéticos estão dispostos graficamente na Tabela 4. Os sulfatos analisados evidenciaram uma razão isotópica variando entre 0,70856 e 0,71065 com uma concentração significativa em torno de 0,7090 (Tabela 4).

Poço	Profundidade (m)	δ <sup>34</sup> S (CDT)	δ <sup>18</sup> O (PDB)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Descrição
MUC-A	1439.25	15.3	10.1	0.70863	Anidrita fibrosa em mosaico substituindo e deslocando sedimento hospedeiro lamoso.
MUC-A	1504.25	15.9		0.71047	Arenito médio conglomerático intraclástico cimentado e substituído por calcita e barita.
MUC-F	559.75	16.10	10.6	0.70906	Abundante gipsita prismática e macrocristalina substituindo matriz siliciclástica lamosa com matéria orgânica, parcialmente substituída e deslocada por anidrita fibrosa.
MUC-G	2026.00	16	10.4	0.70871	Anidrita fibrosa maciça substituindo hospedeiro indiferenciado.
MUC-H	1101.38	17.9	11	0.70856	Nódulos de anidrita prismática e microcristalina substituindo e deslocando sedimento original composto por lama siliciclástica com matéria orgânica.
MUC-C	1012.50	15.3	10.4	0.70962	Nódulos de anidrita prismática e microcristalina substituindo e deslocando arenito muito fino lamoso micáceo rico em matéria orgânica.
MUC-D	1047.58	16.2	9.3	0.70947	Gipsita microcristalina substituindo parcialmente nódulos de anidrita.
MUC-D	1134.25	16.2	11.4	0.70904	Nódulos de anidrita extensivamente substituídos por gipsita.

**Tabela 4:** Resultados de  $\delta^{34}$ S,  $\delta^{18}$ O e  ${}^{87}$ Sr/ ${}^{86}$ Sr nos sulfatos diagenéticos analisados (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

MUC-D	1134.75	15	10.1	0.70912	Nódulos de anidrita substituindo depósitos microbiais.
MUC-D	1135.35	9.9	7.5	0.70960	Nódulos de anidrita substituindo e deslocando matriz lamosa. Gipsita microcristalina parcialmente substituindo os nódulos.
MUC-D	1136.65	15.8	14.2	0.70893	Nódulos de anidrita substituindo e deslocando matriz lamosa.
MUC-D	1137.00	16.8	14.8	0.70923	Nódulos de anidrita substituindo e deslocando matriz lamosa, coalescendo e formando uma textura em mosaico.
MUC-E	1558.90	18.2	14.7	0.70967	Nódulos de anidrita fibrosa e calcita em microcristalina substituindo uma matriz siliciclástica.
MUC-E	1559.30	9.5	0.7	0.71065	Gipsita fibrosa preenchendo parcialmente fraturas de rocha em lutito laminado.
MUC-G	2080.30	16	9.9	0.70874	Nódulos de anidrita substituindo e deslocando matriz siliciclástica lamosa.

### **Depósitos Carbonáticos**

Depósitos carbonáticos microbiais ocorrem associados a depósitos lamosos e arenosos finos, representados por lentes, concreções e laminações irregulares de calcita com textura tipicamente grumosa e criptocristalina (Figura 34.A e Figura 34.B). Fraturas, poros vugulares e fenestrais nesses depósitos foram preenchidos por calcita prismática, calcedônia fibro-radiada (Figura 34.C), anidrita fibrosa e prismática ou gipsita fibrosa e lamelar (Figura 34.D), que também substituíram os depósitos microbiais e lamosos hospedeiros. Pirita microcristalina ocorre abundantemente substituindo a matriz siliciclástica, fragmentos carbonosos e biotitas.

Associados localmente a esses depósitos, ocorrem esferulitos e crostas fibrosas de calcita (Figura 34.E) que cresceram substituindo, deslocando e cobrindo os sedimentos lamosos e arenosos finos. Localmente são substituídos por calcedônia tipicamente fibro-radiada ou como esferulitos. Os depósitos ocorrem, localmente, retrabalhados como intraclastos com textura grumosa e microcristalina (Figura 34.F).



**Figura 34:** Fotomicrografias de depósitos carbonáticos: A) Níveis carbonáticos microbiais com textura grumosa a criptocristalina. Detalhe dos veios de calcita ao longo dos contatos com os sedimentos lamosos hospedeiros (polarizadores cruzados, XP). B) Crostas microbianas com textura tipicamente criptocristalina e grumosa (polarizadores descruzados, //P). C) Calcedônia fibro-radiada preenchendo porosidade (XP). D) Gipsita prismática preenchendo fraturas em rocha com esteira microbial (XP). E) Esferulitos e crostas fibrosas de calcita substituindo e deslocando lama orgânica (XP). F) Intraclastos microbiais (//P).

## DISCUSSÕES

#### Fácies e Ambientes Deposicionais

A análise sedimentológica dos depósitos do Membro Mucuri executada no Projeto integrado (Kuchle, De Ros, et al., 2018) permitiu a definição de 18 fácies deposicionais e 11 fácies pós-deposicionais, agrupadas em 6 associações de fácies distintas: (1) Leque aluvial; (2) Canais fluviais pobremente confinados; (3) Fluxos hiperpicnais; (4) Shoreface superior; (5) Shoreface inferior e (6) Offshore, representando depósitos marginais contemporâneos aos reservatórios lacustres do Pré-Sal.

A composição feldspática, com grãos predominantemente subangulosos a angulosos, e a granulometria predominantemente grossa dos arenitos e conglomerados aluviais e fluviais evidenciam rápida erosão sob clima seco de blocos do embasamento soerguido (*sensu* Dickinson, 1985), com transição incipiente para condições cratônicas, associada a um curto transporte. As áreas-fonte graníticas-gnáissicas teriam, portanto, permanecido com uma topografia acentuada após a fase rifte precedente (Biassusi et al., 1990, Viera et al., 1994; França et al., 2007), fornecendo um suprimento sedimentar texturalmente e composicionalmente imaturo para a bacia.

O sistema lacustre adjacente possuía uma composição fortemente alcalina, marcada pela precipitação de silicatos magnesianos, calcita esferulítica e fascicular nos depósitos lacustres característicos do Pré-Sal (Wright & Barnett, 2015; 2017; Herlinger Jr. et al, 2017; Lima e De Ros, 2019) e dos sulfatos intercalados no Membro Mucuri (Kuchle, De Ros, et al., 2018).

A intercalação de depósitos das associações de fácies de shoreface superior, shoreface inferior e offshore nos depósitos da associação de fácies de canais fluviais pouco confinados foi promovida durante eventos de transgressão do sistema lacustre. O modelo deposicional da área estudada compreende, portanto, uma área fonte de embasamento plutônico soerguido com depósitos de leques aluviais associados, sistemas fluviais entrelaçados pouco canalizados, com curto transporte, desembocando em um lago com ação de ondas, e ocasionais fluxos hiperpicnais em períodos de cheia do sistema (Figura 35).



Figura 35: Modelo deposicional do Projeto Mucuri (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018)

Um modelo deposicional análogo ao proposto para o Membro Mucuri corresponderia à Bacia de Calatayud, Terciário da Espanha (Aziz et al., 2003). O padrão de sedimentação da bacia compreende depósitos siliciclásticos nas porções marginais, que progressivamente passam para depósitos de evaporitos e carbonatos na porção central da bacia. Foram definidas 4 litofácies principais para a bacia: (1) Fácies de leque aluvial proximal e médio, composta por depósitos siliciclásticos conglomeráticas amalgamados tabulares, que gradam lateralmente a arenitos e lamitos; (2) Fácies de leque aluvial distal, representada por sucessões de lamitos maciços ou com laminação irregular, intercalados a arenitos e carbonatos; (3) Fácies de margem do sistema lacustre, composta por arenitos, siltitos, carbonatos e lamitos e (4) Fácies lacustre rasa, composta por depósitos cíclicos de lamito e carbonato. O modelo deposicional da bacia, portanto, envolve leques aluviais e canais fluviais desembocando em um sistema lacustre, com pouco transporte associado (Aziz et al., 2003).

Dois sistemas lacustres atuais associados a rifteamento de larga escala apresentam características deposicionais análogas ao Membro Mucuri. O Lago Turkana, principal lago do Sistema de Rifte Africano, possui cerca de 250 km de comprimento e 30 km de largura, gerado por um complexo de riftes como uma bacia de drenagem fechada, com suprimento sedimentar proveniente principalmente de terrenos graníticos e metamórficos do Pré-Cambriano, e vulcânicos do Terciário-Quaternário. As condições climáticas são áridas a semi-áridas, com temperaturas elevadas e águas de composição salina e alcalina (Cohen et al., 1989). Os depósitos grossos são heterogêneos, com abundância de areias feldspáticas com grãos predominantemente angulares a subangulares, indicativos de curto transporte. O transporte de sedimentos grossos para a região de offshore é negligenciável, e os depósitos finos lacustres são compostos principalmente por esmectitas, com depósitos carbonáticos associados (Cohen et al., 1989).

O Lago Tanganyka, também associado ao sistema de riftes africano, é formado por uma série de bacias *half-graben* (Rosendahl et al., 1986 *apud* Cohen et al., 1989). Á área fonte, composta por rochas metassedimentares e graníticas propicia a geração de areias líticas e feldspáticas (Cohen et al., 1989). A topografia inclinada e a proximidade da área fonte produziram areias predominantemente mal selecionadas, depositadas em sistemas de leques deltaicos e flúvio-lacustres, com pouco transporte (Cohen et al., 1989).

### Cimentos Carbonáticos nas Rochas Clásticas

A precipitação de calcita ocorreu, mesmo que posteriormente à autigênese da caulinita e esmectita na maioria das amostras analisadas, ainda antes da compactação e em condições eodiagenéticas, como indicado pelo empacotamento frouxo dos arenitos com abundante cimentação. Outra indicação da autigênese précompactacional da calcita é a comum expansão, pela precipitação ao longo das clivagens de biotita. Portanto, a precipitação da calcita ocorreu predominantemente a pequenas profundidades, próximo à superfície e, consequentemente, sob influência direta da percolação de fluidos superficiais e da atuação de aspectos climáticos, assim como da interação com a composição detrítica dos arenitos (Morad et al., 2000).

Os valores de  $\delta^{18}$ O, substancialmente negativos, e a cimentação precoce, pré-compactacional, sugerem que a precipitação de calcita ocorreu a partir de águas meteóricas. A temperatura de precipitação dos carbonatos diagenéticos foi calculada com base na aplicação da equação de Irwin et al. (1977), com utilização dos valores estimados para a composição isotópica de oxigênio dos fluidos meteóricos para a paleolatitude da bacia do Espírito Santo durante o Aptiano (Lloyd, 1982; Sheppard, 1986). Para  $\delta^{18}$ O (água) = -5 ‰, correspondendo a águas meteóricas não modificadas, as temperaturas de precipitação calculadas variaram entre 48,2 °C e 26,4 °C (Tabela 5). Assumindo-se  $\delta^{18}$ O (água) = -3 ‰, para águas moderadamente modificadas por interação com os sedimentos, obtiveram-se temperaturas de precipitação irrealmente altas para os cimentos precoces analisados, variando de 60,6 °C a 36,5 °C (Tabela 5). Os valores observados sugerem a autigênese de calcita principalmente associada aos fluidos meteóricos inalterados, visto que as temperaturas obtidas são mais coerentes com a cimentação precoce, próxima à superfície.

Os valores de  $\delta^{13}$ C (Tabela 5) são aplicados para a interpretação das fontes de carbono e principais mecanismos envolvidos na geração de cimentos carbonáticos. As principais reações definidas em suas zonas geoquímicas de precipitação de carbonato apresentam alto padrão de sobreposição nos valores (Figura 12; Morad, 1998), e por vezes, correspondem a uma mistura de processos. De acordo com o definido pela petrografia e pelos isótopos de oxigênio, a

cimentação de calcita é predominantemente precoce, pré-compactacional. A maioria das amostras analisadas apresenta valores altamente negativos de  $\delta^{13}$ C que são interpretados como predominantemente derivados da redução do sulfato dissolvido por bactérias anaeróbicas. A pirita framboidal (Figura 30.C), é um produto característico da redução bacteriana de sulfato, visto que essa reação libera H<sub>2</sub>S, gerando pirita caso ocorra ferro no sistema (Morad, 1998). As bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato são dominantes em profundidades rasas, o que combinado com a disponibilidade de sulfato indicada pelas anidritas intercaladas na sucessão explica o predomínio desse mecanismo na precipitação da calcita da maior parte das amostras analisadas (Tabela 5). A autigênese precoce, pré-compactacional das calcitas, indica que o sulfato dissolvido, disponível para redução pelas bactérias anaeróbicas, foi suprido pelos fluidos alcalinos do sistema lacustre adjacente, e não pelos evaporitos sobrepostos do Membro Itaúnas. A pirita tardia, grossa e blocosa que ocorre em algumas amostras (Figura 30.D), foi provavelmente gerada durante o soterramento pela redução térmica de sulfato derivado dos evaporitos do Membro Itaúnas, em uma condição já de maior profundidade (Machel, 2001).

A calcita de algumas amostras exibe valores positivos de  $\delta^{13}$ C (+8,91 ‰ e +1,8 ‰), que podem ser interpretados como derivados da fermentação metanogênica (Tabela 5), visto que, no processo, ocorre o fracionamento preferencial do <sup>12</sup>C para o metano, deixando o CO<sub>2</sub> derivado da reação enriquecido em <sup>13</sup>C e, portanto, comumente positivo em relação ao padrão isotópico (Morad, 1998). Os valores de  $\delta^{13}$ C (-2,16 ‰, -3,0 ‰ e -3,7 ‰) de algumas análises foram interpretadas como produto de oxidação. De acordo com a petrografia e com os isótopos de oxigênio, os cimentos das amostras analisadas não foram precipitados em temperaturas relativamente elevadas, mas algum carbono derivado da descarboxilação pode ter migrado de áreas *offshore* mais profundas para os arenitos. Os valores de  $\delta^{13}$ C dos cimentos de algumas amostras podem ser interpretados como oriundos da mistura de carbono derivado das zonas de redução de sulfato e de oxidação, ou ainda da fermentação ou redução do sulfato com carbonato derivado de descarboxilação relativamente mais elevadas (Tabela 5).

Os valores da composição isotópica de Sr das calcitas diagenéticas, plotados no gráfico de composição de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr das águas oceânicas durante o Fanerozóico (Burke, 1982), são substancialmente mais elevados do que os valores oceânicos no Aptiano, indicando interação dos fluidos precipitantes com materiais da crosta continental, que tipicamente possuem alta razão isotópica (Figura 36). A precipitação de calcita nas amostras analisadas ocorreu, portanto, a partir de fluidos não marinhos, de origem meteórica, que sofreram significativas interações com a crosta continental.



**Figura 36:** Valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de carbonatos diagenéticos do Membro Mucuri plotados em relação à variação de composição de Sr das águas oceânicas no Fanerozóico (Modificado de Burke et al, 1982).

Os demais carbonatos ocorrem em volume bastante menor que a calcita, e de modo localizado. A autigênese de siderita, comumente associada à matriz lamosa e à biotita, tem sua formação normalmente relacionada à alteração e decomposição de sedimentos ricos em materia orgânica em ambientes tipicamente anóxicos (Morad, 1998), enquanto que a formação de dolomita em sistemas clásticos está comumente associada a ambientes com intensa evaporação e concentração dos fluidos em Mg<sup>+2</sup> pela precipitação de carbonatos e sulfatos de cálcio (Morad et al., 2000).

Cimentação carbonática como a observada no Mucuri é bastante comum em outras sucessões sedimentares fluviais. Morad et al. (1998) estudaram os arenitos da Formação Lunde, no Mar Norueguês, formada num contexto de pós-rifte, onde a autigênese carbonática foi dominante, marcada por agregados microcristalinos, blocosos e poiquilotópicos, e relacionada com um empacotamento tipicamente frouxo, e por vezes, deslocante. Os carbonatos, representados por calcita, dolomita e siderita, foram precipitados a temperaturas inferiores a 30 °C, mas posteriormente à autigênese precoce de caulinita. A precipitação dos carbonatos eodiagenéticos, naquele caso, é sugerida como derivada da circulação de fluidos meteóricos, dissolução de silicatos cálcicos, e/ou "poeira carbonática", considerando-se a ausência de fontes carbonáticas adjacentes (Morad et al., 1998).

Os arenitos da Bacia de Hartford, nos Estados Unidos, configuram outro exemplo da cimentação carbonática em sucessões fluviais, marcados pela precipitação de concreções e cimento calcítico não ferroso precoce, que foram interpretados como derivados da concentração substancial de íons de carbonato nos fluidos, a partir da erosão de mármores na borda de rifte a oeste da bacia (Gierlowski-Kordesch, 1998; De Wet et al., 2002; Rasbury et al., 2006 *apud* Wolela & Gierlowski-Kordesch, 2007). Em um estágio tardio, ocorreu a precipitação de carbonatos ferrosos e não ferrosos (calcita, dolomita e ankerita). A abundância de cimentos calcíticos ferrosos e não ferrosos nos arenitos fluviais da bacia indica que os fluidos precipitantes eram ricos em Ca<sup>+2</sup>, e a presença de vegetação criou condições propícias para a autigênese, através da atividade de raízes e micróbios (Wolela & Gierlowski-Kordesch, 2007).

Pitman et al. (1986) estudou a autigênese carbonática nos arenitos Cretácicos e Terciários das formações Wasatch e Tuscher da Bacia de Uinta, Utah, onde ocorreu a precipitação de calcita não-ferrosa precoce, seguida por calcita-ferrosa, dolomita e ankerita tardia. Os dados de  $\delta^{18}$ O nas calcitas analisadas (entre -9,4 ‰ e -14,2 ‰) podem ser atribuídos a influência de fluidos meteóricos durante a diagênese ou variações de temperatura pelo soterramento.

**Tabela 5:** Resultados isotópicos dos carbonatos diagenéticos analisados com prováveis temperaturas de precipitação, calculados a partir de águas meteóricas não modificadas na paleolatitude de 20°S (cf. Lloyd, 1982) ( $\delta^{18}$ O  $\approx$  -5 ‰) e moderadamente modificadas por interação com sedimentos ( $\delta^{18}$ O  $\approx$  -3 ‰). Interpretação dos dados isotópicos de  $\delta^{13}$ C para cada amostra analisada (Modificado de Kuchle, De Ros, et al., 2018).

Poço	Profundidade (m)	δ <sup>13</sup> C (PDB)	δ <sup>18</sup> Ο (PDB)	δ água *	T precip. (°C)	δ água †	T precip. (°C)	Interpretação - δ <sup>13</sup> C
MUC-A	1420.75	-18	-8.61	-5.0	33.9	-3.0	44.9	Redução do sulfato
MUC-A	1462.40	8.91	-10.27	-5.0	43.0	-3.0	54.9	Fermentação metanogênica
MUC-B	1118.50	-15.41	-10.6	-5.0	44.9	-3.0	57.0	Redução do sulfato (+ descarboxilação?)
MUC-B	1122.50	-13.19	-8.12	-5.0	31.4	-3.0	42.1	Redução do sulfato (+ oxidação?)
MUC-C	962.10	-2.16	-8.17	-5.0	31.7	-3.0	42.4	Oxidação
MUC-C	1008.20	-17.84	-10.96	-5.0	47.0	-3.0	59.3	Redução do sulfato (+ descarboxilação)
MUC-C	1027.10	-19	-10.19	-5.0	42.5	-3.0	54.4	Redução do sulfato (+ descarboxilação)

MUC-C	1039.90	-9.81	-11.16	-5.0	48.1	-3.0	60.6	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-C	1039,90 QCD	-9.41	-11.17	-5.0	48.2	-3.0	60.6	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-D	1024.20	-14.1	-9.2	-5.0	37.1	-3.0	48.4	Redução do sulfato (+ descarboxilação?)
MUC-D	1078.20	-3	-9.3	-5.0	37.6	-3.0	49.0	Oxidação
MUC-E	1545.10	-10.6	-10.2	-5.0	42.6	-3.0	54.5	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-E	1550.70	-8	-9.3	-5.0	37.6	-3.0	49.0	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-E	1560.15	-3.7	-10.6	-5.0	44.9	-3.0	57.0	Oxidação
MUC-E	1569.90	1.8	-9.9	-5.0	40.9	-3.0	52.6	Fermentação metanogênica (+ descarboxilação?)
MUC-E	1556.40	-10.4	-10.4	-5.0	43.7	-3.0	55.7	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)

MUC-E	1556.40 QCD	-10.7	-10.6	-5.0	44.9	-3.0	57.0	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-E	1529.85	-9.7	-8.8	-5.0	34.9	-3.0	46.0	Redução do sulfato (+ oxidação + descarboxilação)
MUC-E	1500.90	-17	-9.1	-5.0	36.5	-3.0	47.8	Redução do sulfato (+ descarboxilação)
MUC-F	660.10	-14.9	-7.1	-5.0	26.4	-3.0	36.5	Redução do sulfato

## Depósitos Carbonáticos Microbiais e Químicos

Depósitos carbonáticos laminados interpretados como produto de mineralização de esteiras microbiais ocorrem como agregados criptocristalinos a microcristalinos com laminação irregular, associados a depósitos lamosos e arenosos finos. Esses depósitos podem ser interpretados como derivados diretamente da atividade metabólica de uma comunidade microbial bentônica (Riding, 2000; Warren, 2016), possivelmente a partir de processos de decomposição do substrato ou oxidação (Riding, 2000). A regularidade da laminação é controlada por variações na composição química da água e do próprio crescimento microbial, e pode variar em função da sazonalidade (Burne & Moore, 1987).

Crostas cristalinas de agregados fibrosos fasciculares e depósitos esferulíticos de calcita constituem os volumosos reservatórios lacustres do Pré-Sal (Wright & Barnett, 2015; 2017; Herlinger et al., 2017; Lima & De Ros, 2019). No Membro Mucuri, depositado às margens do extenso sistema lacustre do Pré-Sal, ocorrem em pequenos níveis substituindo, deslocando e cobrindo depósitos arenosos finos e lamosos. Essas crostas cristalinas são formadas por processos de precipitação química, abiótica, sem mineralização ou incrustação de colônias microbiais (Riding, 2008). Sua ocorrência intercalada aos depósitos clásticos do Mucuri indica a extensão de processos típicos das áreas offshore do sistema lacustre alcalino do Pré-sal para a porção marginal/costeira do sistema. A influência desses processos na unidade indica possivelmente episódios transgressivos do sistema lacustre controlados por oscilações climáticas. Intraclastos carbonáticos microbiais são comuns nas amostras analisadas, podendo indicar, portanto, retrabalhamento dos depósitos pela ação de correntes e ondas (Figura 34.F).

# Argilominerais

Os depósitos clásticos do Membro Mucuri são caracterizados pela ocorrência em quantidades significativas de esmectita e caulinita diagenéticas. A formação de caulinita é precoce, eodiagenética, visto que comumente encontra-se expandindo micas, particularmente a muscovita e preenchendo a porosidade intergranular em um empacotamento predominantemente frouxo. Além disso, a caulinita é comumente substituída por calcita poiquilotópica e macrocristalina eodiagenética. A autigênese eodiagenética de caulinita está associada à percolação de fluidos com baixa atividade iônica, que promovem a lixiviação de constituintes primários, principalmente de feldspatos (Worden & Morad, 2003). A caulinita dos arenitos Mucuri ocorre como agregados vermiculares e *booklets* de lamelas com reentrâncias alinhadas e bordas defeituosas (Figura 25.F). Essas feições são características da formação de caulinita a partir de fluidos meteóricos. Portanto, águas meteóricas associadas ao sistema aluvial propiciaram a autigênese de caulinita e a dissolução de grãos instáveis, principalmente de feldspatos.

As franjas, cutículas e agregados microcristalinos de esmectita, segundo constituinte diagenético mais abundante nas amostras analisadas (Tabela 2) foram formados precocemente, e comumente substituídos por calcita poiquilotópica précompactacional. A formação da esmectita é comumente associada a fluidos intersticiais com alta concentração em íons dissolvidos (Worden & Morad, 2003), típicos de condições climáticas áridas. A autigênese de esmectita ocorreu possivelmente em função da interação da composição detrítica menos estável de feldspatos, minerais pesados e micas com os fluidos derivados do sistema lacustre adjacente (De Ros, et al., 2010; Carvalho et al., 2014), que possuía composição alcalina, com alta concentração de Mg<sup>+2</sup> e Ca<sup>+2</sup> (Carvalho et al., 2014).

O aumento progressivo do soterramento promoveu em algumas amostras a transformação de esmectitas em interestratificados de ilita-esmectita e cloritaesmectita, possivelmente através da reação com K<sup>+</sup> e Mg<sup>+2</sup>, possivelmente disponibilizados pela dissolução de feldspatos e minerais máficos (Worden & Morad, 2003; Morad et al, 2000).

Complexa interação entre caulinita e esmectita é comumente observada nas amostras analisadas. Os agregados vermiculares e booklets de caulinita ocorrem substituindo as franjas de esmectita (Figura 25.A), enquanto o contrário também se observa em diversas amostras, com agregados microcristalinos e fibrosos esmectíticos substituindo e cobrindo os booklets de caulinita (Figura 26.E). Isso indica variações entre condições meteóricas diluídas e concentradas alcalinas na composição dos fluidos intersticiais durante a eodiagênese. Depósitos aluviais e fluviais mais proximais sofreram maior influência de fluidos meteóricos, enquanto depósitos mais distais sofreram maior interação com fluidos alcalinos lacustres. As interações e a distribuição entre essas fases estão provavelmente relacionadas a variações climáticas, que propiciaram oscilações do nível do lago, de acordo com o proposto por De Ros et al. (2010). A Figura 37 ilustra esquematicamente o controle exercido pelas variações do nível do lago sobre a interação entre os fluidos e argilominerais gerados. Períodos de rebaixamento do nível lacustre propiciariam a ampliação das áreas afetadas pelo fluxo meteórico. Nesse contexto, os booklets de caulinita substituíram as franjas e microcristais de esmectita. Por outro lado, períodos de subida no nível do lago promoveriam maior área sob influência de interação com fluidos alcalinos lacustres. Nessas circunstâncias, ocorreria a substituição e cobertura da caulinita por esmectita.



**Figura 37:** Modelo do controle exercido pelas variações do nível do lago e o sobre a interação entre os sedimentos com fluidos meteóricos ou lacustres, e os argilominerais gerados (Modificado De Ros et al., 2010).

Weibel et al. (2017) estudaram a influência das condições climáticas sobre os processos diagenéticos que afetaram a Formação Skagerrak, depositada em condições áridas a semi-áridas, e a Formação Gassum, depositada em clima úmido, na Bacia Norueguesa-Dinamarquesa. A circulação de águas meteóricas promoveu a lixiviação de feldspatos e autigênese de caulinita nos arenitos da Formação Gassum, enquanto que a evaporação e concentração de fluidos sob condições oxidantes levaram à formação de argilominerais esmectíticos e óxidos de ferro na Formação Skagerrak. As condições climáticas definiram os processos eodiagenéticos através da composição química dos fluidos circulantes (Weibel et al, 2017).

A Formação Coalspur, localizada na porção oeste-central de Alberta no Canada, é composta por arenitos fluviais líticos finos a médios, moderadamente selecionados, que foram afetados pelo influxo meteórico, lixiviação de minerais instáveis e autigênese de caulinita, com quantidades subordinadas de calcita, esmectita e ilita-esmectita. A autigênese de caulinita foi o reflexo da influência das condições climáticas úmidas nos fluidos intersticiais durante a eodiagênese, assim

como do posterior soerguimento, enquanto a presença menos expressiva de esmectita é associada à alteração de fragmentos de rochas vulcânicas (Khidir & Catuneanu, 2009).

A Bacia de Campines, nordeste da Bélgica, configura um exemplo da atuação e circulação de fluidos sob influência do clima em sucessões fluviais. O estudo de Bertier et al. (2008) interpretou que o principal controle sobre as variações diagenéticas observadas foram as condições climáticas durante a deposição e eodiagênese. Os principais processos eodiagenéticos identificados no poço *Westphalian C* (Wph C) foram marcados pela compactação, intensa lixiviação, autigênese de caulinita e siderita, enquanto no poço *Westphalian D* (Wph D), a presença desses processos é limitada, e a eodiagênese foi marcada principalmente pela infiltração mecânicas de argilas. Bertier et al. (2008) relacionaram as diferenças entre os padrões eodiagenéticos nos poços estudados às condições climáticas, que variaram de predominantemente úmido na seção analisada no *Wph C* para árido a semiárido em *Wph D*.

# **Evaporitos**

Os evaporitos ocorrem no Membro Mucuri exclusivamente associados aos depósitos arenosos finos e lamosos de offshore. Os nódulos de anidrita desenvolvem-se substituindo e deslocando os sedimentos hospedeiros, e em função disso, são indicativos de uma precipitação precoce, anterior a um soterramento efetivo, possivelmente próximo à interface água-sedimento. As ocorrências de depósitos evaporíticos no Membro Mucuri foram originalmente interpretadas como produto de precipitação em um ambiente subaéreo de sabkha, (Viera, 1998), ainda que em períodos de transgressão do sistema lacustre alcalino (Viera et al., 1994; Winter et al., 2007). Entretanto, a ausência de feições de exposição subaérea, como gretas de contração, brechas de dissolução e *teepees* nos depósitos lamosos associados aos evaporitos, e sua ocorrência exclusivamente em depósitos de offshore, indicam um ambiente subaquoso para a precipitação dos nódulos (Kuchle, De Ros et al., 2018). Portanto, as características desses depósitos apontam para sua precipitação eodiagenética, precoce, em um contexto subaquoso, sob a influência dos fluidos alcalinos lacustres.

A razão isotópica de Sr das anidritas diagenéticas analisadas nas amostras são substancialmente superiores aos valores oceânicos do Aptiano (Figura 38; Burke et al., 1982), indicando precipitação a partir de fluidos não marinhos afetados por significativa interação com materiais da crosta continental. A origem do SO<sub>4</sub>-<sup>2</sup> e Ca<sup>+2</sup> pode ser, portanto, relacionada ao sistema lacustre alcalino do Pré-sal (Carvalho et al., 2014; Wright & Tosca, 2016; Pietzsch et al., 2018).



**Figura 38:** Valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de sulfatos diagenéticos do Membro Mucuri plotados em relação à variação de composição de Sr das águas oceânicas no Fanerozóico (Modificado de Burke et al, 1982).

Os dados isotópicos de  $\delta^{34}$ S (CDT) dos evaporitos analisados (Tabela 4) são considerados aproximados aos valores originais, em função da limitada recristalização das amostras analisadas. Entretanto, a extensa sobreposição de valores de diferentes fontes e processos de geração dos sulfatos e sulfetos nas bacias sedimentares geralmente não permite a identificação de processos específicos, devido à sobreposição da gama de variação dos valores de diferentes fontes e processos (Figura 13; Emery & Robinson, 1993) de qualquer forma, valores consideravelmente positivos são indicativos de um sistema fechado (Emery & Robinson, 1993). Os valores de  $\delta^{18}$ O mostram razões exclusivamente positivas, possivelmente relacionadas a processos de evaporação e subsequente
enriquecimento relativo em <sup>18</sup>O no sistema possivelmente. A indicação da análise petrográfica de precipitação deslocante próxima à superfície, e as razões isotópicas de Sr, indicando fluidos não marinhos, corroboram a interpretação do sistema lacustre alcalino como fonte do sulfato.

A formação de anidritas nodulares em ambientes subaquosos como observado nos depósitos Mucuri ocorreu na Formação Passaic, leste da América do Norte, que foi depositada em uma série de sistemas lacustres, profundos a rasos, associados à bacia rifte Newark. A precipitação de anidrita e gipsita ocorreu deslocando os depósitos lamosos hospedeiros (El Tabakh, 1997).

Assim como nas amostras analisadas do Membro Mucuri, nos depósitos Miocênicos do Mar Vermelho, no Egito, Youssef (1985) constatou a presença de evaporitos subaquosos na sequencia estudada por ele associada a uma série de sistemas lacustres. A sequência, composta predominantemente por gipsita e anidrita, é caracterizada pela ocorrência de nódulos centimétricos, compostos por agregados fibrosos em um contexto lacustre raso a profundo.

## CONCLUSÕES

- No projeto integrado multidisciplinar de estudo do Membro Mucuri executado para a Shell, foram definidas 18 fácies deposicionais e 11 fácies pós-deposicionais, agrupadas em 6 associações de fácies para, agrupadas em 6 subambientes: (1) Leques aluviais, (2) Canais fluviais pobremente confinados, (3) Fluxos hiperpicnais, (4) Shoreface superior, (5) Shoreface inferior e (6) Offshore.
- Os depósitos clásticos são predominantemente compostos por arenitos fluviais médios a grossos conglomeráticos e arenitos costeiros finos a muito finos micáceos. A composição predominantemente feldspática e forma angulosa dos grãos são indicativos de um transporte curto e rápido, desde blocos soerguidos do embasamento plutônico Pré-Cambriano.
- Os principais produtos diagenéticos dos depósitos clásticos envolvem a autigênese de calcita, caulinita e esmectita e, subordinadamente, pirita, siderita, dolomita e jarosita. A dissolução e a compactação foram limitadas na maioria das amostras, mas localmente intensas.
- A calcita, constituinte diagenético mais abundante nos arenitos, foi precipitada posteriormente à esmectita e a caulinita, porém ainda antes do soterramento efetivo, como evidenciado pelo empacotamento frouxo das amostras com abundante cimentação.
- Os valores δ<sup>18</sup>O indicam que a autigênese de calcita foi produto de fluidos meteóricos inalterados. Os valores negativos de δ<sup>13</sup>C da calcita foram predominantemente relacionados à redução do sulfato por bactérias, enquanto os valores neutros e positivos, à oxidação e fermentação metanogênica respectivamente. Os valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, substancialmente elevados quando comparados com os valores oceânicos no Aptiano, indicam precipitação de fluidos meteóricos afetados por intensa interação com materiais da crosta continental.

- A caulinita foi interpretada como derivada da circulação de águas meteóricas diluídas, enquanto a autigênese de esmectita foi relacionada à interação com fluidos alcalinos lacustres. Oscilações do nível do lago, provavelmente relacionadas às variações climáticas, controlaram a distribuição destes fluidos e dos argilominerais gerados.
- Os depósitos não-clásticos analisados correspondem a evaporitos, formados pela precipitação de nódulos de anidrita deslocando e substituindo depósitos arenosos finos e lamosos, e carbonatos microbiais e químicos, como esteiras microbiais de textura grumosa e concreções calcíticas esferulíticas.
- Os nódulos de anidrita desenvolveram-se substituindo e deslocando os sedimentos hospedeiros, indicando precipitação precoce, antes do soterramento efetivo. Os elevados valores de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr indicam interação de fluidos não-marinhos com materiais crustais. A origem do SO4<sup>-2</sup> e do Ca<sup>+2</sup> foi, portanto, associada ao sistema lacustre adjacente.
- Esteiras e lentes microbiais de textura grumosa, concreções microcristalinas, esferulíticas e crostas fibrosas de calcita substituíram e deslocaram localmente os sedimentos arenosos finos e lamosos. Sua ocorrência indica a influência das condições lacustres alcalinas responsáveis pela formação dos depósitos carbonáticos lacustres do Pré-Sal durante episódios transgressivos afetando a margem do sistema.

## REFERÊNCIAS

- Abelha, M., Petersohn, E. 2018. The State of the Art of the Brazilian Pre-Salt Exploration. Adapted from oral presentation given at AAPG 2018 Annual Convention and Exhibition, Salt Lake City, Utah, United States, May 20-23.
- Asmus, H.E., Gomes, J.B., Pereira, A.C.B. 1971. Integração Geológica regional da Bacia do Espírito Santo. *In:* Congresso Brasileiro de Geologia, 15, São Paulo.
  Anais... São Paulo, SBG, v. 3, p. 215-226.
- Aziz, H.A., Sanz-Rubio, E., Calvo, J.P., Hilgen, F.J. E Krijgsman, W. 2003. Palaeoenvironmental reconstruction of a middle Miocene alluvial fan to cyclic shallow lacustrine depositional system in the Calatayud Basin (NE Spain). *Sedimentology*, 50: 211-236
- Bertier P., Swennen R., Lagrou D., Laenen B., Kemps R. 2008. Palaeo-climate controlled diagenesis of the Westphalian C & D fluvial sandstones in the Campine Basin (north-east Belgium). *Sedimentology*, 55: 1375-1417.
- Biassusi, A.S., Maciel, A.A., Carvalho, R.S. 1990. Bacia do Espírito Santo: o "estado da arte" da exploração. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4: 13-19.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B. 1982. Variation of seawater <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10: 516-519.
- Burne, R. V., Moore L. S. 1987. Microbialites; organosedimentary deposits of benthic microbial communities: *Palaios*, 2: 241–254.
- Carvalho, A.S.G., Dani, N., De Ros, L. F., Zambonato, E. E. 2014. The impact of early diagenesis on the reservoir quality of pre-salt (Aptian) sandstones in the Espírito Santo Basin, eastern Brazil. *Journal of Petroleum Geology*, 37(2): 127-142.
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueredo, A.M.F., Bender, A.A. 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics*, 213: 97-138.

- Cohen, A. S. 1989. Facies relationships and sedimentation in large rift lakes and implications for hydrocarbon exploration: examples from lakes Turkana and Tanganyika. *Palaeogeogaphy, Palaeoclimatology, Palaeoecolecology*, 70: 65-80.
- Collinson, J.D. 1996. Alluvial sediments. *In*: Reading, H.G. (Ed.). *Sedimentary Environments and Facies* 3ed. Blackwell Publishing, Oxford, p. 37–82.
- Dalrymple, R.W. 2010. Interpreting Sedimentary Successions: Facies, Facies Analysis and Facies Models. *In:* James, N.P., Darymple, R.W. (Ed.). *Facies Models 4*. Newfoundland, Canadian Sedimentology, p. 3-19.
- De Ros, L.F., Goldberg, K., Abel, M., Victoreti, F.I., Mastella, L., Castro, E. 2007. Advanced Acquisition and Management of Petrographic Information from Reservoir Rocks Using the PETROLEDGE ® System. *In*: AAPG, Annual Convention and Exhibition, 2007. p. e4. The American Association of Petroleum Geologists, Long Beach, CA, USA, Extended Abstracts CD, 6pp.
- De Ros, L.F., Dani, N., Carvalho, A.S.G. 2010. Authigenic Clay Minerals and Porosity Modification in Clastic Pre-Salt Reservoirs, Onshore Espírito Santo Basin, Eastern Brasil. Adapted from oral presentation given at AAPG 2010 ACE, New Orleans, United States.
- Dickinson, W.R. 1985. Interpreting Provenance Relations from Detrital Modes of Sandstones. In: Zuffa, G.C., *Provenance of Arenites*. Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Publishing Company, p. 333-362.
- El Tabakh, M., Riccioni, R., Schreiber, C. 1997. Evolution of late Triassic rift basin evaporites (Passaic Formation): Newark Basin, Eastern North America. *Sedimentology*, 44: 767-790.
- Emery, D. & Robinson, A.G. 1993. Inorganic Geochemistry: Applications to Petroleum Geology. Oxford, Blackwell, 254p.
- Estrella, G., Rocha Mello, M., Gaglianone, P.C., Azevedo, R.L.M., Tsubone, K., Rossetti, E., Concha, J., Bruning, I.M.R.A. 1994. "The Espírito Santo Basin (Brazil) Source Rock Characterization and Petroleum Habitat". *AAPG Memoir* 35: 253 – 271.

- França, R.L., Del Rey, A.C., Tagliari, C.V., Bradão, J.R., Fontanelli, P.R. 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 501-509.
- Folk, R.L. 1968. *Petrology of sedimentary rocks.* Austin, Texas, Hemphill's Pub, 107p.
- Herlinger JR., R., 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.
- Irwin, H., Curtis, C. & Coleman, M. 1977. Isotopic evidence of source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269: 209-213.
- Khidir, A., Catuneanu, O. 2009. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks as a tool for identifying sequence boundaries in non-marine successions: the Coalspur Formation, west-central Alberta. Andean Geology, 15: 169-180.
- Kuchle, J., De Ros, L.F., et al. 2018. Estudo geológico integrado da Formação Mucuri da Bacia do Espírito Santo. *Final Report*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 126p.
- Lima, B.E.M. & De Ros, L.F. 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, 383: 55–81.
- Lloyd, C.R. 1982. The mid-Cretaceous earth: paleogeography, ocean circulation, temperature and atmospheric circulation. *Journal of Geology*, 90: 393-413.
- Machel, H.G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143-175.
- McKinley, J.M., Worden, R.H. & Ruffell, A.H. 2003. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *In*: Worden, R.H., Morad, S. (Ed.) *Clay Mineral Cements in Sandstones: Special Publication Number 34 of the International Association of Sedimentologists*. Oxford, Blackwell Publishers, p. 109–128.

- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. *In*: Morad, S., (Ed.). *Carbonate Cementation in Sandstones*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, p. 1-26.
- Morad, S., De Ros, L.F., Nystuen, J.P., Bergan. 1998. Carbonate diagenesis and porosity evolution in sheet-flood sandstones: evidence from Middle and Lower Lundle Members (Triassic) in the Snorre Fieldd, Norwegian North Sea. *In*: Morad, S. 1998. *Carbonate Cementation in sandstones*. Special Publication Number of the International Association of Sedimentologists. Oxford, Blackwell Science, p. 53-87.
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47: 95–120.
- Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J., De Ros, L.F. 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs; a review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *AAPG Bulletin*, 94(8): 1267-1309.
- Pietzsch, R., Oliveira, D.M., Tedeschi, L.R., Queiroz Neto, J.V., Figueiredo, M.F., Vazquez, J.C., Souza R.S. 2018. Palaeohydrology of the Lower Cretaceous presalt lacustrine system, from rift to post-rift phase, Santos Basin, Brazil. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 507: p. 60–80.
- Pitman, J.K., Goldhaber, M.B., Fouch, T.D. 1986. Mineralogy and Stable Isotope Geochemistry of Carbonate and Sulfate Minerals in Diagenetically Altered Tertiary and Cretaceous Sandstones, Uinta Basin, Utah. *Studies in Diagenesis,* U.S. Geological Survey Bulletin, 1570: 207-218.
- Rangel, H.D., Biassusi, A.S, Lima, F.R.T. 1990. Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo. São Mateus, Petrobras. *Relatório Interno*.
- Riding, R. 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterialalgal mats and biofilms. *Sedimentology*, 47: 179–214.
- Riding, R. 2008. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. *Geologia Croatica*, 61(2-3): 73-103.

- Schreiber, C., EL Tabakh, M. 2000. Deposition and early alteration of evaporites. Sedimentology 47: 215–238.
- Sheppard, S.M.F. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, I.W., Taylor, H.P. Jr & O'Neil, J.R. (Ed.). Stable Isotopes in High Temperature Processes. Reviews in Mineralogy, 16: 165-183
- Silva, C. M. A., Anjos, S. M. C. 1996. Diagênese dos arenitos do Membro Mucuri, Cretáceo Inferior das Bacias do Espírito Santo e de Mucuri. *Boletim de Geociências Petrobras*,10 (1/4): 61–80.
- Terra, G. G. S., Spadini, A. R., França, A.B., Sombra, C.L., 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'Ávila, 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 Geociências Petrobras*, 18: 9– 29.
- Tucker, M. E. 2001. Sedimentary Petrology: an introduction to the Origin of Sedimentary Rocks. 3ed., Oxford, Blackwell Publishing, 262p.
- Vieira, R. A. B., Mendes, M. P., Vieira, P.E., Costa, L. A. R.; Tagliari, C. V.;Bacelar,
  L. A. P.; Feijó, F.J. 1994. Bacias do Espírito Santo e Mucuri. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1): 191-202.
- Vieira, R.A.B. 1998. Análise Estratigráfica e Evolução Paleogeográfica da Seção Neoaptiana na Porção Sul da Plataforma de São Mateus, Bacia do Espírito Santo, Brasil. Porto Alegre, 158p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Warren, J. K., Kendall, C. G. ST. C. 1985. Comparison of Sequences Formed in Marine Sabkha (Subaerial) and Salina (Subaqueous) Settings – Modern and Ancient. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: 1013-1023.

Warren, J.K. 2016. Evaporites – A Geological Compendium 2ed. Springer, 1813p.

- Weibel, R. et al. 2017. The influence of climate on early and burial diagenesis of Triassic and Jurassic sandstones from the Norwegian Danish Basin. *The Depositional Record* 3: 60–91.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J., França, A.B. 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim Geociências Petrobras*, 15: 501-509.
- Wolela, A.M., Gierlowski-Kordesch, E.H., 2007. Diagenetic history of fluvial and lacustrine sandstones of the Hartford Basin (Triassic– Jurassic), Newark Supergroup, USA. Sedimentary Geology, 197: 99–126.
- Worden, R.H., Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: a review of the detrital and diagenetic sources and evolution during burial. *In*: Worden, R.H., Morad, S. (Ed.). *Clay Mineral Cements in Sandstones: Special Publication Number 34 of the International Association of Sedimentologists*. Oxford, Blackwell Publishers, p. 3–41.
- Worden, R. H., Burley, S. D. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. In: Burley, S. D. & Worden, R. H. (Ed.). Sandstone diagnesis: Recent and Ancient. Reprint Series Volume 4 of the International Association of Sedimentologists. Oxford, Blackwell Publishing, p. 3-47.
- Wright, V.P., Barnett, A.J. 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates: *In:* Bosence D.W.J. *et al.* (Ed.). *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production*. Geological Society, London, Special Publications, 418, p. 209–219.
- Wright, V.P. and Tosca, N., 2016. A Geochemical Model for the Formation of the Pre-Salt Reservoirs, Santos Basin, Brazil: Implications for Understanding Reservoir Distribution. Search and Discovery. Adapted from oral presentation given at AAPG Annual Convention and Exhibition, Calgary, Alberta, Canada, June 19-22.
- Wright, V.P., Barnett, A.J. 2017. Critically Evaluating the Current Depositional Models for the Pre-Salt Barra Velha Formation, Offshore Brazil. *In:* AAPG/SEG International Conference and Exhibition, London, p. 15-18.

- Youssef, E.A.A. 1985. Depositional and Diagenetic Models of some Miocene Evaporites on the Red Sea Coast, Egypt. *Sedimentary Geology*, 48: 17-36.
- Zuffa, G.G. 1985. Optical analysis of arenites: Influence of methodology on compositional results. In: Zuffa, G.G. (Ed.), Provenance of Arenites. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 148, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, p. 165–189.

## ANEXOS (CD)

- 1) Monografia em formato digital.
- 2) Descrições petrográficas das lâminas do Membro Mucuri.
- 3) Imagens de elétrons secundários (SEM) e retroespalhados (BSE).
- 4) Análises por Difratometria de Raios-X (DRX).