



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Lucas Cazelli Vasconcelos

**Estratigrafia Química do Cretáceo Superior da
Bacia de Santos: estudo de caso do poço 1-VBEP-3-SPS**

Rio de Janeiro

2021

Lucas Cazelli Vasconcelos

**Estratigrafia Química do Cretáceo Superior da
Bacia de Santos: estudo de caso do poço 1-VBEP-3-SPS**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geociências

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

V331 Vasconcelos, Lucas Cazelli .
Estratigrafia Química do Cretáceo Superior, Bacia de Santos: estudo de
caso do poço 1-VBEP-3-SPS / Lucas Cazelli Vasconcelos. – 2021.
68 f. : il.

Orientador: René Rodrigues.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Geologia.

1. Geologia estratigráfica – Paraná – Teses. 2. Geoquímica orgânicos
– Cretáceo – Santos, Bacia de – Teses. 3. Geologia Isotópica– Teses. 4.
Biomarcadores – Teses. I. Rodrigues, René. II. Universidade do Estado
do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. IV. Título.

CDU 551(816.2)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7:5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Lucas Cazelli Vasconcelos

**Estratigrafia Química do Cretáceo Superior da Bacia de Santos: estudo de caso do poço
1-VBEP-3-SPS**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geociências

Aprovada em 04 de Novembro de 2021.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues
Faculdade de Geologia - UERJ

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Hermínio Ismael de Araújo Júnior
Faculdade de Geologia - UERJ

Dr. Marcelo Augusto de Lira Mota
Instituto Tecnológico de Paleoceanografia e Mudanças Climáticas -
UNISINOS

Dr. Luiz Carlos Veiga de Oliveira
Geólogo Consultor - Independente

Dr. Lucas Pinto Heckert Bastos
Pesquisador da Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Sergio Bergamaschi
Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Egberto Pereira
Faculdade de Geologia - UERJ

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

A minha família, que sempre esteve presente e que foi a base de todo o meu desenvolvimento pessoal, acadêmico e profissional. Aos meus amigos que me ajudaram no estudo com discussões (in)formais, apoio emocional e momentos de descontração.

Aos professores da Faculdade de Geologia e ao professor René Rodrigues por aceitar me orientar com seu tempo, sabedoria e paciência. Agradeço também aos técnicos do LGQM e ao coordenador do mesmo, prof. Egberto Pereira, que me acompanharam durante todo o processo de preparação das amostras. Ao René, agradeço por sempre se colocar a minha disposição como Orientador e passar o seu conhecimento técnico extenso e me dar suporte nas nossas aventuras em inglês. Ao Egberto, pela paciência desde os tempos de professor da minha graduação e passando por toda minha formação como bolsista, no trabalho de conclusão de curso e no mestrado; por acreditar que eu poderia desenvolver um bom trabalho com as amostras pertencentes a UERJ e me dar liberdade para aprender as técnicas laboratoriais.

Por último, ao programa de Pós-Graduação e seus componentes, que sempre deram suporte para que eu pudesse desenvolver o atual estudo. Deveríamos valorizar muito mais o papel destas instituições no Brasil. Sou muito grato por todo o suporte dado a mim durante minha formação acadêmica.

RESUMO

VASCONCELOS, Lucas Cazelli. *Estratigrafia Química do Cretáceo Superior da Bacia de Santos: estudo de caso do poço 1-VBEP-3-SPS*. 2021. 68 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Este estudo apresenta os dados de geoquímica orgânica e de isótopos estáveis de carbono e oxigênio obtidos no intervalo do Cretáceo Superior em um poço localizado no sul da Bacia de Santos, Paraná, Brasil. A aplicação das análises de Teor de Carbono Orgânico Total, Pirólise, Isótopos de Carbono e Oxigênio, e Biomarcadores permitiu demonstrar a eficácia como alternativa para correlação de alta frequência do intervalo estudado na Bacia de Santos, bem como analisar as características da matéria orgânica presente em relação a parâmetros de rocha geradora, ambiente de deposição e fonte de entrada de matéria orgânica. Foi possível sugerir a divisão do intervalo em unidades quimioestratigráficas relacionadas à sucessão sedimentar pré-estabelecida para a bacia. O conteúdo orgânico dos folhelhos indica potencial de geração de moderado a excelente, com espessuras e valores significativos que podem ser mapeados por meio de estudos geoquímicos. A interpretação dos dados de geoquímica orgânica mostram padrões de ciclos T/R, bem como eventos anóxicos globais sugeridos pertencerem ao MesoCenomaniano e a passagem Cenomaniano -Turoniano (OAE-2), também registrados em todo o mundo. Há evidências para a existência do OAE-2 na Bacia de Santos com picos de COT e reflexos positivos no $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb/org}}$ como resultado do evento mundial de aumento da produtividade orgânica e de possível preservação da mesma pela existência de um evento de transgressão do nível do mar de segunda ordem. Esse evento foi acompanhado por um aumento na temperatura dos oceanos marcado nos dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$.

Palavras-chave: Quimioestratigrafia. Bacia de Santos. Cretáceo Superior. Isótopos de Oxigênio e Carbono.

ABSTRACT

VASCONCELOS, Lucas Cazelli. *Estratigrafia Química do Cretáceo Superior da Bacia de Santos: estudo de caso do poço 1-VBEP-3-SPS*. 2021. 68 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

This study presents the organic geochemistry data obtained from the Upper Cretaceous interval in a well located on the southern Santos Basin, Paraná, Brazil. The objectives of applying Total Organic Carbon Content, Pyrolysis, Carbon and Oxygen Stable Isotopes and Biomarkers analyses are to show their effectiveness as an alternative for high frequency correlation of the studied interval in the Santos Basin as well as analyze the characteristics of the organic matter present in relation to source-rock parameters, depositional environment and source of organic matter input. It was possible to suggest the division of the interval in chemostratigraphic unities related to the sedimentary succession preestablished for the basin. The organic content of the shales indicates moderate to very good generation potential, with significant length that can be mapped through seismic and geochemistry studies. The organic geochemistry data shows T/R cycles patterns as well as allowed to suggest the occurrence of global anoxic events related to Middle Cenomanian and and to the transition Cenomanian-Turonian (OAE-2) also registered around the world. Therefore, it is shown the chemostratigraphic parameters as a possibly regional sequence stratigraphic and correlation tool.

Keywords: Chemostratigraphy. Santos Basin. Upper Cretaceous. Carbon and Oxygen Isotopes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Mapa de localização dos poços 1-VBEP-1-SPS, 1-VBEP-2-SPS e 1-VBEP-3-SPS.....	14
Figura 2 –	Carta Estratigráfica da Bacia de Santos.....	17
Figura 3 –	Mapa de isópacas de diferentes sequências da Bacia de Santos, mostrando a migração dos depocentros para nordeste no Cretáceo Superior (H4 a H7.2)	18
Organograma 1 –	Metodologia de Trabalho utilizada.....	21
Figura 4 –	Analisador elementar da marca LECO, modelo SC-632, do LGQM- UERJ.....	23
Tabela 1 –	Relação entre o COT e a concentração de matéria orgânica da rocha.....	23
Figura 5 –	Equipamento Rock-Eval 6 do LGQM-UERJ.....	24
Figura 6 –	Esquema da evolução da temperatura durante a pirólise e o que representa os valores obtidos durante o processo.....	25
Tabela 2 –	Relação entre o S2 e o potencial gerador da rocha.....	26
Tabela 3 –	Relação entre a T _{máx} e o estado de maturação da rocha.....	26
Tabela 4 –	Relação entre o Índice de Hidrogênio e o tipo de Hidrocarboneto Gerado.....	26
Tabela 5 -	Relação entre o IH e o tipo de matéria orgânica da rocha.....	27
Figura 7 -	Sala da cromatografia-espectometria de massa (CG/EM e CG/EM/EM) do LGQM-UERJ.....	28
Figura 8 -	Sala de isótopos estáveis do LGQM-UERJ onde foram realizadas as análises de isótopos estáveis de carbono.....	29
Gráfico 1 -	Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI) em relação as profundidades das amostras, poço 1-VBEP-3-SPS.....	35
Gráfico 2 -	Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Resíduo Insolúvel (RI)	

	e os dados de Pirólise do poço 1-VBEP-3-SPS.....	37
Gráfico 3 -	Dados de Biomarcadores e de Isótopos Estáveis de Carbono da matéria orgânica e de carbonato, e de Oxigênio de carbonato em relação a profundidade do poço 1-VBEP-3-SPS.....	40
Gráfico 4 -	Dados de COT, S, RI, Pirólise e de Isótopos estáveis de Carbono do poço 1-VBEP-3-SPS com a caracterização das diferentes fácies quimioestratigráficas identificadas.....	42
Gráfico 5 -	Dados isotópicos e de biomarcadores utilizados em relação à profundidade.....	44
Gráfico 6 -	Parâmetros utilizados para interpretações de maturidade térmica.....	45
Figura 9 -	Dados do perfil composto do poço 1-VBEP-3-SPS com interpretações indicadas no perfil original e sugestões feitas neste trabalho.....	47
Figura 10 -	Dados de COT e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ deste trabalho dispostos paralelamente aos dados de Oliveira (1997) demonstrando possível correlação.....	49
Figura 11 -	Dados isotópicos do poço 1-VBEP-3-SPS com dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org/carb}}$ paralelos às interpretações do OAE-2 indicadas por Li (2017).....	51
Figura 12 -	Dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ do poço 1-VBEP-3-SPS coladas às interpretações ambientais de Huber e O'Brien (2021).....	53
Gráfico 7 -	Principais interpretações estratigráficas e identificação de eventos anóxicos.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BDEP	Banco de Dados de Exploração e Produção
COT	Carbono Orgânico Total
CG-EM	Cromatografia-espectrometria de massa
Fm.	Formação
HC	Hidrocarboneto
IH	Índice de Hidrogênio
IO	Índice de Oxigênio
LGQM	Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica
OAE	<i>Oceanic Anoxic Events (Eventos Anóxicos Oceânicos)</i>
TIC	<i>Total Ions Chromatogram (Cromatograma de íons totais)</i>
Tmáx	Temperatura Máxima
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
±	Mais ou menos
‰	Parte por mil
β	Beta
g	Gramas
ml	Mililitro
m	Metros
km ²	Quilômetros quadrado
eV	Eletrons-volt
α	Alfa
min	Minutos
mg	Miligramas
m/z	Massa por carga
μL	Microlitro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	GEOLOGIA REGIONAL	15
2	METODOLOGIA	20
2.1	Local de Estudo	20
2.2	Coleta	20
2.3	Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)	22
2.4	Pirólise Rock Eval	24
2.5	Biomarcadores	27
2.6	Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio	28
2.7	Base Teórica	30
2.7.1	Eventos Anóxicos Oceânicos.....	30
2.7.2	Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio.....	31
3	RESULTADOS	34
3.1	COT, S e RI	34
3.2	Pirólise	36
3.3	Biomarcadores	38
3.4	Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio	38
4	DISCUSSÕES	41
4.1	Unidades Químioestratigráfica	41
4.2	Interpretações Paleoambientais: evidências de Eventos Anóxicos	48
4.2.1	Correlações regionais/globais e controles de idades.....	48
4.2.2	Eventos anóxicos e estratigrafia.....	55
5	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – Descrição da Amostra de Calha com Lupa Binocular	63
	APÊNDICE B - Interpretação da linha sísmica 0248_SANTOS_1A.0248-0071.MIG_FIN.3	65
	APÊNDICE C - Perfis compostos dos poços 1-VBEP-1-SPS e 1-VBEP-2-SPS	66
	ANEXO – Comprovante de Submissão de Artigo ao <i>Cretaceous Research Journal</i>	67

INTRODUÇÃO

A Geoquímica Orgânica é uma área das geociências que tem como uma das suas funções contribuir na análise das bacias sedimentares, fornecendo dados analíticos para identificar e mapear as rochas geradoras. O entendimento das características dessas rochas – concentração, tipo e maturidade termal da matéria orgânica – é necessário para determinar sua extensão estratigráfica e seu potencial de geração dentro de um sistema petrolífero. Além disso, a utilização dos parâmetros geoquímicos aliada às análises isotópicas permite realizar inferências sobre o ambiente de sedimentação e a fonte da matéria orgânica.

A Bacia de Santos está localizada na região sudeste da margem continental brasileira, ocupando uma área de cerca de 350.000 km² (Pereira & Macedo, 1990). É limitada a oeste pelo cinturão de serras costeiras e a leste pelo Platô de São Paulo. Para norte, seu limite com a Bacia de Campos é dado pelo Alto de Cabo Frio, enquanto ao sul faz fronteira com a Bacia de Pelotas separadas pela Alto de Florianópolis.

A Bacia de Santos, no litoral sudeste do Brasil, é uma das bacias brasileiras que tem atraído a atenção da indústria mundial do petróleo nesse século desde a descoberta do pré-sal. O grande interesse e investimento são justificados por esta bacia despontar, junto à Bacia de Campos ao norte, como uma das principais bacias produtoras de petróleo do Brasil. As reservas provadas de hidrocarbonetos na Bacia de Santos são da ordem de 6,1 bilhões de barris de óleo e 203 milhões de metros cúbicos de gás natural (dados de dezembro de 2016 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP).

São identificados dois intervalos geradores de hidrocarboneto na Bacia de Santos: Grupo Guaratiba e Formação Itajaí-Açu (Chang *et al.*, 2008). Essa última formação apresenta correspondência com rochas geradoras análogas da seção pós-sal, já encontradas em outras bacias brasileiras da margem leste, nordeste e norte brasileira. Do Cenomaniano ao Mesoturaniano, a deposição dessa unidade ocorreu em ambiente marinho anóxico, período que pode ser correlacionada mundialmente ao segundo evento anóxico do Cretáceo (OAE-2 – *Oceanic Anoxic Event 2*, traduzido como Evento Anóxico Oceânico 2) (Arai, 1988).

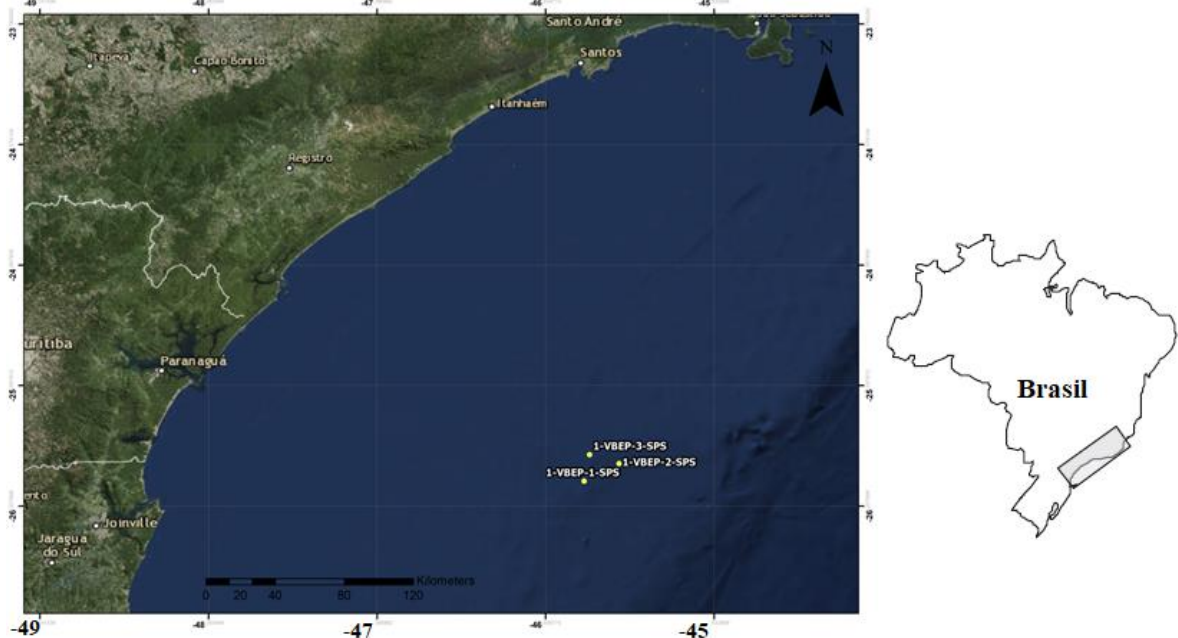
Os estudos geoquímicos do intervalo Pós-sal demonstram o seu potencial gerador e as características da Formação Itajaí-Açu (Chang *et al.*, 2008; Balbinot, 2012). Entretanto, são escassos os dados que indiquem a entrada da formação em janela de geração, o que demanda um maior detalhamento no depocentro desse intervalo (parte sul da bacia) (Assine & Chang, 2008).

O objetivo principal deste estudo é avaliar e caracterizar as mudanças paleoambientais que ocorreram na Bacia de Santos durante o Cretáceo Superior, utilizando métodos da geoquímica orgânica (Carbono Orgânico e Enxofre Total, Pirólise e Biomarcadores) e isótopos estáveis de Carbono e Oxigênio, com base nos fundamentos da Estratigrafia Química.

Objetiva-se, além disso, identificar as características da rocha geradora e os intervalos em que a mesma poderia ter entrado em intervalo de geração, de forma a diagnosticar a origem e os processos envolvidos na formação de um provável sistema petrolífero associado à Formação Itajaí-Açu.

O escopo do trabalho abrange análises de Carbono Orgânico Total, Pirólise, Biomarcadores e Isótopos Estáveis de Carbono de Matéria Orgânica e de Carbono e Oxigênio de Carbonato. O alvo era fazer uma coleta permeando toda a espessura de folhelho do intervalo possivelmente relativo ao Cretáceo Superior (formação Itajaí-Açu), e além de amostras de margas (Fm. Itanhaém) e arenitos (Fm. Juréia). O poço utilizado nesta pesquisa está situado no litoral do Estado do Paraná na porção sul da Bacia de Santos (Figura 1).

Figura 1 – Mapa de localização dos poços 1-VBEP-1-SPS, 1-VBEP-2-SPS e 1-VBEP-3-SPS.



Fonte: O autor, 2021.

1 GEOLOGIA REGIONAL

A Bacia de Santos é uma bacia de margem passiva que se desenvolveu a partir do Cretáceo inferior, fruto da ruptura do supercontinente Gondwana e consequente abertura do oceano Atlântico. Na porção terrestre da bacia aflora o embasamento cristalino, que engloba granitos e gnaisses Pré-Cambrianos do Complexo Costeiro e metassedimentos da Faixa Ribeira (Moreira *et al.*, 2007). Já na parte rasa da bacia – segundo Macedo (1989) – o embasamento é composto predominantemente pelo Cinturão Ribeira e, com o aumento da profundidade, a crosta continental proveniente desse mesmo cinturão tende a se afinar.

A evolução tectonoestratigráfica da Bacia de Santos pode ser dividida em três fases: Rifte, Pós-Rifte e Drifte (Moreira *et al.*, 2007) (Figura 2), depositados sobre o embasamento cristalino Pré-Cambriano supracitado. O processo de subsidência gerado a partir de esforços extensionais da formação de um rifte com a ruptura do Gondwana foi responsável por garantir a existência do espaço de acomodação dos sedimentos.

A supersequência denominada de fase Drifte por Moreira *et al.* (2007) foi depositada a partir do Albiano até o recente. Está relacionada à subsidência termal e é representada pelos grupos Camburi, Frade e Itamanbuca. Com o desenvolvimento de plataforma continental e talude bem definidos, a fisiografia da Bacia de Santos tornou-se diferente no Cenozóico e proporcionou a formação de depósitos em contexto de bacia profunda. Segundo Assine & Chang (2008), a evolução no Terciário foi marcada por grandes cunhas clásticas progradacionais, grandes oscilações do nível do mar e desenvolvimento de carbonatos de borda de plataforma.

Para Modica & Brush (2004), a complexa história de sedimentação da Bacia de Santos foi fortemente influenciada pelo soerguimento da Serra do Mar durante o Cretáceo superior e o Paleógeno. Influxo de sedimentos forçou uma progradação costeira massiva e a ocorrência de turbiditos de águas profundas apesar do alto nível do mar global. A porção sul, por sua vez, apresentava relativa escassez de influxo de sedimentos.

O Grupo Camburi é composto de sedimentos siliciclásticos e carbonatos de águas rasas na plataforma, e por margas e folhelhos na porção mais distal da bacia, todos de idade albiana. Já a parte cenomaniense de seu registro é composta por sedimentos siliciclásticos deltaicos e aluviais na porção proximal, enquanto ocorrem folhelhos e margas com presença de turbiditos na porção distal. Esse grupo compreende as formações Florianópolis, Guarujá e Itanhaém.

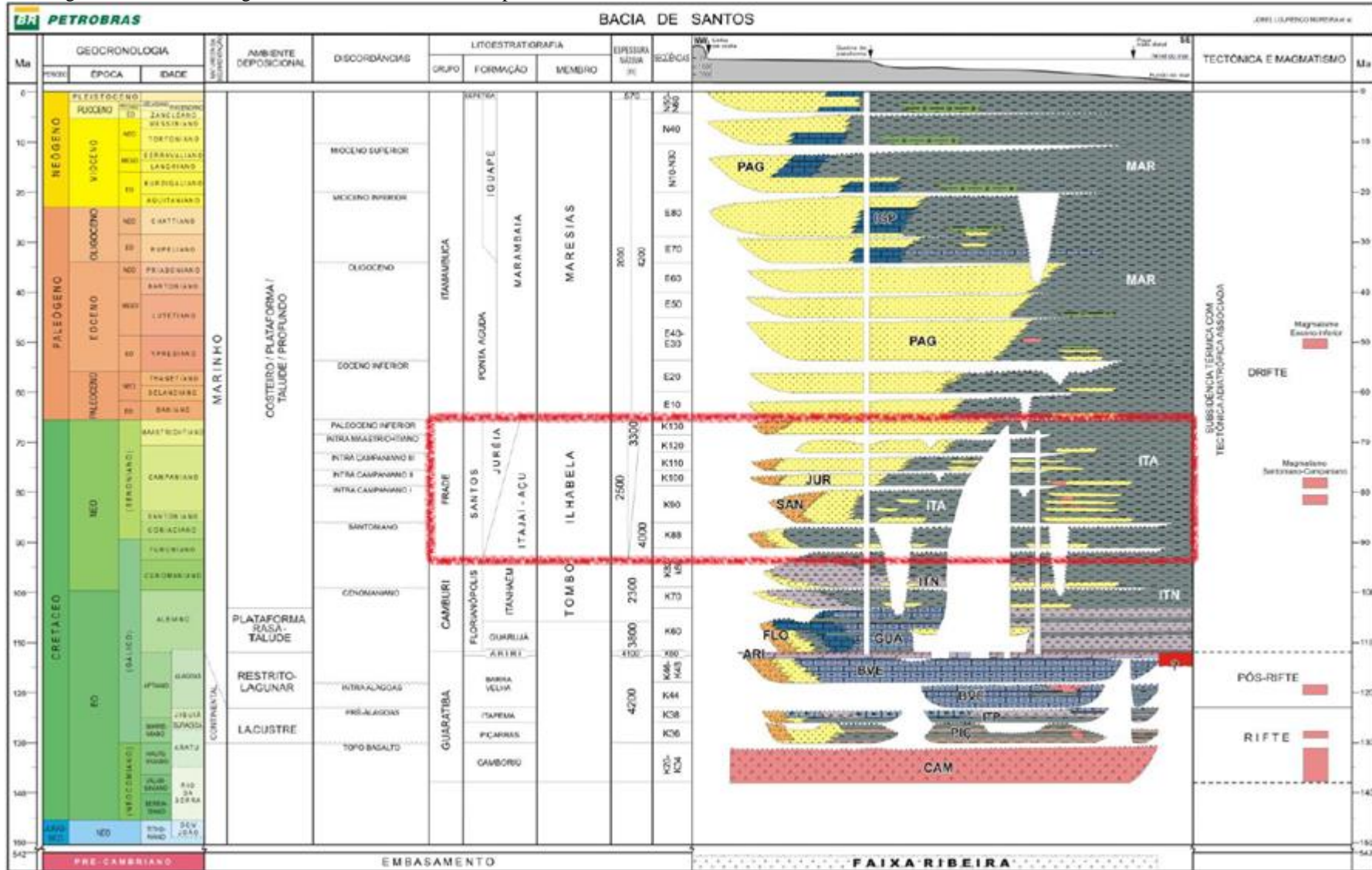
O Grupo Frade está subdividido em formações Santos, Jureia e Itajaí-Açu, e se depositou do início do Turoniano até o fim do Maastrichtiano (Moreira *et al.* 2007). Esse estágio da fase Drifte compreende as litologias que são foco central do presente trabalho, o que justifica um maior grau de detalhamento na descrição. A Formação Santos é composta predominantemente por conglomerados continentais, a Formação Jureia por arenitos plataformais e costeiros, e a Formação Itajaí-Açu composta de siltitos, folhelhos, diamictitos e margas.

O espaço de acomodação para sedimentação do Grupo Frade foi gerado a partir da movimentação do sal e sua migração em direção as porções de águas profundas, com *rafting* das sequências carbonáticas albianas e deposição de folhelhos marinhos com intercalações de turbiditos. A progradação de cunhas clásticas desse grupo sobre a discordância pré-aptiana, devido à tectônica do sal, colocou em contato rochas geradoras do Cretáceo superior da sequência rifte com rochas reservatórios do Cretáceo inferior (Assine & Chang, 2008).

A sequência Turoniano inferior é dominada por uma seção de folhelhos marinhos escuros correspondentes à Formação Itajaí-Açu (Assine & Chang, 2008). Ocorreu uma transgressão durante esse período, que teve seu ápice durante o Eo-Turoniano. Esse momento proporcionou o estabelecimento de condições anóxicas, nas quais folhelhos ricos em matéria orgânica (teores de até 3%) se depositaram (porção inferior da Formação Itajaí-Açu). Viviers (1986) descreve a superfície de inundação máxima como o registro do segundo evento anóxico global (OAE-2) de Arthur & Schlanger (1979).

Durante o Turoniano superior/Santoniano inferior a sequência também é predominantemente pelítica, com porcentagens baixas de matéria orgânica nos folhelhos (Assine & Chang, 2008). Há deposição de arenitos turbidíticos nas partes mais profundas durante queda do nível do mar, constituindo leques turbidíticos de assoalho e de talude (Membro Ilhabela da Formação Itajaí-Açu). Essa sequência é mais espessa na parte sul da bacia, onde depositam sedimentos marinhos plataformais; enquanto na parte norte as espessuras são menores e ocorrem intercalações de rocha vulcânicas básicas (Figura 3).

Figura 2 – Carta Estratigráfica da Bacia de Santos. Grupo Frade, alvo do estudo, destacado em vermelho.



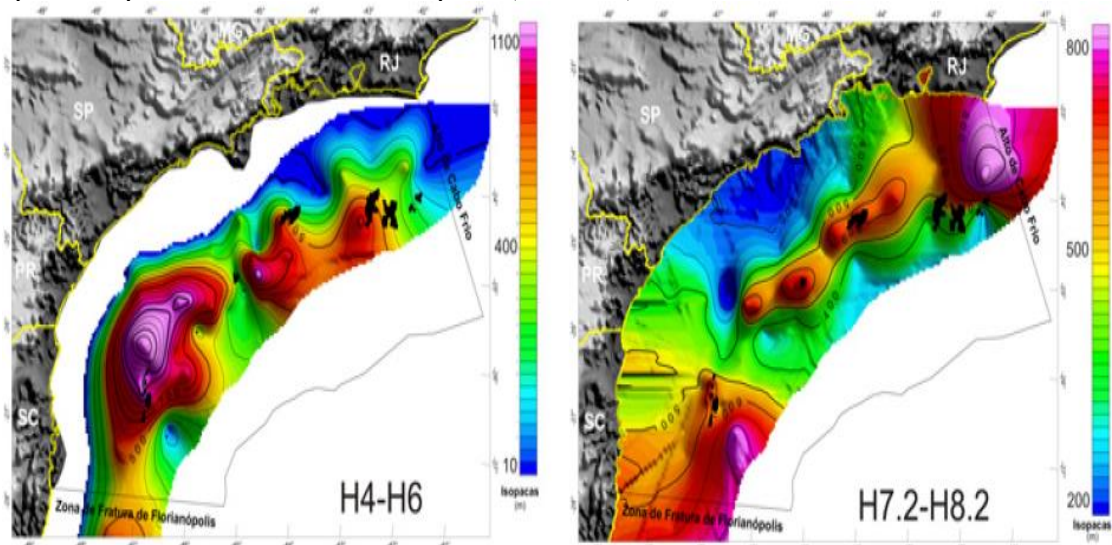
Fonte: Moreira et al., 2007.

Durante o Santoniano superior/Campaniano superior o nível relativo do mar diminuiu, e depositam-se progradações deltaicas em sítios que anteriormente eram de deposição turbidítica (Assine & Chang, 2008). Essa rápida mudança reflete uma alteração no padrão de preenchimento sedimentar da Bacia de Santos. Como consequência, sedimentos grossos avançaram para dentro da bacia, representados pelas formações Santos e Jureia. Não obstante, nas porções distais, permanece a deposição de folhelhos e siltitos referidos como a porção superior da Formação Itajaí-Açu.

Do Campaniano superior ao Maastrichtiano há a progradação de sistemas costeiros com nível relativo do mar subindo (Assine & Chang, 2008). As formações Santos e Jureia, depósitos de sistemas aluviais e costeiros, interdigitam-se em direção à seção pelítica marinha da Formação Itajaí-Açu. O depocentros da sequência ocorre na região norte da bacia, onde há *rafting* do sal pela ocorrência dessas cunhas clásticas (Mohriak *et al.*, 1995).

O grupo superior, denominado Itamambuca, estende-se do Paleoceno até o recente. A Formação Ponta Aguda representa sua porção proximal que é composta por arenitos plataformais, enquanto a Formação Iguapé se deposita próxima à quebra da plataforma e compreende calcarenitos e calcirruditos. A Formação Marambaia ocorre nas porções distais, onde encontram-se siltitos, folhelhos, diamictitos e margas ainda com presença de arenitos turbidíticos (Membro Maresias).

Figura 3 – Mapa de isópacas de diferentes sequências da Bacia de Santos, mostrando a migração dos depocentros para nordeste no Cretáceo Superior (H4 a H7.2).



Nota: À esquerda: Mapa de isópacas da sedimentação do Cenomaniano ao Santoniano Inferior (H4-H6) e à direita: mapa de isópacas da sedimentação do Maastrichtiano ao Oligoceno Inferior (H7.2-H8.2).

Fonte: Assine & Chang, 2008.

A Formação Itajaí-Açu, um dos alvos do presente trabalho, é caracterizada por importantes propriedades em termos de rocha geradoras, principalmente na sua porção inferior. Esse intervalo apresenta uma quantidade relativamente grande de dados geoquímicos disponíveis, por ter sido atravessada pela grande maioria dos poços da bacia. Porém, na bibliografia, sempre foi descrita como estando nos estágios iniciais de maturidade térmica (Chang *et al.*, 2008; Balbinot, 2012). Durante o Cenomaniano Superior/Turoniano Inferior, a deposição dessa unidade ocorreu em ambiente marinho anóxico, período correlacionável ao segundo evento anóxico do Cretáceo (OAE-2) (Chang *et al.*, 2008). Balbinot (2012) indica que a Formação Itajaí-Açu apresenta conteúdo orgânico formado por querogênio tipo II e III, de origem continental e marinha.

2 METODOLOGIA

2.1 Local de Estudo

Foram utilizadas amostras de calha coletadas de um poço (1-VBEP-3-SPS) disponibilizado à Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) pela ANP. O poço 1-VBEP-3-SPS foi perfurado pela empresa VANCO Brasil E&P em 2012.

Fez-se uso do poço 1-VBEP-3-SPS por ser entre os de posse da universidade aquele que continha todo o intervalo da Formação Itajaí-Açu preservado, bem como das formações inferiores, segundo os dados prévios de perfis compostos. Esses perfis assinalavam que o topo da formação Itajaí-Açu estava na profundidade de 3741 m e base na 5680 m.

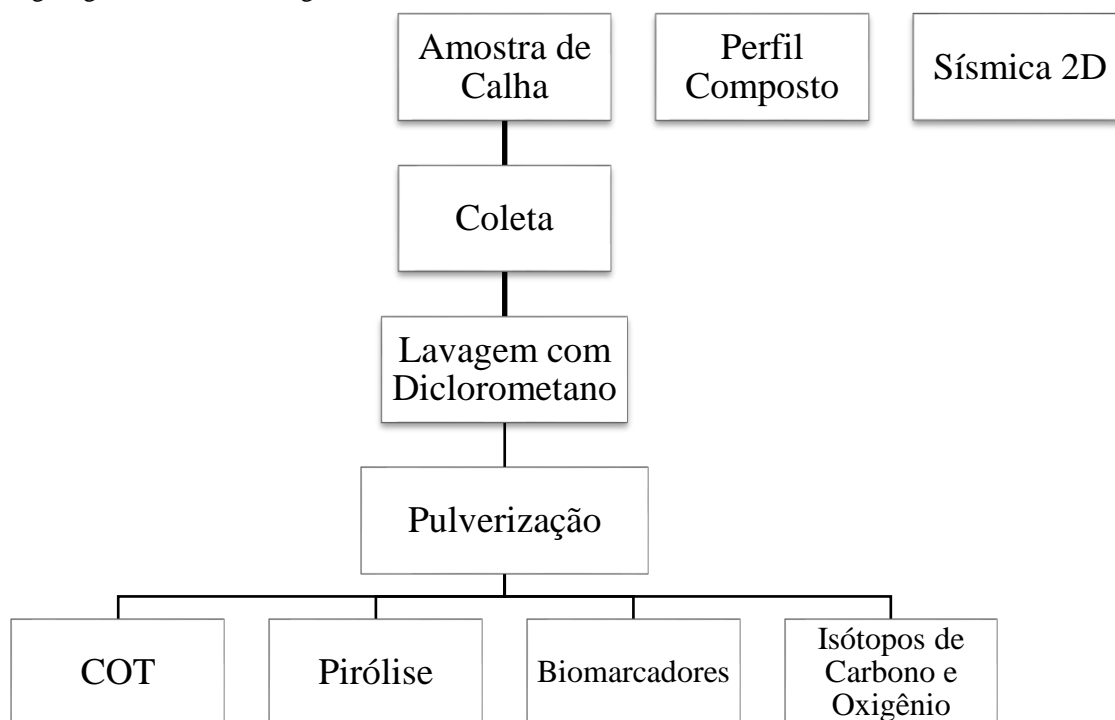
No total foram coletadas 84 amostras que foram submetidas à metodologia apresentada no Organograma 1, utilizando-se os equipamentos do Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ. Com o objetivo de agregar aos dados das análises de isótopos estáveis e da geoquímica orgânica, foram incorporados ao trabalho dados de perfis compostos dos poços 1-VBEP-1-SPS, 1-VBEP-2-SPS e 1-VBEP-3-SPS e uma linha sísmica 2D adquirida junto à ANP (em anexo). Esta informação foi adquirida no Banco de Dados de Exploração e Produção (BDEP) da ANP. Ambos os elementos foram carregados no *software* de interpretação-Petrel.

2.2 Coleta

O poço escolhido (1-VBEP-3-SPS) dispõe de amostras de calha contínuas (com pequenas exceções), separadas em intervalos de 9 metros. Foram realizados dois processos de coleta: o primeiro em 2017 e o segundo em 2019. Na primeira coleta as amostras escolhidas seguem uma diferença de 27 metros entre as suas

profundidades iniciais sempre que possível (exemplo: se a primeira amostra é do intervalo 3492 m a 3501 m de profundidade, a segunda será dos valores 3519 m a 3528 m). Com o conhecimento prévio dos limites superior e inferior do intervalo de interesse, foram definidas a primeira e última amostragem com um intervalo seguro até esses valores. Dessa forma, obteve-se um total de 84 amostras de calha, de 3492 m até 5708 m.

Organograma 1 – Metodologia de Trabalho utilizada.



Legenda: COT – Análises de Carbono Orgânico Total
 Fonte: O Autor, 2021.

Na segunda coleta, foram reamostradas 28 amostras escolhidas dentro do grupo das 84 selecionadas anteriormente, para permitir a análise de Biomarcadores, que utiliza maior quantidade de material. Além disso, foram feitos testes, em diferentes intervalos de lavagem, com diclorometano em amostra não pulverizada para que fosse assegurada a remoção do fluido contaminante, validando os valores obtidos nas análises. Depois dos testes foi estabelecida a lavagem durante um intervalo de 20 minutos para remover o contaminante e não interferir no material orgânico presente na amostra.

2.3 Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)

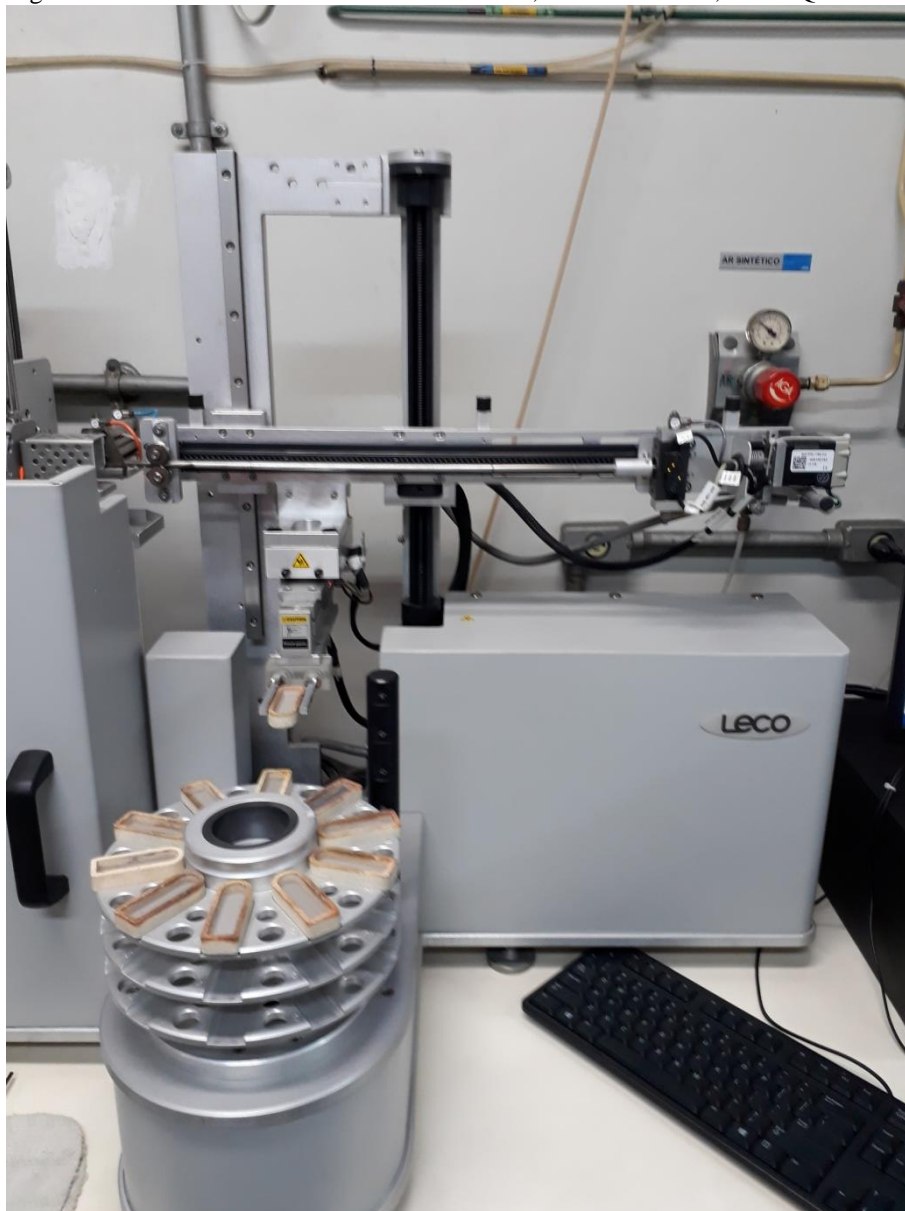
Os resultados de COT e S foram obtidos através do analisador elementar LECO SC-632 (Figura 4). As 28 amostras coletas durante o segundo processo de coleta foram submetidas individualmente ao mesmo processo descrito abaixo, antes de passar pelo equipamento.

Inicialmente cerca de 1,0 g do material amostrado foi separado para ser imerso em 30 ml de diclorometano, passando por um processo de lavagem por 20 minutos visando remover o conteúdo do fluido de perfuração antes das análises. Após esse processo, o material foi pulverizado em um gral de ágata, em seguida passou por peneiras de 80 *mesh*. A terceira etapa envolveu a pesagem de 250 ± 5 mg do material obtido anteriormente em uma barquinha de porcelana. Em seguida, foi atacado com solução de ácido clorídrico por um período de 24 horas, com lavagem de água destilada no final. As amostras foram dispostas em banho de luz e pesadas para o cálculo de resíduo insolúvel. Para finalizar, as barcas foram inseridas no carrossel do analisador modelo SC-632.

Este equipamento determina as quantidades de carbono orgânico e enxofre contidas nas amostras (em % em peso), com auxílio de um detector de infravermelho. Após a quantificação de COT, as amostras com valores próximos ou maiores que 1% foram endereçadas a análise de pirólise.

Uma das dificuldades para a exploração de petróleo é estabelecer critérios que possam quantificar e qualificar o potencial de rochas geradores de hidrocarbonetos em bacias sedimentares. Nesses casos, uma conhecida alternativa se baseia no conteúdo de carbono orgânico total da rocha geradora. Assim, esses valores representam o mínimo necessário para a geração de óleo em situações favoráveis de maturação. Para o presente trabalho os valores de COT, como representação dos teores de matéria orgânica, seguiu a classificação de Peters & Cassa (1994), apresentada na Tabela 1.

Figura 4 – Analisador elementar da marca LECO, modelo SC-632, do LGQM-UERJ.



Fonte: O Autor, 2021.

Tabela 1 – Relação entre o COT e a concentração de matéria orgânica da rocha.

COT (% em peso)	Teor de Matéria Orgânica
<1,0	Pobre
1,0-2,0	Bom
>2,0	Excelente

Fonte: Peters & Cassa, 1994.

Após o carbono e o hidrogênio, o enxofre é o elemento mais abundante na composição do petróleo, chegando a apresentar concentrações maiores que 10% (% em peso) em óleos pesados (Hunt, 1979; Tissot & Welte, 1984). O interesse na sua

ocorrência em óleo e seus precursores está relacionada com a preocupação dos impactos ambientais dos produtos da sua combustão. Os processos de sulfatorredução ocorrem principalmente em sistemas marinhos semifechados. A quantidade de enxofre permite inferir o quão anóxico era o ambiente.

Por sua vez, a porcentagem em peso de resíduo insolúvel da amostra (RI) é inversamente proporcional a quantidade de carbonato presente na mesma. Assim, de modo geral, pode indicar nas sequências intercalações ou níveis carbonáticos dentro da seção que contém a rocha geradora. Em outros exemplos, a diminuição do RI resulta da presença de concreções carbonáticas dentro do próprio folhelho gerador de hidrocarbonetos.

2.4 Pirólise Rock Eval

As análises de Pirólise Rock Eval foram realizadas em 28 amostras utilizando-se o equipamento Rock-Eval 6 (Figura 5). É um método relativamente rápido que permite obter dados sobre as características do conteúdo de matéria orgânica presente nas rochas.

Figura 5 – Equipamento Rock-Eval 6 do LGQM-UERJ.

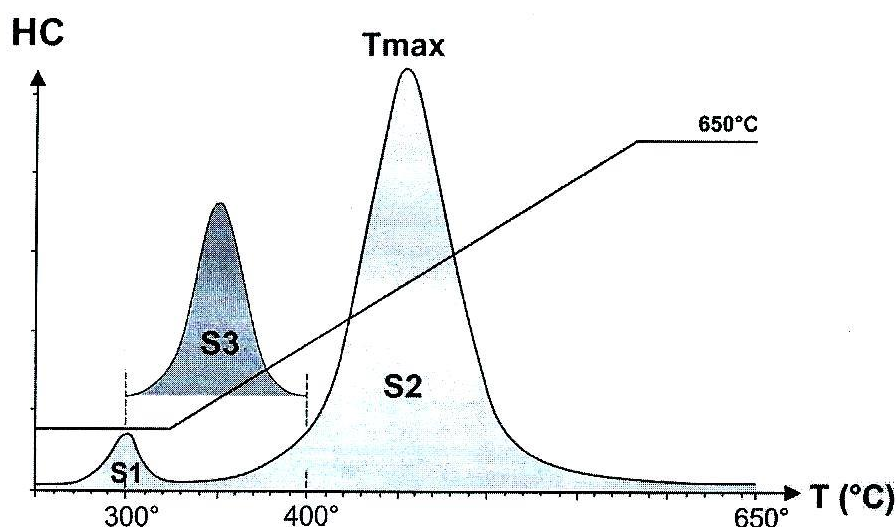


Fonte: O autor, 2021.

A técnica, descrita por Espitalié *et al.* (1977), simula o processo de alteração térmica na ausência de oxigênio da matéria orgânica. São utilizadas 70 mg de amostra submetidas a valores e alterações de temperatura pré-definidos, que dão origem a 4 parâmetros – S1, S2, S3 e Tmáx (Figura 6). É possível calcular uma gama de proporções e derivações a partir desses parâmetros.

- a) O S1 (mg HC/g rocha) representa a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes nas rochas utilizada. É obtido nos primeiros 3 minutos com uma temperatura constante de 300 °C e medido no detector de ionização de chama de hidrogênio.
- b) A temperatura aumenta em uma taxa de 25 °C/minuto até atingir 650 °C e se estabiliza por 3 minutos novamente. O valor de S2 (mg HC/g rocha) é medido durante essa fase, também no detector de ionização de chama de hidrogênio, e representa os hidrocarbonetos que a rocha ainda pode produzir a partir da matéria orgânica utilizada, se for submetida a condições adequadas de temperatura.
- c) O pico S3 (mg CO₂/g rocha) é medido entre as temperaturas de 300 °C e 400 °C por um sensor infravermelho. O valor de S3 representa a quantidade de gás carbônico gerado pela matéria orgânica da rocha.
- d) O valor da temperatura máxima (Tmáx) indica a temperatura na qual houve o pico da geração de matéria orgânica (topo do pico S2).

Figura 6 – Esquema da evolução da temperatura durante a pirólise e o que representa os valores obtidos durante o processo.



Fonte: O autor, 2021. Cedido pelo prof. Dr. René Rodrigues.

Com a realização dos métodos analíticos calcula-se os valores do Índice de Hidrogênio (IH), resultado da razão (S2/COT) x 100 e expresso em mg HC/g COT e do Índice de Oxigênio (IO), resultado da razão (S3/COT) x 100 e expresso em mg CO₂/g COT que são fundamentais para a caracterização do tipo da matéria orgânica presente.

Com o objetivo de padronizar a interpretação dos dados, preestabeleceu-se uma classificação qualitativa e quantitativa dos resultados para o intervalo estudado. Nesse sentido, foi utilizada uma adaptação dos padrões definidos por Epistalié *et al.* (1977) e Peters & Cassa (1994). As tabelas a seguir (2-5) demonstram a divisão em categorias a partir desse modelo e utilizadas no presente trabalho:

Tabela 2 - Relação entre o S2 e o potencial gerador da rocha.

S2 (mg COT/g Rocha)	Potencial Gerador
0-2,0	Baixo
2,0-5,0	Moderado
5,0-10,0	Bom
>10,0	Excelente

Fonte: Adaptado de Epistalié *et al.*, 1977.

Tabela 3 – Relação entre a T_{máx} e o estado de maturação da rocha.

T_{máx} (°C)	Estágio de Maturação
<435	Imaturo
435-470	Maturo
>470	Senil

Fonte: Adaptado de Peters & Cassa, 1994.

Tabela 4 – Relação entre o Índice de Hidrogênio e o tipo de Hidrocarboneto Gerado.

IH (mg HC/g COT)	Hidrocarbonetos Gerados
50-200	Gás
200-300	Gás (condensado) + Óleo
>300	Óleo

Fonte: Adaptado de Peters & Cassa, 1994.

Tabela 5 – Relação entre o IH e o tipo de matéria orgânica da rocha.

IH (mg HC/g COT)	Tipo de matéria orgânica
>600	I
300-600	II
200-300	II/III
50-200	III
<50	IV

Fonte: Adaptado de Peters & Cassa, 1994.

2.5 Biomarcadores

Para a obtenção da fração solúvel da matéria orgânica (betume), foram pulverizadas e peneiradas (80 *mesh*) ~40 g de amostra que foram dispostas em cartuchos de celulose. A extração foi feita em um sistema de extração Soxhlet tendo como solvente o diclorometano. O betume obtido foi concentrado em um evaporador rotativo durante 48 horas e após foi determinada a porcentagem do mesmo em relação ao peso da amostra.

Esse betume é posteriormente separado em outros compostos a partir da cromatografia líquida: Hidrocarbonetos Saturados, Hidrocarbonetos Aromáticos e Compostos Polares, possibilitando obter informações sobre o tipo e origem da matéria orgânica e a análise dos biomarcadores.

A Cromatografia Líquida consiste em inserir Sílica (SiO_2) e Alumina (Al_2O_3), ambos na forma de emulsão – ativados por aquecimento a 120-150 °C durante 12 horas, em uma coluna de vidro. O extrato, após pesada uma alíquota, é adicionado ao topo da coluna com auxílio de uma pipeta. Os hidrocarbonetos saturados foram separados por eluição utilizando n-hexano (3,5 ml/g de fase sólida) e os aromáticos extraídos por uma mistura 1:1 de n-hexano e diclorometano (4 ml/g de fase sólida). A fração dos hidrocarbonetos aromáticos e saturados foram obtidas por evaporação dos solventes a temperatura ambiente, pesados e suas proporções representadas em porcentagem de peso em relação ao peso do extraído utilizado na análise.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo-espectrometria de massa (CG-EM) (*Agilent Technologies* - modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massa (*Agilent Technologies* MSD-5973) (Figura 7). 1 μL da amostra foi injetada no cromatógrafo, vaporizada na câmara do injetor à temperatura de 270 °C, sendo arrastada num fluxo de Hélio, responsável por carrear a amostra para a coluna capilar. Na coluna cromatográfica a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento de 70 a 290 °C, à taxa de 6 °C/min, mantida a temperatura final por 20 minutos.

A amostra já fracionada atinge o espectrômetro de massas onde recebe um bombardeamento de elétrons (70 eV), gerando uma fragmentação na forma de íons. São detectados e registrados os íons produzidos com a relação massa/carga (m/z) no espectro de 50 a 570 Daltons, sendo os fragmentos de massa detectados em pulsos elétricos que serão expressos através de um cromatograma de massas.

Figura 7 – Sala da cromatografia (CG/EM e CG/EM/EM) do LGQM-UERJ.



Fonte: O autor, 2021.

2.6 Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio

As análises de isótopos estáveis de carbono total da matéria orgânica foram realizadas em um espectrômetro de massa DELTA V Advantage IRMS (Thermo Fisher), acoplado a um analisador elementar EA-1112 (Thermo Fisher) (Figura 8). Para

a análise de isótopos estáveis de Carbono Orgânico, utilizou-se aproximadamente 1,0 mg de amostra pré-acidificada com HCl (ácido clorídrico). Assim, as análises foram realizadas sobre a fração orgânica preservada. O resíduo insolúvel foi acondicionado em cápsula de estanho e introduzido no equipamento. Após a combustão (980-1080 °C) ocorre o carregamento do CO₂, pelo gás de arraste (He), por meio de uma coluna cromatográfica até atingir o espectrômetro de massa. No espectrômetro de massa é medida a razão ¹³C/¹²C a partir da proporção entre as massas 44 e 45 dos íons de CO₂.

Figura 8 – Sala de isótopos estáveis do LGQM-UERJ onde foram realizadas as análises de isótopos estáveis de carbono.



Fonte: O autor, 2021.

Para as análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio de carbonato foram preparadas amostras sem acidificação prévia submetidas ao Kiel IV Carbonate Device acoplado a um espectrômetro de massa Delta V (Rodrigues & Fauth, 2013). Ocorre a acidificação da amostra com ácido fosfórico liberando CO₂ que é medido no equipamento para calcular as razões isotópicas. Os íons de massas 46/44 fornecem a razão ¹⁸O/¹⁶O e os íons de massas 45/44 produzem a razão ¹³C/¹²C do CO₂.

Para a obtenção de um valor de isótopos estáveis é realizada a comparação relativa do valor da razão isotópica medida com o valor obtido em um material de referência ou padrão arbitrário. A unidade aceita para medidas de isótopos é o valor delta (δ), expresso em per mil (‰). O valor δ é definido na Equação 1:

$$\delta \text{ em } \text{‰} = \frac{R(\text{amostra}) - R(\text{referência})}{R(\text{referência})} \times 1000 \quad (1)$$

Onde o R representa a razão isotópica medida do razão do isótopo pesado para o isótopo leve. Essa razão é muito pequena e o resultado é multiplicado por mil (Hoefs, 2004). Se o valor de δ for maior que o zero ou positivo, a amostra está enriquecida no isótopo pesado em relação à referência utilizada. Se o valor δ for menor que o zero ou negativo, indica que a amostra está empobrecida no isótopo pesado em relação ao padrão de referência.

2.7 Base Teórica

2.7.1 Eventos Anóxicos Oceânicos

O conceito de *Oceanic Anoxic Events* (OAEs – Eventos Anóxicos Oceânicos) foi proposto por Schlanger e Jenkys (1976) com a prerrogativa que durante intervalos do tempo geológico, estabelecia-se condições nos oceanos do planeta com uma zona de mínimo de oxigênio expandida. Esses períodos permitiriam a acumulação mais intensa de sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica. Nesse cenário, há discussões sobre o papel relativo entre os aumentos da produtividade e da preservação da matéria orgânica, sobre o registro final desses eventos (Jenkyns, 2003 e 2010; Erba, 2004).

Durante o Cretáceo há registro de três eventos globais (Jenkyns, 2010): Aptiano inferior (OAE 1a, ~120 Ma), Albiano inferior (OAE 1b, ~111 Ma) e Cenomaniano-Turaniano (OAE 2, ~93 Ma). Há registro e sugestões de outros eventos mas com característica regional/local particulares a uma determinada bacia.

O registro sedimentar de OAEs varia de acordo com o local, principalmente em depósitos de águas rasas onde as concentrações de matéria orgânica são menores. Nesses locais, o aumento da produtividade orgânica teorizada para todo o globo pode gerar a extinção de algumas espécies pela circulação de água ricas em nutrientes, mudando o ambiente de oligotrófico para eutrófico em que determinados organismos não sobreviveriam (Parente et al., 2008).

O evento de maior importância no âmbito deste trabalho é o evento anóxico Cenomaniano-Turoniano (OAE 2, evento Bonarelli), primeiro descoberto na Itália, onde 1 m de folhelho com carbono orgânico total > 30% interrompe uma intercalação de chert e calcário (Bonarelli, 1891; Arthur e Premoli Silva; 1982). A partir da sua definição, o evento foi identificado em afloramentos em outras partes da Europa e no norte da África (Tsikos *et al.*, 2004). Em locais com estudos bioestratigráficos de alta-resolução, as seções organicamente mais ricas perfazem o final do Cenomaniano/início do Turoniano (Tsikos *et al.* 2004; Jenkyns, 2010). No Atlântico e no Caribe esses sedimentos marinhos pelágicos apresentam sua maior extensão espacial (Jenkyns, 2010).

2.7.2 Isótopos Estáveis de Oxigênio e Carbono

O carbono apresenta dois isótopos estáveis: um de massa atômica 12 (98,89%) e um de massa 13 (1,11%). É um elemento que modula o clima do planeta e está diretamente relacionado à oxigenação atmosférica. O ciclo biogeoquímico realiza a transferência de carbono entre a atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera e se dá em diferentes velocidades de transformação.

A matéria orgânica, os carbonatos sedimentares e o manto da Terra são os principais reservatórios terrestres de carbono. Estes, por sua vez, devido aos dois tipos de fracionamento apresentam características isotópicas distintas. As reações de trocas no equilíbrio isotópico dentro do sistema do carbono inorgânico (CO₂ atmosférico, bicarbonato dissolvido e carbonato sólido) levam a um enriquecimento do ¹³C em carbonatos, enquanto os efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese concentram o isótopo leve ¹²C no material orgânico sintetizado (Hoefs, 2004).

A matéria orgânica tende a se tornar enriquecida em ¹²C, uma vez que, em processos biológicos o isótopo mais leve reage mais rapidamente que o mais pesado quando o carbono inorgânico é usado para formar compostos orgânicos. Os carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de 0 ‰ (variável entre 1 e 3 ‰), enquanto a matéria orgânica é isotopicamente leve com um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -25 ‰ (entre -19 e -38 ‰) (Hoefs, 2004; Armstrong e Brasier, 2005).

Por um OAE ser um fenômeno com taxas anômalas de sedimentação de carbono orgânico marinho (relativamente rico em ^{12}C) um sinal isotópico com aumentos nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ marinho e atmosférico é esperado. Assim, o reconhecimento de um excursão positiva em $\delta^{13}\text{C}$ se ajustou perfeitamente às expectativas e permitiu a definição desses eventos durante o Cenomaniano/Turoniano (Scholle e Arthur, 1980).

Por sua vez, muitos registros de OAEs apresentam também sinais de excursões negativas no $\delta^{13}\text{C}$. Teoriza-se que pode ser resultado de processos de grande escala de liberação de dióxido de carbono vulcanogênico, dissociação de gás hidratos ou metamorfismo termal de carvão. Todos esses processos, juntos ou separadamente, podem ser responsáveis por assinaturas de excursões negativas durante OAEs (Jahren *et al.*, 2001; Hesselbo *et al.*, 2000; Jahren *et al.*, 2001; Jenkyns, 2003; McElwain *et al.*, 2005; Kuroda *et al.*, 2007).

O oxigênio possui três isótopos estáveis: um de massa atômica 16 (99,763%), um de massa atômica 17 (0,0375%) e um de 18 (0,1995%). É um elemento que ocorre em diferentes compostos em diferentes estágios físicos, estáveis numa ampla escala de temperatura, o que o torna muito interessante para geoquímica isotópica (Hoefs 2004), em estratigrafia de seções marinhas profundas e inferências de paleotemperaturas.

Devido à grande abundância e a elevada diferença de massas, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é a normalmente utilizada, podendo variar em cerca de 10 ‰. As águas meteóricas (incluindo vapor, chuva, nuvem) apresentam uma ampla variação, com valores entre -40 e 10 ‰, enquanto as águas oceânicas possuem valor de $\delta^{18}\text{O}$ variável entre 0 e 2 ‰ (Hoefs 2004). Quando a água do mar evapora ocorre um processo de fracionamento natural e mais moléculas de água com ^{16}O são evaporadas, enriquecendo a água atmosférica, nuvens e chuvas com o ^{16}O . Em um ambiente não glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é mantido porque a água da chuva caindo sobre o continente retornam para os oceanos pelos rios.

Em contraste, durante o período glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é o contrário porque a mistura atmosférica não retorna rapidamente para o oceano. Como consequência, durante o período glacial o oceano é enriquecido em ^{18}O . As nuvens tendem a evaporar em baixas latitudes e deslocarem-se em direção aos pólos, onde ^{16}O é estocado nas calotas polares. O Cretáceo foi um período hipotetizado como quente, onde não havia calotas de gelo durante os períodos de temperatura mais elevada. Para Maslin e Swann (2006), os valores de $\delta^{18}\text{O}$ sugerem que as águas de fundo dos oceanos

do Cretáceo apresentavam temperaturas entre 10 e 15 °C, radicalmente diferente dos dias atuais (4 e -1 °C).

Paleotermometria de isótopos de oxigênio, com base em carbonatos, sugere que todos OAEs estão associados a máximos térmicos relativos, mas o momento exato da mudança de temperatura com respeito à OAE nem sempre é aparente; por vezes, as excursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$ sugerindo começo do evento anóxico são paralelas à fases de dados de isótopos de oxigênio sugerindo períodos de resfriamento (Voigt et al., 2004 e 2006; Jenkyns, 2010).

2.8

3 RESULTADOS

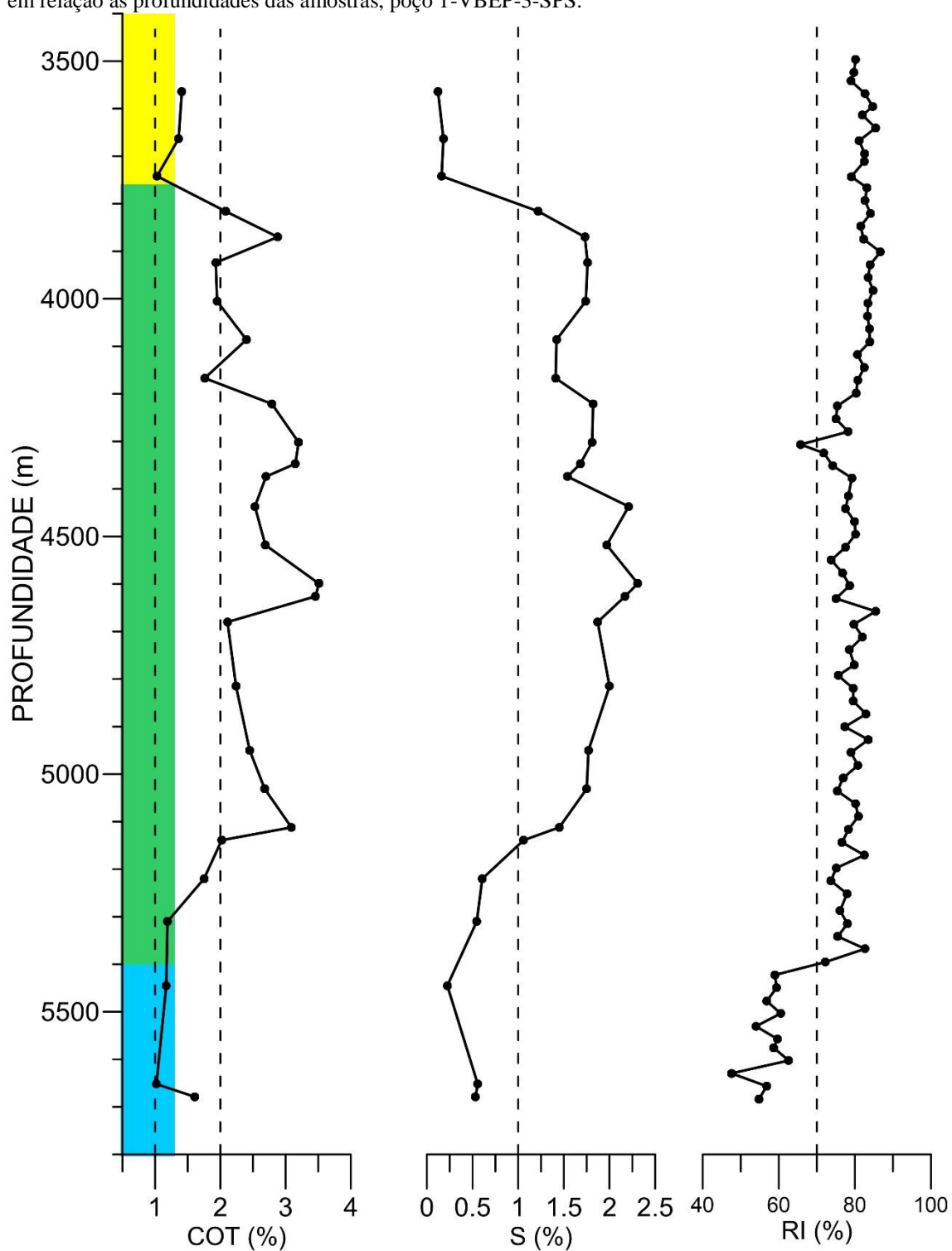
O poço 1-VBEP-3-SPS apresenta preservados intervalos das formações Iguapé, Marambaia, Santos, Juréia, Itajaí-Açu, Itanhaém e Guarujá; sendo as formações Juréia, Itajaí-Açu e Itanhaém estudadas no trabalho. Uma descrição sedimentológica durante a catação das amostras de calha permitiu uma separação do intervalo coletado em unidades litológicas (apêndice). Essa informação preliminar foi utilizada como o primeiro controle de qualidade para os resultados das análises realizadas nesse material.

3.1 COT, S e RI

Considerando-se a distribuição dos teores de COT com as profundidades das amostras (Gráfico 1), o intervalo de maior interesse para geração de hidrocarbonetos ocorre entre 3750 m e 5150 m, onde as amostras apresentam valores acima de 2,0% - salvo exceções próximas a 2,0%, indicando uma concentração muito boa de matéria orgânica. Esse intervalo corresponde aproximadamente à Formação Itajaí-Açu.

Os teores de enxofre contra a profundidade das amostras apresentam uma divisão clara de um intervalo de 3750 m até 5150 m, coincidentes com os teores de COT, onde a grande maioria de valores estão acima de 1,5% com pico de 2,31% registrado no intervalo de 4599-4608 m (Gráfico 1). Tanto as porções superior e inferior a esse intervalo apresentam valores abaixo de 1,0%. Pode-se dizer que o COT e o S estão diretamente relacionados e que o enriquecimento de enxofre reflete a existência de um ambiente redutor, favorável à deposição de folhelhos ricos em matéria orgânica.

Gráfico 1 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre Total (S) e Resíduo Insolúvel (RI) em relação as profundidades das amostras, poço 1-VBEP-3-SPS.



Nota: Linhas Verticais pontilhadas para referências de valores citados no texto. Em azul profundidade interpretada como formação Itanhaém, em verde como formação Itajaí-Açu e em amarelo como formação Juréia.

Fonte: O Autor, 2021.

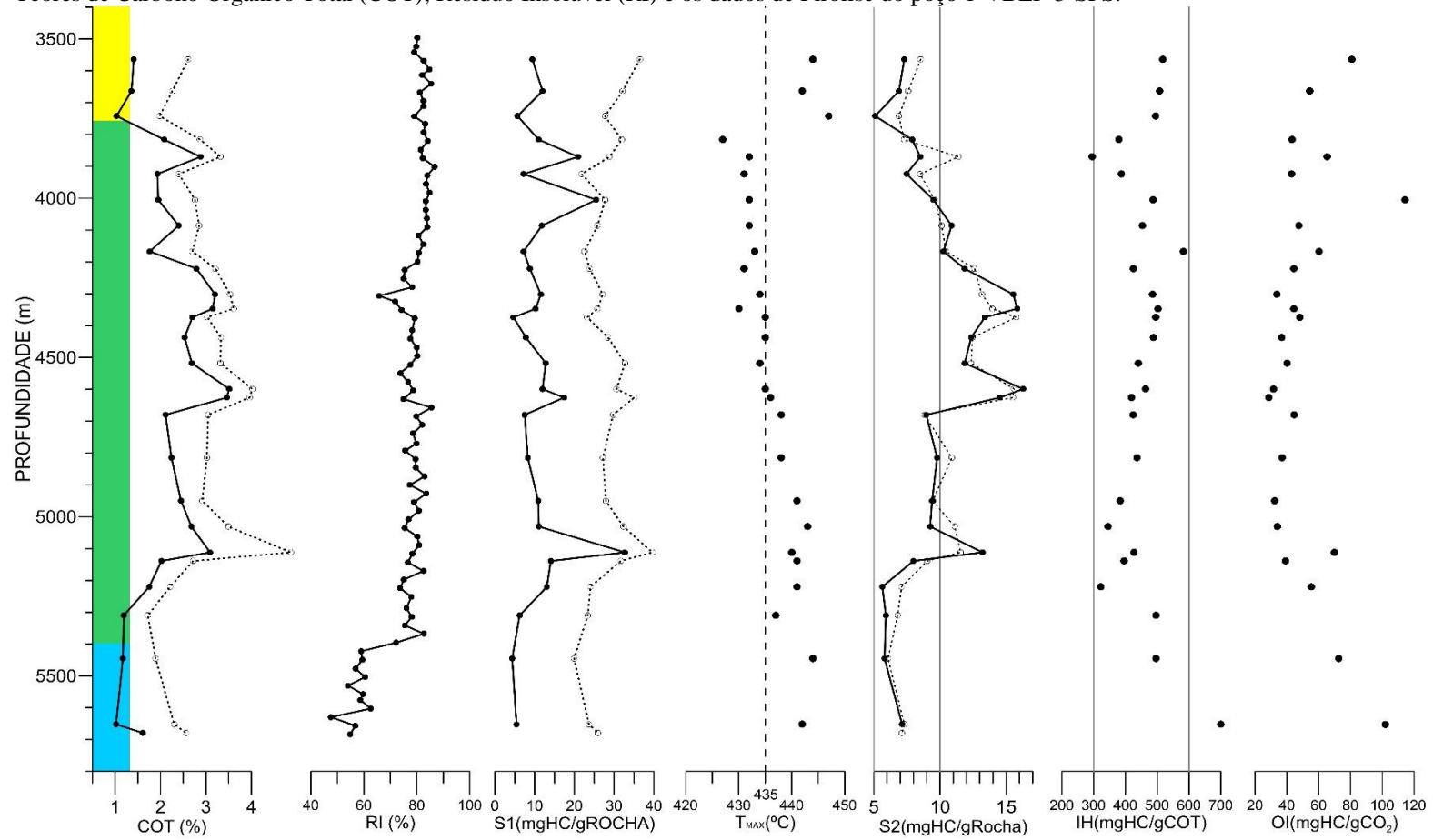
Os valores de resíduo insolúvel são diretamente proporcionais a concentração de material siliciclástico e inversamente a concentração de material com presença de carbonatos. A partir do Gráfico 1, é evidente que os valores em geral apresentam-se entre 70-85%. Pelos dados gerados a partir da amostragem preliminar, sabe-se que a partir de 5418 m há uma queda abrupta nos valores de RI, consequência de uma mudança no conteúdo da litologia predominante, de folhelhos para margas, com um aumento de cerca de 20% na quantidade de carbono inorgânico presente.

3.2 Pirólise

Ao compararmos os dados de pirólise para as amostras com e sem lavagem evidencia-se a importância do processo para validação dos dados (Gráfico 2). O valor do S1 das amostras naturais é, na sua maioria, bem maior que os valores das amostras após a lavagem, indicando que havia presença de material contaminante com compostos orgânicos que interferiam diretamente na medida de COT das amostras naturais – aumentando o valor artificialmente. Por sua vez, os valores de S2 das amostras naturais e das amostras pós-lavagem, praticamente não mostram mudanças, uma vez que representam essencialmente matéria orgânica insolúvel ao diclorometano.

O valor de S2 também tem relação íntima com a variação no conteúdo de carbono orgânico total. Os resultados de S2 apresentam um bom potencial para geração de hidrocarbonetos ($10,0 > S2 > 5,0$). Destacam-se os segmentos onde todos os valores deste parâmetro estão acima de 10, indicando seções com um excelente potencial de geração. Mais uma vez percebe-se que os segmentos inicial e final do Gráfico 2 demonstram uma diminuição relativa nos valores de S2 relacionados a contatos entre litologias com diferentes concentrações de matéria orgânica.

Gráfico 2 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Resíduo Insolúvel (RI) e os dados de Pirólise do poço 1-VBEP-3-SPS.



Nota: Curva pontilhada para as amostras naturais e em linha contínua para as amostras com lavagem de 20 minutos à base de diclorometano. Em azul profundidade interpretada como formação Itanhaém, em verde como formação Itajaí-Açu e em amarelo como formação Juréia.

Fonte: O Autor, 2021.

Os valores do Índice de Hidrogênio (IH) (Gráfico 2) variam na faixa relativa à matéria orgânica de querogênio tipo II ($300 < \text{IH} < 600$). Os valores de Índice de Oxigênio (IO) variam em sua quase totalidade entre valores próximos à 40 até 80 mg CO₂/g COT. Pode-se afirmar que as amostras apresentam características de querogênio tipo II. Algumas amostras, no topo e na base do intervalo estudado, apresentam maiores valores de IO refletindo mistura de outro tipo de querogênio na matéria orgânica, provavelmente de tipo III de origem continental. Essas amostras são diferentes em relação as outras uma vez que: 1) apresentam maior conteúdo de carbono inorgânico (pontos de queda do RI), ou 2) apresentam maior quantidade de grãos siliciclástico siltoarenosos em sua composição (descrição de lupa da amostra da calha).

3.3 Biomarcadores

As razões utilizadas para as interpretações são expostas no Gráfico 3 junto aos resultados isotópicos. A razão de C₂₇βα(20S)diasterano/C₂₇ααα(20R)esterano permanece em uma linha de base mais alta entre ~ 5000 e ~ 4150 m, refletindo valores mais altos de COT, S e S₂, e o mesmo ocorre com a abundância absoluta de esteranos. O esterano C₂₇ααα(20R) são predominantes em todo o intervalo quando comparados aos esteranos C_(28,29)ααα(20R). No entanto, sua abundância relativa diminuiu de ~ 5700 m para ~ 4350 m por causa dos picos cada vez mais altos de C_(28,29)ααα(20R) esteranos. De ~ 4350 m até o topo do intervalo estudado, sua abundância relativa não mostra uma tendência definitiva. Para a relação Hopano/Esterano foram utilizados os picos C₃₀17α21β hopano e C₂₇ααα(20R) esterano, respectivamente, e o intervalo das razões > 3 (4302 m a 4824 m)..

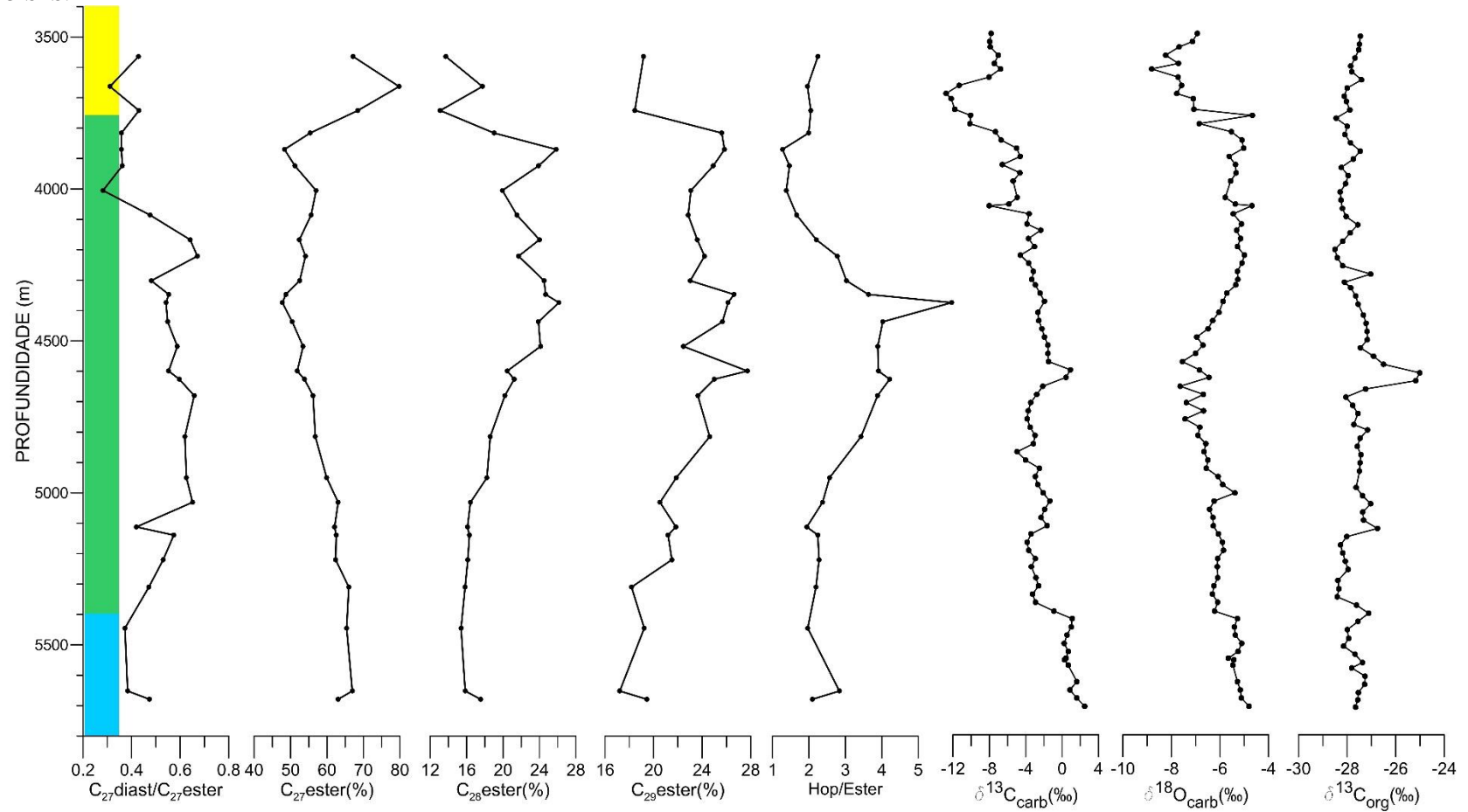
3.4 Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio

O Gráfico 3 destaca os valores dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio e as razões de Biomarcadores utilizadas para permitir a visualização da variação dos valores entre si. O fato das análises isotópicas terem sido feitas em um número maior de amostras resulta em um maior detalhamento em relação as variações dentro do pacote de folhelho.

Percebe-se que os valores dos isótopos tendem a responder positivamente à aumentos nos valores de COT, S e S2 indicando uma relação direta entre a presença de condições de produtividade orgânica e preservação de matéria orgânica com o aumento de ^{13}C em detrimento de ^{12}C . O trecho em que o sinal do $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ apresentam valores relativamente maiores (de $> 2\text{‰}$ e $> -6\text{‰}$, respectivamente) é compatível com a região em que o RI é menor, indicando a tendência da maior ocorrência dos isótopos mais pesados de oxigênio e carbono junto aos carbonatos.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ apresentam tendência decrescente da base do intervalo estudado até ~ 4700 m e atingem o seu mínimo entre ~ 4700 e ~ 4500 m chegando a valores próximos de -8‰ . Essa tendência passa a ser crescente nos ~ 750 m seguintes atingindo máximo de $\sim -5\text{‰}$ e a partir de ~ 3750 m há uma queda abrupta nos valores para patamares entre $-6,5\text{‰}$ e -8‰ .

Gráfico 3 – Dados de Biomarcadores e de Isótopos Estáveis de Carbono da matéria orgânica e de carbonato, e de Oxigênio de carbonato em relação a profundidade do poço 1-VBEP-3-SPS.



Legenda: $C_{27}diast/C_{27}ester = C_{27}\beta\alpha(20S)diasterano/C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)esterano$; $C_{(27,28,29)ester}(\%) =$ porcentagem relative entre $C_{(27,28,29)\alpha\alpha\alpha(20R)esteranos}$; $Hop/Ester = C_{30}17\alpha21\beta hopano/C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)esterano$. $\delta^{13}C_{carb}$ and $\delta^{18}O_{carb}$ = dados isotópicos de carbono e oxigênio na fração carbonática; e $\delta^{13}C_{org}$ = dados isotópicos de carbono da matéria orgânica.

Fonte: O Autor, 2021.

4 DISCUSSÕES

4.1 Unidades Químioestratigráficas

Com base nos dados geoquímicos e isotópicos o intervalo estudado do poço 1-VBEP-3-SPS foi dividido em cinco unidades químioestratigráficas de A à E (Gráfico 4). A Fácies A (de 5130 m até 5709 m) é caracterizada por apresentar os menores valores de COT, RI e S em toda a seção estudada. A subdivisão entre A1 e A2 é marcada por um evento isotópico de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ positivo com 1‰ de amplitude (amostra 5418-5427 m) e também pela acentuada diminuição dos valores de resíduo insolúvel, evidenciando a presença de uma seção mais carbonática. Representa o contato entre a formação Itajaí-Açu com as mais carbonáticas (Fm. Itanhaém e Guarujá).

A base da fácies B é marcada, em sua base, por um evento isotópico de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ positivo com 1,5‰ de amplitude, acompanhados por aumento dos valores de S2 (entre 8 e 13 mgHc/gRocha) e COT (entre 2 e 3%). Consideramos tratar-se de uma evidência para a preservação de um momento de anoxia no fundo oceânico, possivelmente durante o Cenomaniano, a partir da proposta de datação relativa apresentada no item 4.2. De qualquer forma, a Fácies B (4640-5130 m) apresenta continuamente valores de COT > 2% e S2 > 8 mg HC/g Rocha indicando um bom potencial para geração de óleo.

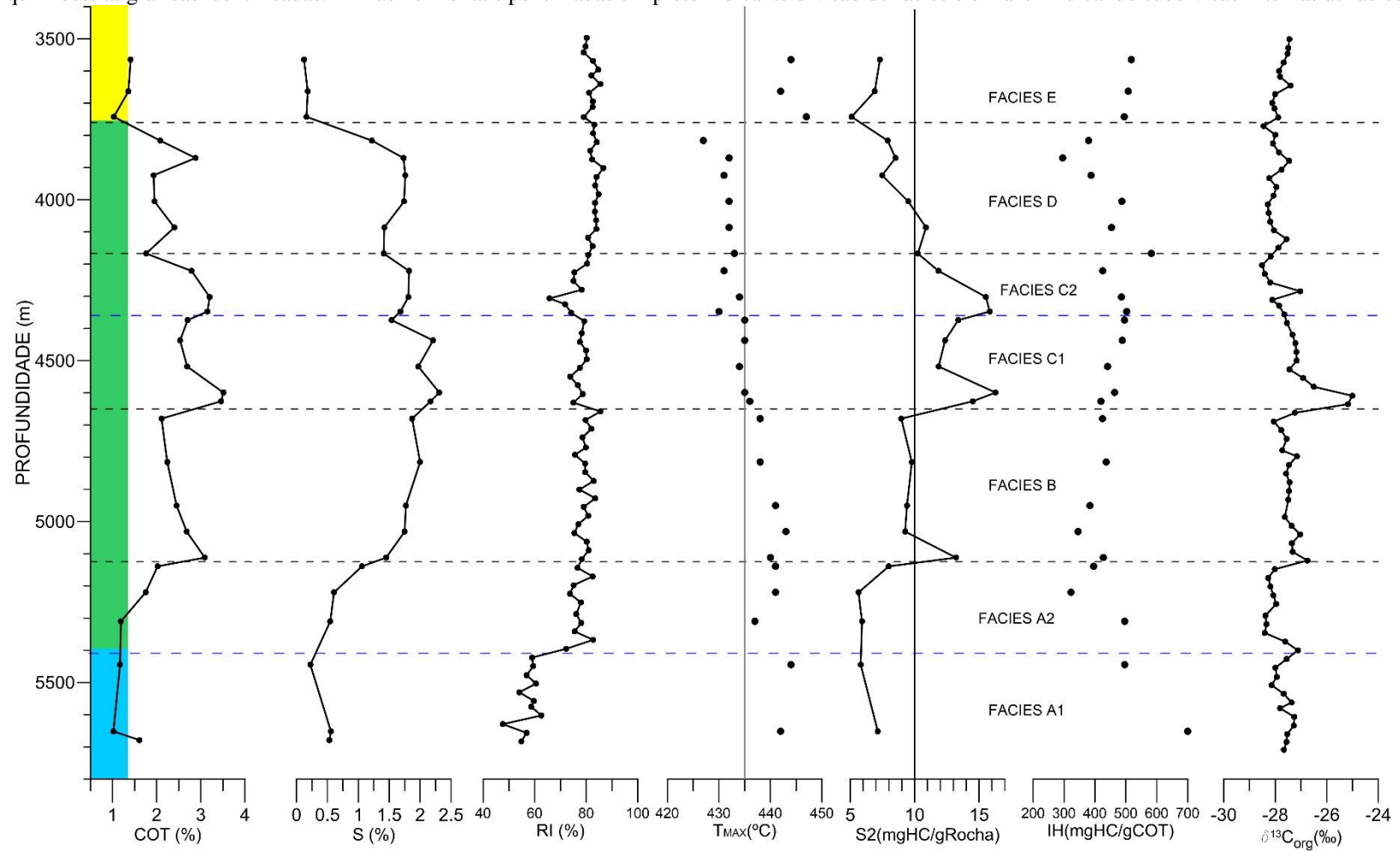
A fácies C (4150-4640 m) tem seu contato basal semelhante ao da fácies B, ou seja, marcado por outro evento isotópico positivo, mas com maior amplitude de variação (3‰). Este evento, associado ao Turonian Inferior (Evento anóxico global OAE-2) por datação relativa explicada no item 4.2, também está refletido no maior aumento dos teores de COT (de 2% para 3,5%) e dos valores de S (de 2 para 2,5%) e S2 (de 8 para 16%). A subdivisão entre C1 e C2 (~4350 m) ocorre pela presença de um pico secundário de COT, S2 e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb/org}}$. De maneira geral, a fácies C é que apresenta os melhores parâmetros de potencial para geração de óleo, tendo os maiores valores de COT > 3%, S2 > 10 mg HC/g Rocha (excelente potencial gerador em toda sua extensão) e valores de IH constantemente maiores que 400 mg HC /g COT.

A fácies D (3750-4150 m) é marcada por um contato basal em que os valores COT e RI diminuem bruscamente (Gráfico 4). A tendências dos valores nesse gráfico se

mantém constante, apresentando um pico de COT (3%) próximo à 3850 m. No topo da unidade ocorre o fim dessa constância, com uma diminuição nos valores de COT, S e RI, e inclui os menores valores de IH correspondendo às mesmas amostras onde os valores de COT são mais elevados, o que sugere uma maior influência de matéria orgânica tipo III na composição da matéria orgânica para o topo deste intervalo.

A fácies E (de 3492 m até 3750 m) apresenta valores inferiores dos parâmetros geoquímicos (COT ~1%, S₂ < 8 mg HC/g Rocha, e valores anômalos de T_{máx} e IH. A descrição em lupa binocular das amostras entre 3492 m e 3672 m não demonstra a presença de folhelhos, mas sim de um material predominantemente arenoso que não pertence mais à formação Itajaí-Açu, sendo assim atribuída à Fm. Juréia e indicando o início do predomínio de grãos siltoarenosos no registro sedimentar.

Gráfico 4 –Dados de COT, S, RI, Pirólise e de Isótopos estáveis de Carbono do poço 1-VBEP-3-SPS com a caracterização das diferentes fácies quimioestratigráficas identificadas. Linhas horizontais pontilhadas em preto indicando divisão de fácies e em azul indicando subdivisão internas às fácies.



Legenda: Em azul profundidade interpretada como formação Itanhaém, em verde como formação Itajaí-Açu e em amarelo como formação Juréia.

Fonte: O autor, 2021.

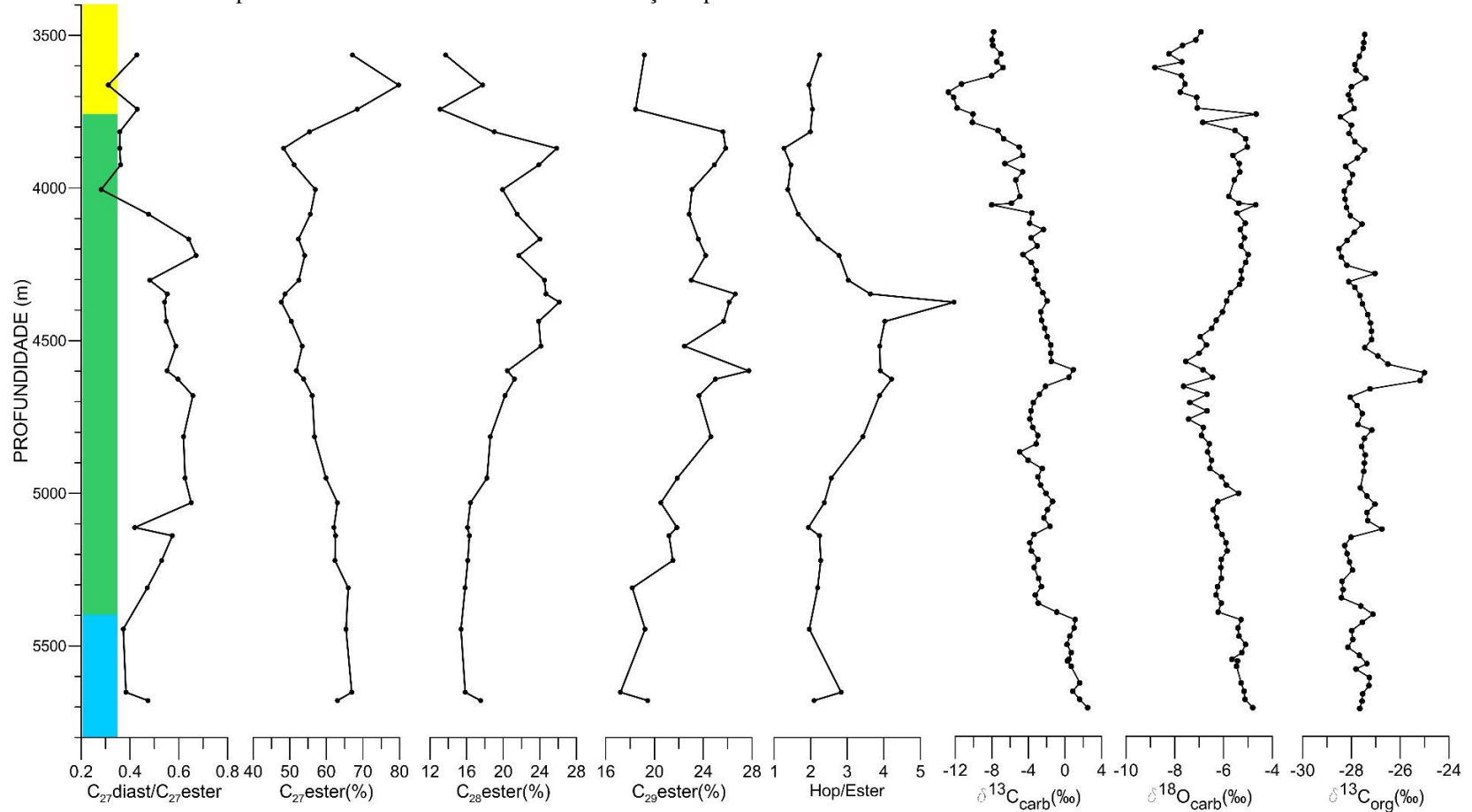
Os Biomarcadores são ferramentas que permitem aprofundar as divisões quimioestratigráficas e interpretações sobre a fonte da matéria orgânica e as condições químicas e físicas do ambiente de sedimentação. As principais razões utilizadas neste trabalho estão dispostas contra a profundidade das amostras no gráfico 5.

A quantidade relativa de diasteranos em comparação com esteranos depende da litologia. Diasteranos se formam mais facilmente em sedimentos clásticos, onde o efeito catalítico das argila podem desempenhar um papel importante em sua formação. Eles são, portanto, frequentemente usados como uma ferramenta para distinguir fácies carbonáticas ou silto-arenosas (baixo diasterano) de fácies argilosas (Mello *et al.*, 1988). Como indicador quimioestratigráfico a razão $C_{27}\beta\alpha(20S)/C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)$ esterano apresenta valores mais elevados nas unidades B e C, com pequeno decréscimo nas amostras com teores de COT mais altos.

O aumento em direção ao topo da fácies A possivelmente poderia representar a deposição de um folhelho cada vez mais argiloso em direção à fácies B e C, consequência do aumento relativo do nível do mar - representado pelas fácies B e C. Os valores baixos na fácies A indicam a presença de conteúdo de $CaCO_3$ e o valor decrescente nas fácies D e E mostram o processo de aumento da porcentagem de silte e de areia na fração total dos sedimentos.

A porcentagem relativa entre os esteranos $\alpha\alpha\alpha C_{27-28-29}$ (Gráfico 5) é caracterizada pela predominância de C_{27} em todo o intervalo estudado (entre ~50% e ~75%), indicando uma matéria orgânica originada de algas vermelhas em ambiente marinho (Kodner *et al.*, 2008). Os valores de C_{27} tendem a diminuir da fácies A1 até o limite entre as fácies C1 e C2 e após inverte este comportamento, aumentando até a fácies E. Estas modificações indicam variações na diversidade da flora marinha, sendo que o aumento da abundância de C_{28} e C_{29} esteranos refletiriam um aumento da atividade bacteriana (Kodner *et al.*, 2008), também confirmada pelo aumento da razão hopanos/esteranos até o topo da fácies C1. Essa proliferação de bactérias pode estar relacionada a momentos em que se estabeleceram ambientes redutores na lâmina d'água, igualmente refletido nos valores de S e $\delta^{13}C_{carb/org}$ relativamente altos (Gráfico 4).

Gráfico 5 – Dados isotópicos e de biomarcadores utilizados em relação à profundidade.

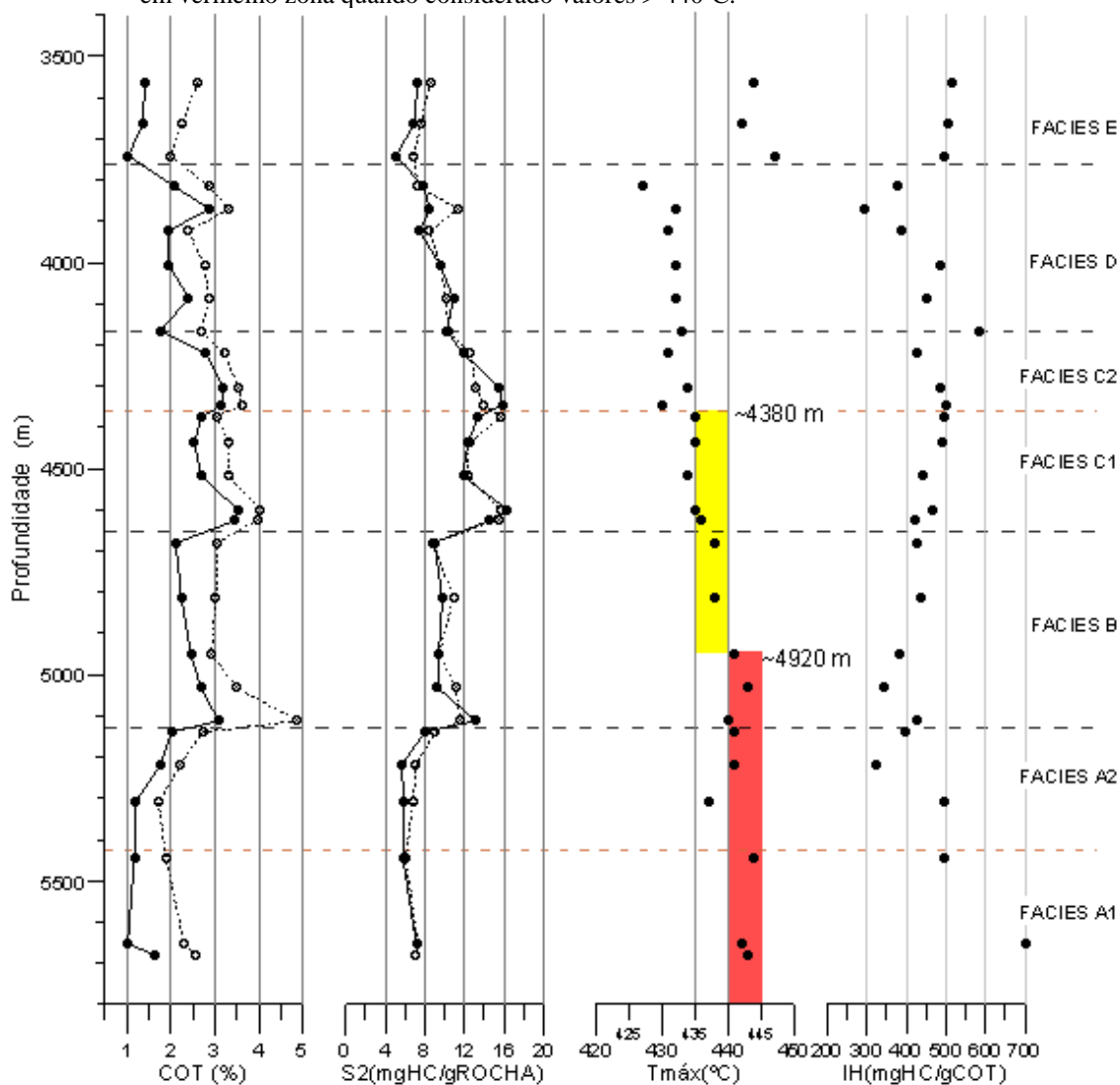


Nota: $C_{27}diast/C_{27}ester = C_{27}\beta\alpha(20S)diasterano/C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)esterano$; $C_{(27,28,29)ester}(\%) = \text{porcentagem relative entre } C_{(27,28,29)\alpha\alpha\alpha(20R)esteranos}$;
 Hop/Ester = $C_{30}17\alpha21\beta \text{ hopano}/C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)esterano$.

Fonte: O Autor, 2021.

Os valores da temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) obtidos indica a partir de qual profundidade houve o calor necessário para o início da maturação térmica (Gráfico 6):

Gráfico 6 – Parâmetros utilizados para interpretações de maturidade térmica. Área em amarelo indica a zona que atingiu a maturidade quando considerado valores de temperatura máxima $> 435^{\circ}\text{C}$ e em vermelho zona quando considerado valores $> 440^{\circ}\text{C}$.



Nota: Curva pontilhada para as amostras naturais e em linha contínua para as amostras com lavagem de 20 minutos à base de diclorometano. Linhas horizontais pontilhadas para divisão de facies (em preto) e subfacies (em marrom).

Fonte: O autor, 2021.

Se for considerado que a maturidade é alcançada a partir de 435°C (por exemplo Peters & Cassa, 1994), valor mínimo assumido no trabalho, a partir da profundidade aproximada de 4380 m a matéria orgânica estaria na fase inicial de geração de hidrocarbonetos; ou se forem utilizados os valores a partir de 440°C para início de maturidade, ela seria alcançada na profundidade aproximada de 4920 m. Destaca-se que a diferença de profundidade entre os dois valores é importantíssima para cálculos de volume

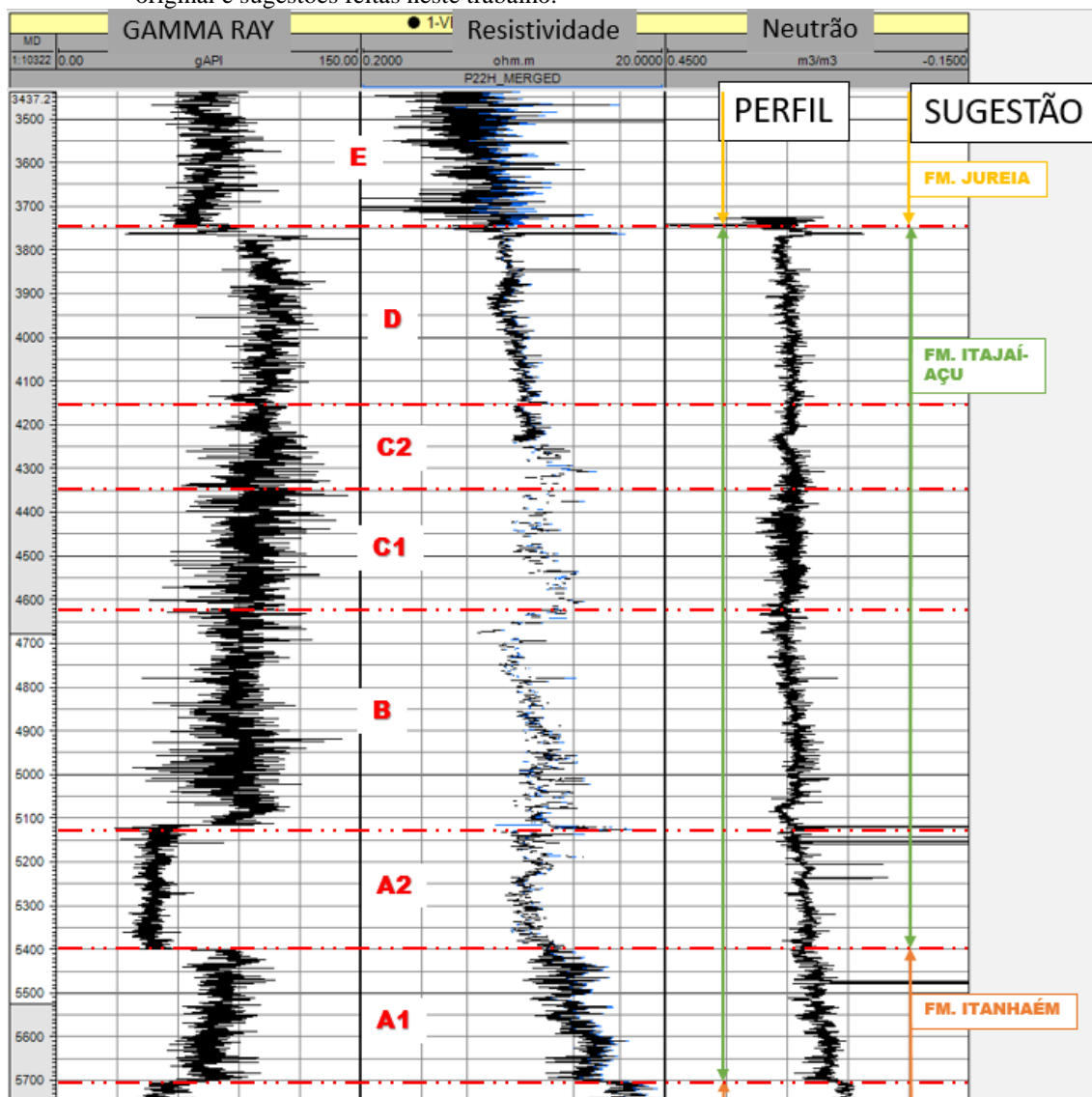
de hidrocarbonetos gerados – bem como para a identificação da qualidade dos parâmetros dos folhelhos como rochas geradoras assinaladas pela divisão quimioestratigráfica, sendo uma significativa distância de mais de 500 m entre os dois horizontes em diferentes cenários de avaliação de risco.

Os perfis compostos foram comparados com todos os resultados gerados para aprofundar a interpretação apresentada bem como comparar com a compartimentação definida no perfil. Na Figura 9 foram dispostas as unidades quimioestratigráficas, os limites de formações indicados no perfil composto e os limites de formação sugeridos a partir dos resultados obtidos no trabalho.

No geral há diferença entre as profundidades de ocorrência o contato entre a formação Itanhaém e Itajaí-Açu. O contato Itanhaém-Itajaí-Açu foi interpretado pela geoquímica orgânica a partir de desnível nos valores de RI acompanhada de uma variação no comportamento do COT que a partir desse ponto começa a aumentar. Quando se analisa o comportamento dessa profundidade no perfil composto, percebe-se um degrau de queda dos valores de raio gama.

De modo geral, poderia ser interpretado como a variação litológica, com fim da sedimentação predominantemente carbonática e início de uma tendência siliciclástica, em que os folhelhos ainda não atingiram o ápice de enriquecimento orgânico, portanto apresentam raio gama relativamente baixo. Outra hipótese seriam esses dados de raio gama no perfil composto representarem uma outra corrida para aquisição dos mesmo, dando essa discrepância significativa nos valores. O dado original do perfil composto indica esse contato na base da subfácies A1, descrevendo o fim da intercalação entre margas e folhelhos com o início da predominância de folhelhos. Porém, nessas mesmas profundidades, foram observadas a partir da catação a continuação da existência de margas até o topo da subfácies A1

Figura 9 – Dados do perfil composto do poço 1-VBEP-3-SPS com interpretações indicadas no perfil original e sugestões feitas neste trabalho.



Fonte: O Autor, 2021.

4.2 Interpretações Paleoambientais: evidências de Eventos Anóxicos

4.2.1 Correlações regionais/globais e controles de idades

Pela ausência de dados bioestratigráficos para validar possíveis interpretações paleoambientais, fez-se uso da correlação de dados geoquímicos/isotópicos com outros

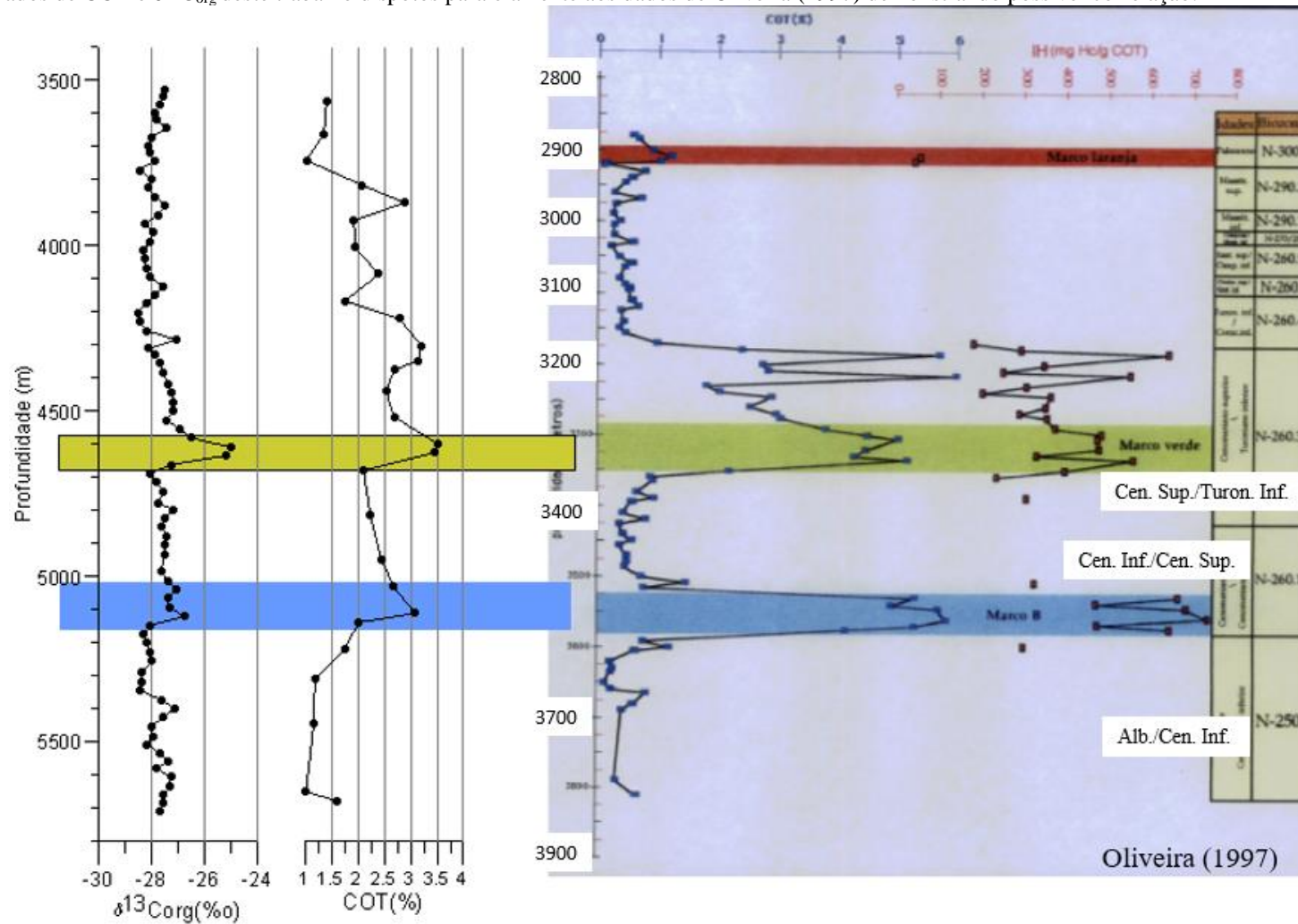
trabalhos publicados em bacias brasileiras e ao redor do mundo. Assim, foi possível sugerir que as mais marcantes excursões isotópicas positivas ou negativas, bem como os picos de COT, S e S2, poderiam estar restringidas a uma determinada idade do tempo geológico.

De modo mais amplo, pode-se dizer que os folhelhos estudados estão restritos ao Cenomaniano-Maastrichtiano, uma vez que essa é o intervalo de idade atribuído à formação Itajaí-Açu em trabalhos bibliográficos. Com isso em mente, a correlação foi feita com outros trabalhos tendo em vista o paralelismo dos dados em eventos anóxicos globais para fazer correlações de idades.

Em escala regional, há evidências para eventos anóxicos oceânicos registradas na Bacia de Campos. Um dos trabalhos que aborda o assunto com ferramentas similares às usadas neste trabalho é o de Oliveira (1997). Na Figura 10 observa-se uma tentativa de correlação do intervalo estudado com uma datação a partir de nanofósseis calcáreos na Bacia de Campos feitas por Oliveira (1997), que também fez uso de dados de perfis compostos e de geoquímica orgânica.

Pode-se perceber que há paralelismo entre os picos com enriquecimento de COT e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ com os picos de COT e IH delimitados em azul como pertencendo à biozona N260.1 relativa ao Cenomaniano inferior até o superior (Oliveira, 1997). Em verde o marco verde de Martins e Moreira (1994) há enriquecimento de COT e alto IH relativo à biozona N260.3 relativa ao Cenomaniano superior até o Turaniano inferior (Oliveira, 1997).

Figura 10 – Dados de COT e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ deste trabalho dispostos paralelamente aos dados de Oliveira (1997) demonstrando possível correlação.

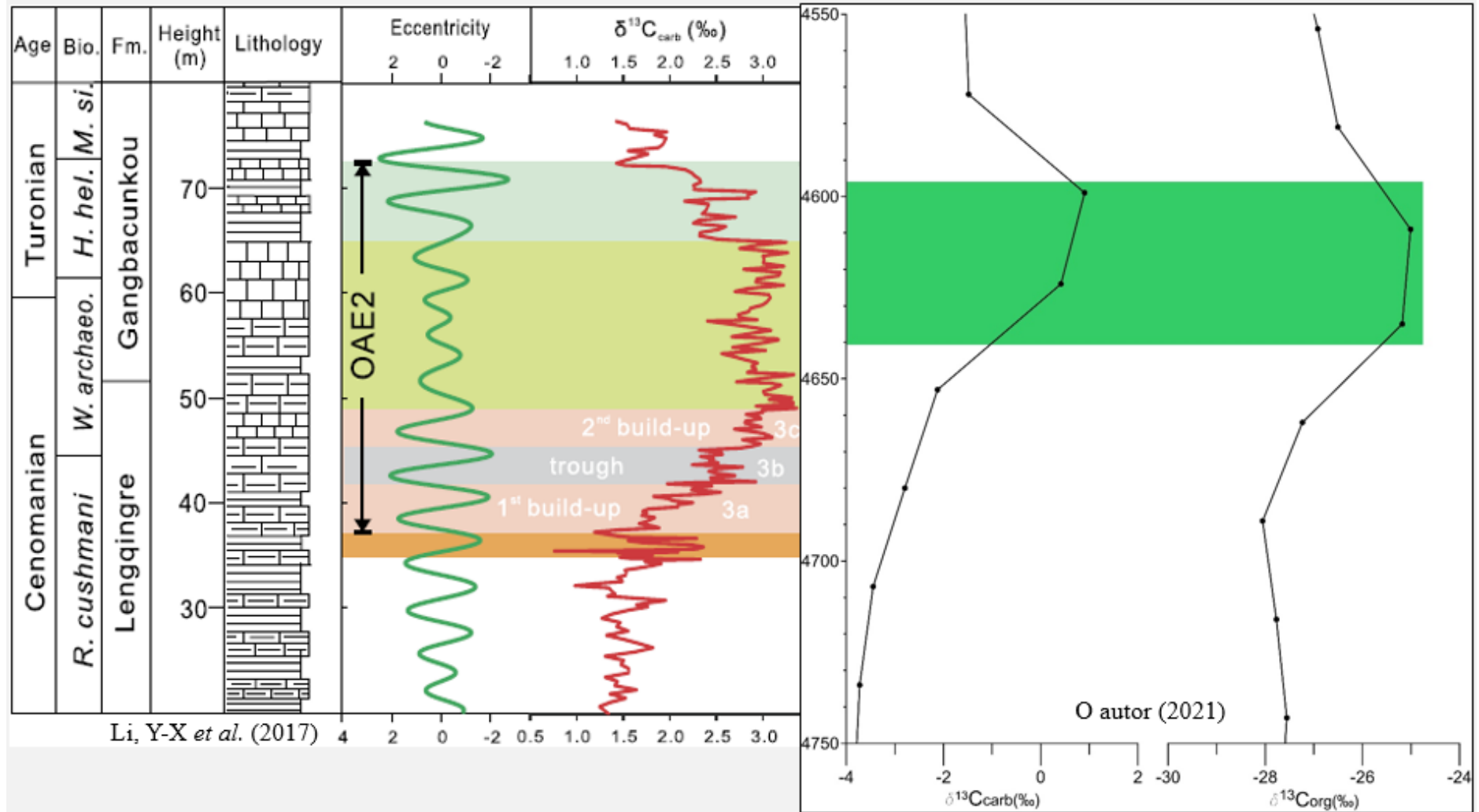


Fonte: O autor, 2021.

Outro trabalho interessante para correlacionar é o trabalho de Li *et al.* (2017) feitos a partir de um testemunho do Tibete, China. Para o mesmo, o OAE-2 marca uma profunda perturbação ao sistema oceano-atmosfera e ao ciclo global de carbono próxima à fronteira cenomaniana/turoniana e gerou uma assinatura distinta no registro geológico, como a deposição generalizada de folhelho negro marinho, mudança biótica dramática e uma excursão de isótopos de carbono positivo pronunciado nos ambientes marinho e terrestre. Conseqüentemente, o OAE-2 oferece uma oportunidade única para desvendar interações dinâmicas oceano-atmosfera durante a perturbação sob condições de aquecimento. Especificamente, como os processos sedimentares, biológicos e geoquímicos interagem e evoluem através de uma grande perturbação ao ciclo global de carbono e ao clima.

A figura 11 é uma colagem demonstrando o paralelismo entre a excursão positiva de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org/carb}}$ no trabalho e a excursão de carbono completa em alta resolução de Li *et al.* (2017). No poço estudado percebe-se que há um sinal positivo de mesma ordem ($\sim 2\text{‰}$) para o carbono na fração carbonática e na matéria orgânica ocorre em duas amostras (4599-4633 m) possivelmente sendo a evidência desse evento global nessa local da Bacia de Santos.

Figura 11 – Dados isotópicos do poço 1-VBEP-3-SPS com dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org/carb}}$ paralelos às interpretações do OAE-2 indicadas por Li *et al.* (2017).



Fonte: O autor, 2021.

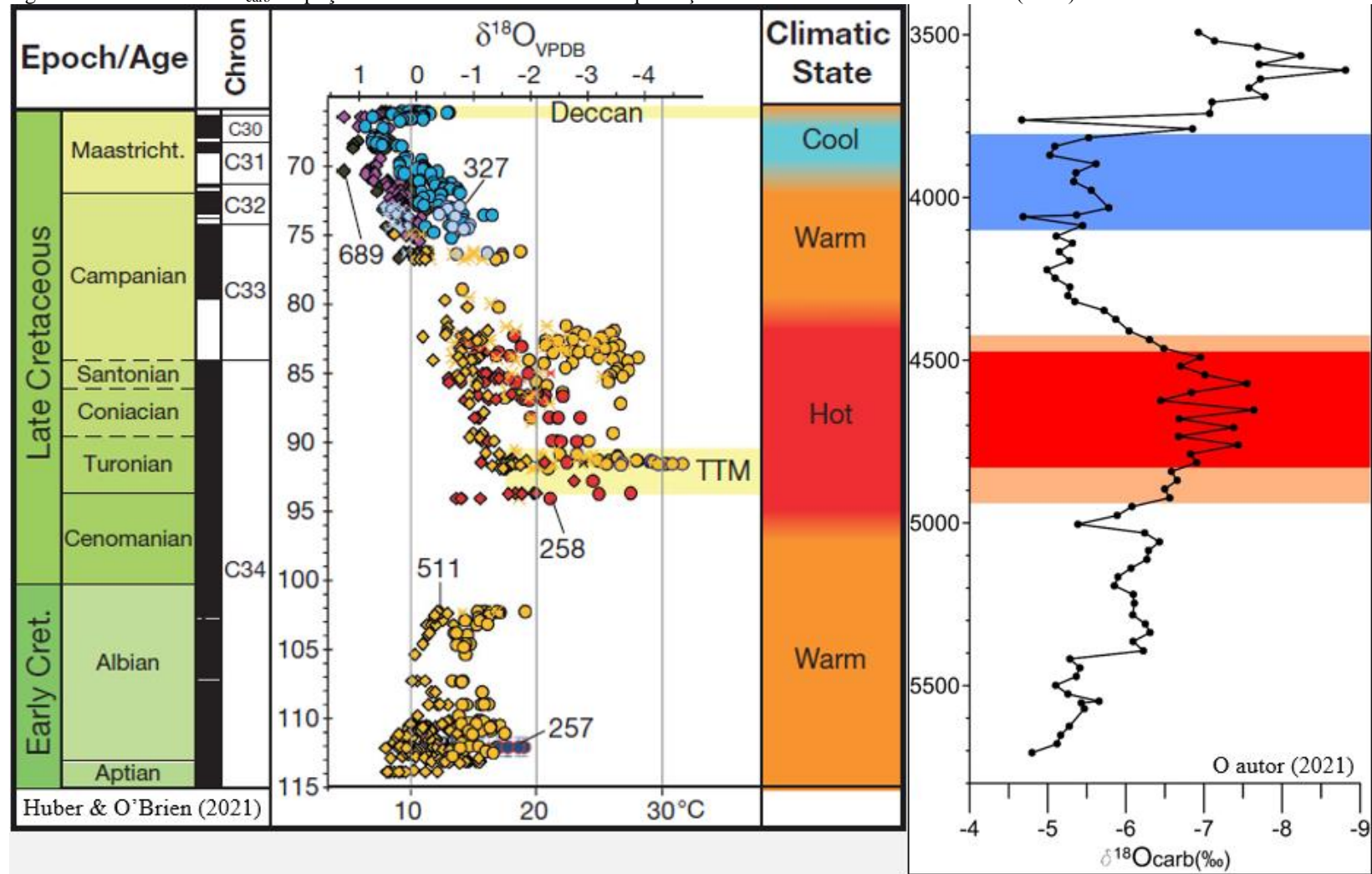
Outro fato interessante de caráter global no Cretáceo Superior é que compilações de paleotemperatura recentemente publicadas, todas mostram as mesmas tendências. Com a utilização dos dados $\delta^{18}\text{O}$ pode-se perceber essas tendências que são e já foram registradas mundialmente.

Segundo Huber e O'Brien (2021), as temperaturas quentes causadas por efeitos *hothouse* prevaleceram desde o início do Albiano até o final do Cenomaniano (113-94 Ma), com as temperaturas quentes atingindo pico durante o OAE-2 através do Turoniano inferior e continuando com um período de calor até o final do Santoniano (~84 Ma). A partir desse intervalo, o resfriamento a longo prazo continuou do início do Campaniano para um mínimo de temperatura durante o Maastrichtiano médio (Huber e O'Brien, 2021). No Atlântico Sul, as estimativas de temperatura a partir dos dados obtidos com foraminíferos variam de 25-28 °C durante o Coniaciano-Santoniano, depois resfriam para 14-16 °C no início Campaniano e atingem um mínimo de 6-7 °C no Maastrichtiano ~69 Ma (Huber e O'Brien, 2021).

A figura 12 apresenta a tentativa de correlação entre os dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ obtidos e a compilação feita por Huber e O'Brien (2021). Percebe-se que há tendência dos valores diminuírem de -4‰ para -6,5‰ e -7,5‰ da base do intervalo estudado até o trecho entre 4900-4500 m. Ao considerar-se as outras relações demonstradas nesse item, pode-se sugerir que o enriquecimento no isótopo mais leve seja consequência do aumento de temperatura global durante o Cretáceo superior, com os valores mais negativos indicando o estágio de máximo termal do Turoniano inferior, ou seja, contemporâneo ao OAE-2.

De ~4400 m para 4000 m os valores tendem a aumentar atingindo patamares acima de -6‰ entre ~4250-3800 m, possivelmente relacionado ao resfriamento que ocorre a partir do Campaniano. Para o poço 1-VBEP-3-SPS, é difícil afirmar se esse intervalo registra o mínimo termal do Maastrichtiano a partir do máximo dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ou se a diminuição nos valores isotópicos que acontecem para profundidades mais rasas não é resultado do fator climático e sim da mudança de fonte e granulometria do sedimento com o contato entre a formação Itajaí-Açu e Juréia descrito para o poço.

Figura 12 – Dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ do poço 1-VBEP-3-SPS coladas às interpretações ambientais de Huber e O'Brien (2021).



Fonte: O Autor, 2021.

4.2.2 Eventos anóxicos e estratigrafia

Os dados obtidos também possibilitam abordar a seção com uma interpretação sob a luz da Estratigrafia de Sequências. É perceptível pelo Gráfico 7 que há ciclicidade na curva de COT formando picos com enriquecimentos de carbono orgânico que são acompanhados por respostas nos dados isotópicos e de S2.

Os valores de COT, S2 e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, na profundidade de ~4600 m, são os mais elevados de toda a seção estudada. Percebe-se que acima e abaixo desta profundidade os valores tendem a serem menores quanto mais distantes estiverem. Assim, pode-se interpretar este evento de enriquecimento como representando uma Superfície de Inundação Máxima (SIM) de ordem superior aos ciclos previamente citados (a partir da variação de COT) (Vail *et al.*, 1991). Em direção a base se observa um Trato de Sistema Transgressivo (Posamantier *et al.*, 1988) com aumento contínuo nos valores dos parâmetros, e em direção ao topo há um Trato de Sistema de Mar Alto com progressiva queda nos valores dos parâmetros utilizados, que culmina com o aparecimento de sedimentos siltoargilosos na fácies E.

Tratando-se da utilização de parâmetros de Geoquímica Orgânica em uma seção cretácea marinha, com idades compatíveis com a presença de eventos oceânicos anóxicos (Jenkyns, 1980), fez-se uso dos mesmos parâmetros na tentativa de investigar evidências da existência destes eventos preservados nas amostras estudadas. O Gráfico 7 apresenta os dados de COT, S e $\delta^{13}\text{C}$ em uma montagem com a figura apresentada por Arai (1988), para justificar a possibilidade de identificação do OAE-2 (*Oceanic Anoxic Event 2*; traduzido por Evento Oceânico Anóxico 2) na Bacia de Santos, a partir da adição da curva de variação do nível do mar da bacia para a figura proposta por Arthur & Schlanger (1979) na definição dos eventos cretáceos. Possivelmente a fácies A1 (Formações Guarujá/Itanhaém) na parte inferior do intervalo estudado seriam um caso de deposição carbonática em um Trato de Sistema de Mar Alto em um estágio em que a bacia possuía fisiografia de rampa, relacionada a uma sequência mais antiga.

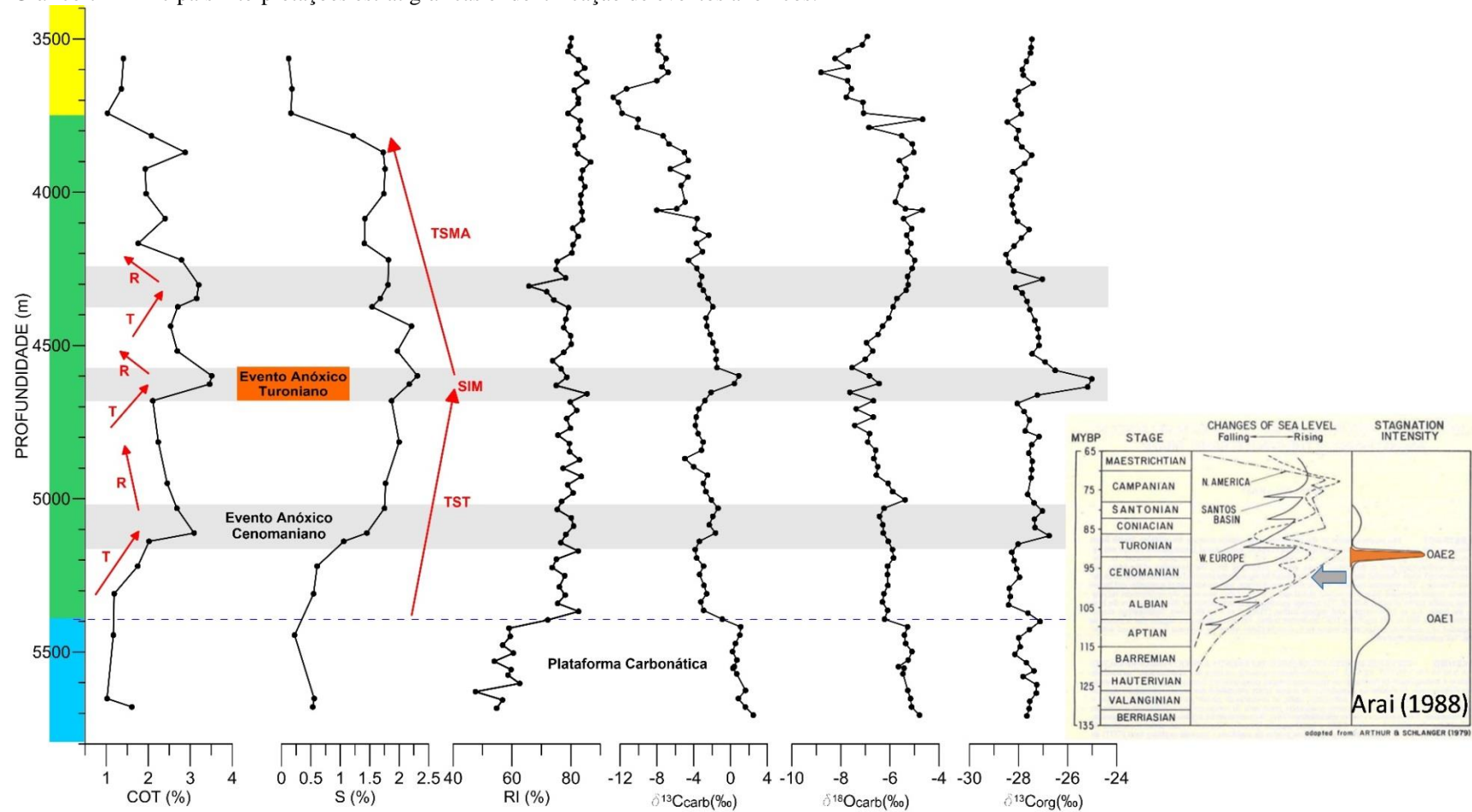
Pode-se destacar a possibilidade das anomalias positivas relativas ao aumento dos valores de COT, S e $\delta^{13}\text{C}$, identificada como uma Superfície de Inundação Máxima de 2ª ordem no poço estudado, corresponderia ao Evento Oceânico Anóxico OAE-2, ocorrente na base do Turoniano Inferior. Este evento está descrito na bibliografia

internacional e foi apontado por Arai (1988) como resultado de uma fase de intensa subida do nível do mar, criando condições ambientais ideais para desenvolvimento de anoxia na Bacia de Santos, possibilitando a acumulação e preservação da matéria orgânica em condições de sulfatorredução.

Outra anomalia, embora de menor amplitude, que foi constatada na base da unidade B, também poderia corresponder ao evento anóxico no Cenomaniano Médio, já descrito nos Alpes por Farrimond *et al.*, (1994). Já o evento anóxico representado pelas anomalias positivas de COT, S2 e $\delta^{13}\text{C}$ na fácies C2, embora corresponda de uma inundação secundária - dentro de um ciclo regressivo de ordem maior, até o momento não foi possível correlacioná-la em escala global ou regional.

Por sua vez, a seção mais carbonática da unidade A1 (Albiano, Formações Guarujá/Itanhaém) mostram valores isotópicos enriquecidos em ^{13}C e ^{18}O , sugerindo uma deposição em ambiente marinho mais restrito, quando comparada com a seção mais siliciclástica da Formação Itajaí -Açu. Este contato pode representar uma superfície transgressiva, dando início a uma sequência de segunda ordem com o máximo de inundação no OAE-2.

Gráfico 7 – Principais interpretações estratigráficas e identificação de eventos anóxicos.



Nota: T – Transgressão; R – Regressão; TST – Trato de Sistema Transgressivo; SIM – Superfície de Inundação Máxima; e TSMA – Trato de Sistema de Mar Alto. Em azul profundidade interpretada como formação Itanhaém, em verde como formação Itajaí-Açu e em amarelo como formação Juréia. Imagem à direita de Arai (1988).

Fonte: O Autor, 2021.

5 CONCLUSÕES

A conclusão fundamental do trabalho é que as ferramentas metodológicas utilizadas são de grande proveito para interpretações multidisciplinares relacionadas a Formação Itajaí-Açu. Até o momento, as interpretações a partir dos dados gerados permitiram concluir que:

- a) os folhelhos do intervalo de estudo contêm matéria orgânica com querogênio tipo II de origem marinha com influência pontual de querogênio tipo III;
- b) as variações dos parâmetros geoquímicos possibilitaram efetivar a sua divisão em fácies, que podem ser hierarquizadas em termos de interesse para a exploração de hidrocarbonetos: 1) fácies C apresenta o intervalo com melhor potencial para geração de hidrocarbonetos (intervalo mais contínuo com COT entre 2 e 3,5% e S2 entre 12 e 16 mgHC/gRocha), 2) fácies B (COT entre 2 e 3% e S2 entre 8 e 12 mgHC/gRocha), e 3) fácies D (COT em torno de 2% e S2 entre 8 e 12 mgHC/gRocha);
- c) a Químioestratigrafia aplicada a estratigrafia e sequências permitiu identificar os Tratos de Sistemas Transgressivo e de Margem de Plataforma, assim como uma Superfície de Inundação Máxima de 2^a ordem;
- d) foram identificados dois eventos anóxicos globais: OAE-2 no limite Cenomaniano/Turoniano e outro no Cenomaniano Médio; e
- e) a Químioestratigrafia pode ser usada como uma importante ferramenta de correlação regional/global levando-se em conta a ciclicidade dos picos e a existência de uma marcante Superfície de Inundação Máxima relacionada a eventos de subida do nível do mar registrados mundialmente/regionalmente. Mesmo com a ausência de ferramentas de datação direta, foi possível restringir as idades dos eventos por datação relativas e correlações regionais/globais.

REFERÊNCIAS

- ARAI, M. (1988). Geochemical reconnaissance of the mid-Cretaceous anoxic event in the Santos Basin, Brazil. *Rev. Bras. Geocienc.*, 18(3), 273-282.
- ARMSTRONG, H. A., & BRASIER, M. D. (2005). *Microfossils*—Blackwell Publishing.
- ARTHUR, M. A., AND I. PREMOLI SILVA (1982). Development of widespread organic carbon-rich strata in the Mediterranean Tethys, in *Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies*, edited by S. O. Schlanger and M. B. Cita, pp. 7– 54, Academic, London.
- ARTHUR, M. A., & SCHLANGER, S. O. (1979). Cretaceous. *AAPG bulletin*, 63(6), 870-885.
- BALBINOT, M. (2012). Caracterização geoquímica de rochas geradoras do intervalo Cretáceo-Terciário da Bacia de Santos, Brasil.
- BONARELLI, G. (1891). Il territorio di Gubbio. *Notizie geologiche*, 38 pp., Tipogr. Econ., Rome.
- CHANG, H. K., ASSINE, M. L., CORRÊA, F. S., TINEN, J. S., VIDAL, A. C., & KOIKE, L. (2008). Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2 suppl), 29-46.
- ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J., & BOUTEFEU, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, 32(1), 23-42.
- ERBA, E. (2004). Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events, *Mar. Micropaleontol.*, 52, 85–106, doi:10.1016/j.marmicro.2004.04.007.
- FARRIMOND, P., STODDART, D. P., & JENKYN, H. C. (1994). An organic geochemical profile of the Toarcian anoxic event in northern Italy. *Chemical Geology*, 111(1-4), 17-33.
- HESELBO, S. P., GRÖCKE, D. R., JENKYN, H. C., BJERRUM, C. J., FARRIMOND, P., BELL, H. S. M., & GREEN, O. R. (2000). Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. *Nature*, 406(6794), 392-395.
- HOEFS J. (2004). *Stable Isotope in Geochemistry*. SpringerVerlag. Germany. 5 ed. 244 p.
- HUBER, B. T., & O'BRIEN, C. L. (2021). *Cretaceous Climate*. HUNT J. M. (1979) *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Co., San Francisco.

- JAHREN, A. H., ARENS, N. C., SARMIENTO, G., GUERRERO, J., & AMUNDSON, R. (2001). Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology*, 29(2), 159-162.
- JENKYNS, H. C. (1980). Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. *Journal of the Geological Society*, 137(2), 171-188.
- JENKYNS, H. C. (2003). Evidence for rapid climate change in the Mesozoic–Palaeogene greenhouse world, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 361, 1885–1916, doi:10.1098/rsta.2003.1240.
- JENKYNS, H. C. (2010). Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3).
- KODNER, R. B., PEARSON, A., SUMMONS, R. E., & KNOLL, A. H. (2008). Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. *Geobiology*, 6(4), 411-420.
- KURODA, J., OGAWA, N. O., TANIMIZU, M., COFFIN, M. F., TOKUYAMA, H., KITAZATO, H., & OHKOUCHI, N. (2007). Contemporaneous massive subaerial volcanism and late cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(1-2), 211-223.
- LI, Y. X., MONTANEZ, I. P., LIU, Z., & MA, L. (2017). Astronomical constraints on global carbon-cycle perturbation during Oceanic Anoxic Event 2 (OAE2). *Earth and Planetary Science Letters*, 462, 35-46.
- MACEDO, J. M. (1989). Evolução tectônica da Bacia de Santos e áreas continentais adjacentes. *Bol. Geoc. Petrobras*, 3, 159-173.
- MASLIN, M. A., & SWANN, G. E. (2006). Isotopes in marine sediments. In *Isotopes in palaeoenvironmental research* (pp. 227-290). Springer, Dordrecht.
- MCELWAIN, J. C., WADE-MURPHY, J., & HESSELBO, S. P. (2005). Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwana coals. *Nature*, 435(7041), 479-482.
- MODICA, C. J., & BRUSH, E. R. (2004). Postrift sequence stratigraphy, paleogeography, and fill history of the deep-water Santos Basin, offshore southeast Brazil. *AAPG bulletin*, 88(7), 923-945.
- MOREIRA, J. L. P., MADEIRA, C. V., GIL, J. A., & MACHADO, M. P. (2007). Bacia de Santos. *Boletim de Geociencias da PETROBRAS*, 15(2), 531-549.

- OLIVEIRA, L. C. V. (1997). Arcabouço estratigráfico do Albo-Maastrichtiano da Bacia de Campos: Um estudo com base em nanofósseis calcários e suas relações com marcos elétricos-estratigráficos e a estratigrafia química. PhD Master Geociências.
- PARENTE, M., G. FRIJIA, M. DI LUCIA, H. C. JENKYNS, R. G. WOODFINE, AND F. BARONCINI (2008). Stepwise extinction of larger foraminifers at the Cenomanian-Turonian boundary: A shallow-water perspective on nutrient fluctuations during oceanic anoxic event 2 (Bonarelli event), *Geology*, 36, 715–718, doi:10.1130/G24893A.1.
- PEREIRA, M. J., & MACEDO, J. M. (1990). A Bacia de Santos: perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira. *Boletim Geociências da petrobras*, 4(1), 3-11.
- PETERS, K. E., & CASSA, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry: Chapter 5: Part II. Essential elements.
- POSAMENTIER, H.W., JERVEY, M.T., VAIL, P.R. (1988). Eustatic controls on clastic deposition. In: Wilgus, C.K., Hastings, B.S., Kendall, C.G., Posamentier, H.W., Ross, C.A., Van Wagoner, J.C. (Eds.), *Sea Level Changes—An Integrated Approach*, vol. 42. SEPM Spec. Publ., pp. 109–154.
- RODRIGUES, G. B., & FAUTH, G. (2013). Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terrae Didactica*, 9(1), 34-49.
- SCHLANGER, S. O., & JENKYNS, H. C. (1976). Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences: *Geologie & Mijnbouw*, v. 55.
- SCHOLLE, P. A., & ARTHUR, M. A. (1980). Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *Aapg Bulletin*, 64(1), 67-87.
- TISSOT, B. P., & WELTE, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd edn, 699 pp.
- TSIKOS, H., JENKYNS, H. C., WALSWORTH-BELL, B., PETRIZZO, M. R., FORSTER, A., KOLONIC, S., ... & DAMSTÉ, J. S. (2004). Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian–Turonian Oceanic Anoxic Event: correlation and implications based on three key localities. *Journal of the Geological Society*, 161(4), 711-719.
- VAIL, P. R., AUDEMARD, F., BOWMAN, S. A., EISNER, P. N., & PEREZ-CRUZ, C. (1991). The stratigraphic signatures of tectonics, eustacy and sedimentology-an overview. *Cycles and events in stratigraphy*, 955p., Springer Verlag.

VOIGT, S., GALE, A. S., & FLÖGEL, S. (2004). Midlatitude shelf seas in the Cenomanian-Turonian greenhouse world: Temperature evolution and North Atlantic circulation. *Paleoceanography*, 19(4).

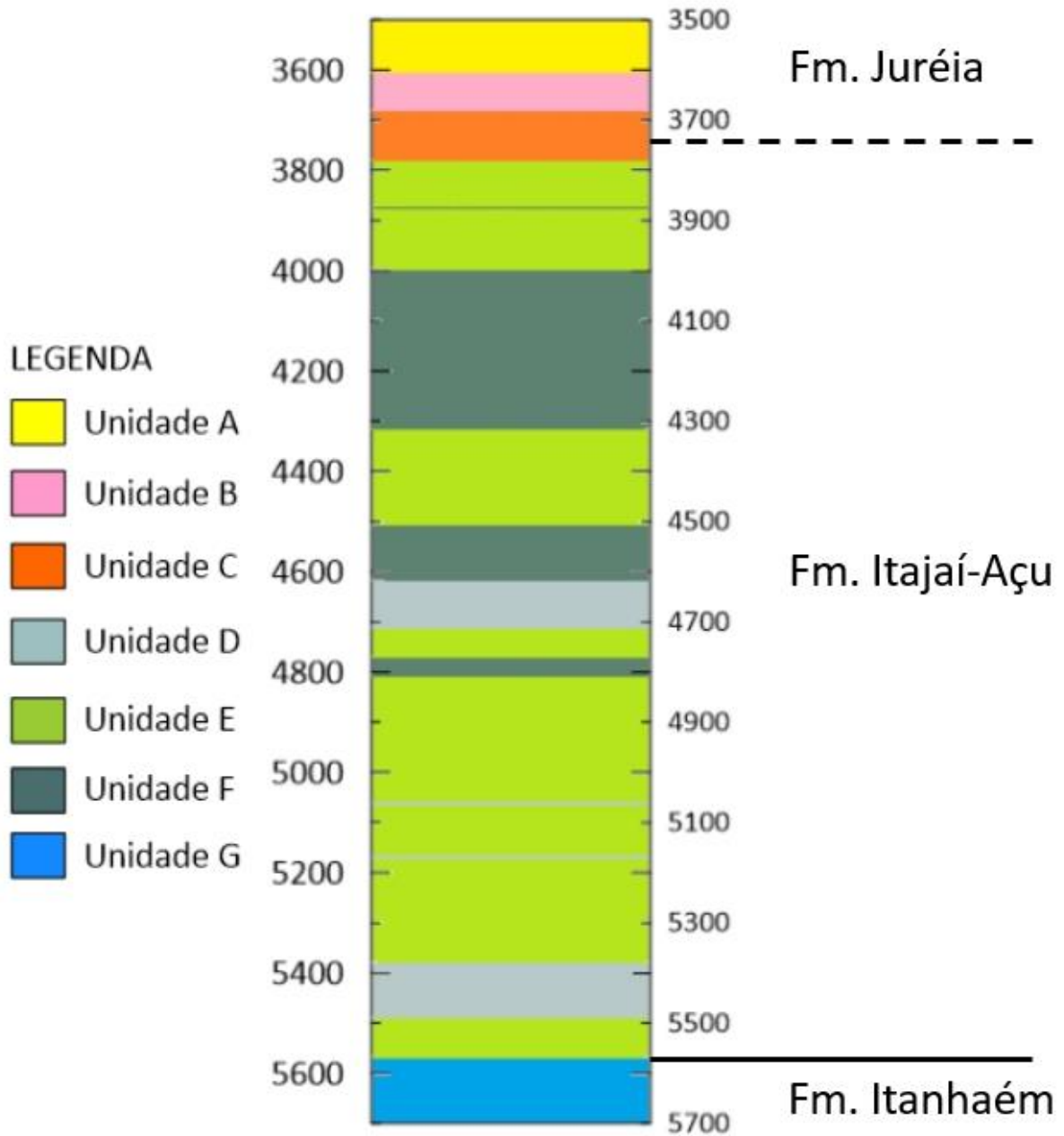
VOIGT, S., GALE, A. S., & VOIGT, T. (2006). Sea-level change, carbon cycling and palaeoclimate during the Late Cenomanian of northwest Europe; an integrated palaeoenvironmental analysis. *Cretaceous research*, 27(6), 836-858.

APÊNDICE A – Descrição da Amostra de Calha com Lupa Binocular

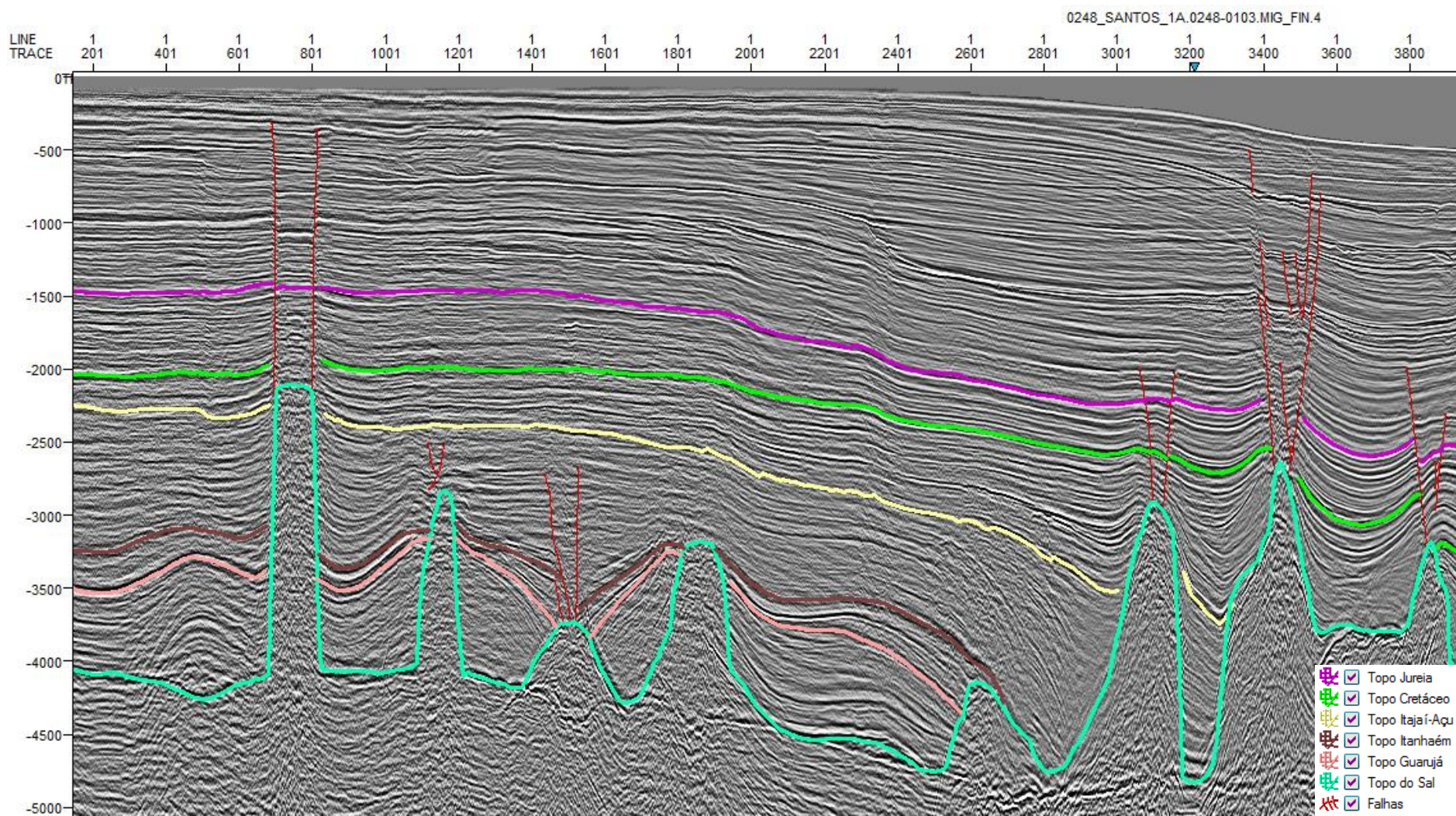
Uma descrição sedimentológica durante a catação da calha permitiu uma separação do intervalo coletado em unidades litológicas (Figura 9). Essa informação preliminar foi utilizada como base e controle de qualidade para os resultados das análises de geoquímica orgânica realizados nesse material. No total, o intervalo foi dividido em 7 unidades:

- a) Unidade A – Arenito com granulometria fina a média de subangular a subarredondado. A mineralogia é composta por quartzo, feldspato e secundariamente, micas e óxidos.
- b) Unidade B – Presença da Unidade A juntamente com material na granulometria silte de coloração cinza com tons de marrom.
- c) Unidade C – Intercalação da Unidade B com fragmentos de argila. Levando-se em conta a estratigrafia da área, possivelmente indica um contato gradacional entre a formação Juréia (unidades A e B silto-arenosa) e Itajaí-Açu (unidades D, E e F argilosas).
- d) Unidade D – Fragmentos de margas de coloração verde escura com tons de cinza.
- e) Unidade E – Fragmentos de folhelho de cor cinza clara de média fissilidade. Apresenta grãos angulosos, com exceção de quando há maior porcentagem de mica.
- f) Unidade F – Fragmentos de folhelho de cor preta ou cinza escuro de alta fissilidade. Expectativa de representarem os intervalos com maior concentração de matéria orgânica e potencial para geração de hidrocarbonetos.
- g) Unidade G – Carbonato na forma de grãos predominantemente euédricos, de coloração branca e transparentes. Interpretados como material das formações Itanhaém e Guarujá.

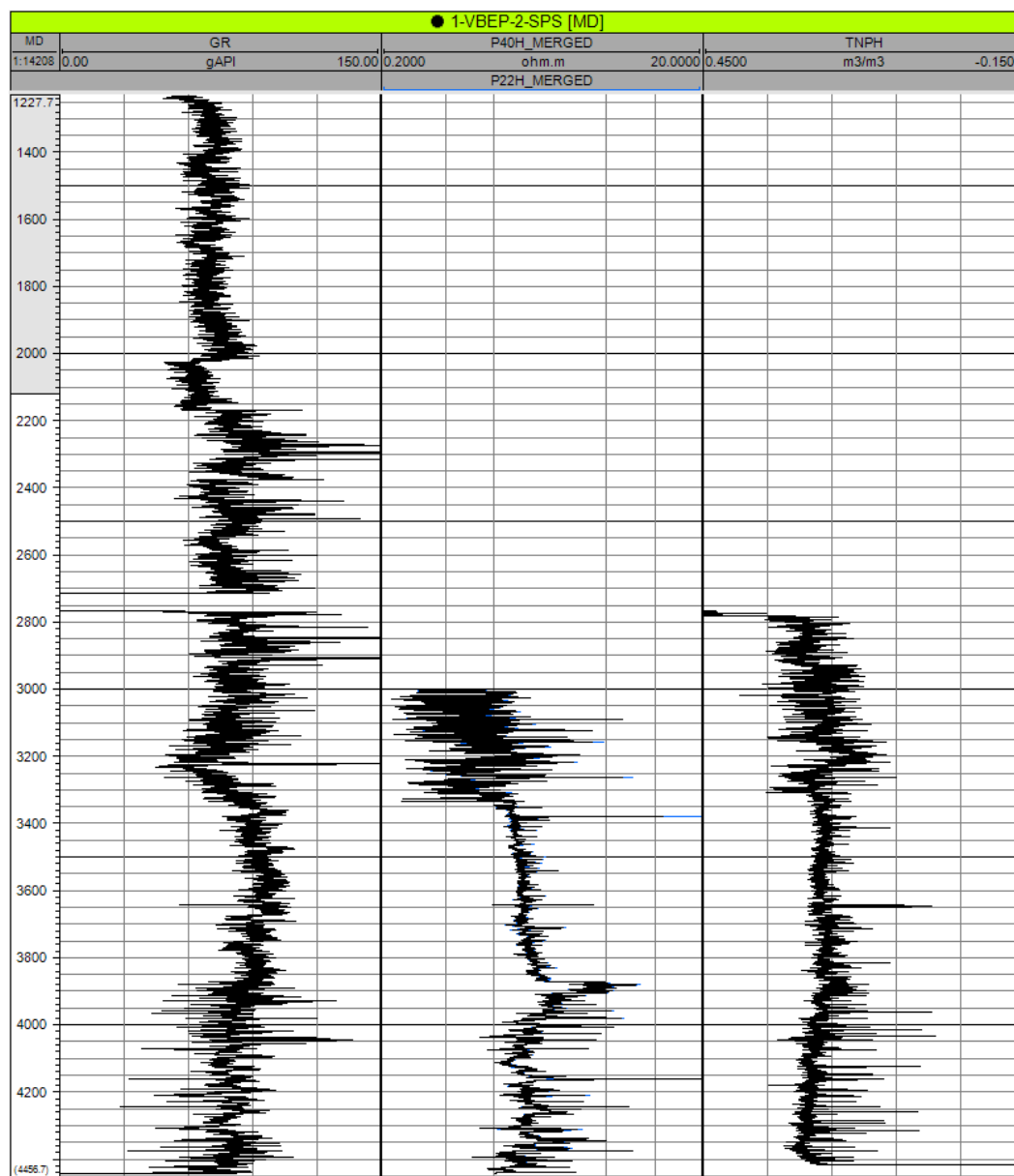
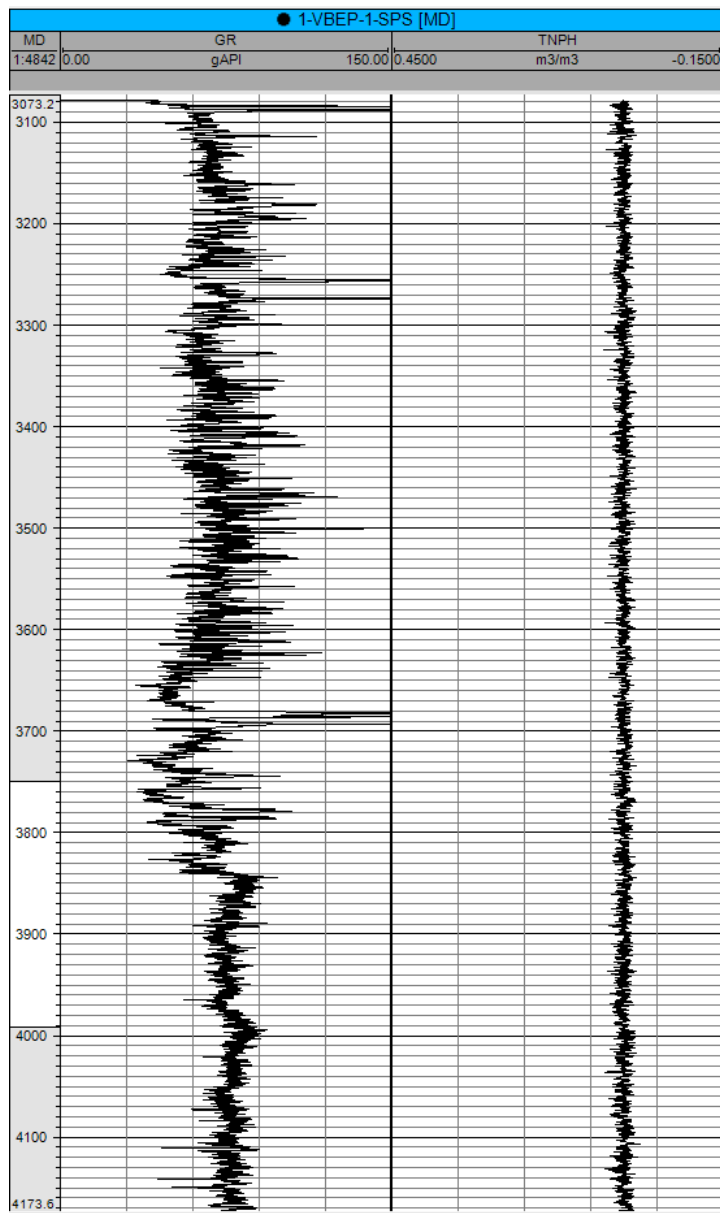
Figura 1 – Esquema representativo da variação de unidade predominante com a profundidade a partir da descrição da amostra de calha. Linha horizontais apresentando contatos gradacionais (linha tracejada) e abruptos (linha cheia).






APÊNDICE B – Interpretação da linha sísmica 0248_SANTOS_1A.0248-0071.MIG_FIN.3








APÊNDICE C – Perfis compostos dos poços 1-VBEP-1-SPS e 1-VBEP-2-SPS



ANEXO – Comprovante de Submissão de Artigo ao *Cretaceous Research Journal*

Submission to Cretaceous Research - manuscript number - [EMID:48811068168078db]  Caixa de entrada x  

 **Cretaceous Research** <em@editorialmanager.com> domingo, 24/10, 21:40   
📧 para mim ▾

 inglês ▾ > português ▾ [Traduzir mensagem](#) [Desativar para mensagens em: inglês](#) x

This is an automated message.

Manuscript Number: YCRES-D-21-00241
Evidences of Late Cretaceous global oceanic anoxic events in South Atlantic, Santos Basin, Brazil

Dear Mr. Vasconcelos,

Your above referenced submission has been assigned a manuscript number: YCRES-D-21-00241.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/ycres/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,
Cretaceous Research

More information and support

You will find information relevant for you as an author on Elsevier's Author Hub: <https://www.elsevier.com/authors>

FAQ: How can I reset a forgotten password?
https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/
For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>
Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email

#AU_YCRES#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

Fonte: *Cretaceous Research Journal*