



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Lina Liliana Osorio Sanabria

**Geoquímica orgânica e isotópica das formações: Piçarras, Itapema e Barra
Velha no campo de Lula, Bacia de Santos**

Rio de Janeiro

2022

Lina Liliana Osorio Sanabria

Geoquímica orgânica e isotópica das formações: Piçarras, Itapema e Barra Velha no campo de Lula, Bacia de Santos

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, 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

2022

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

S197 Sanabria, Lina Liliana Osorio.
Geoquímica orgânica e isotópica das formações: Piçarras, Itapema e Barra Velha no campo de Lula, Bacia de Santos / Lina Liliana Osorio Sanabria. – 2022.
224 f. : il.

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

1. Geologia estratigráfica – Santa Catarina (SC) – Teses. 2. Pré-Sal – Teses. 3. Geoquímica – Teses. 4. Isótopos estáveis – Teses. 5. Carbonatos – Sedimentos lacustre – Teses. I. Rodrigues, René. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 553.982(816.4)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo CRB7/5265

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

Assinatura

Data

Lina Liliana Osorio Sanabria

Geoquímica orgânica e isotópica das formações: Piçarras, Itapema e Barra Velha no campo de Lula, Bacia de Santos

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

Aprovada em 30 de setembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador)

Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto

Consultor Independente

Prof. Dr. Luiz Antônio Trindade

Consultor Independente

Prof. Dr. Egberto Pereira

Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Sergio Bergamaschi

Faculdade de Geologia - UERJ

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Para Francisco e Esteban, vocês são a definição de amor

AGRADECIMENTOS

A autora expressa seus agradecimentos a:

Ao projeto de P&D registrado como ANP 20225-9 PRESAL – Caracterização geológica de reservatórios carbonáticos do intervalo Pré-sal da Bacia de Santos, correlatos (Bacia de Sergipe-Alagoas) e análogos, financiado pela Shell Brasil Ltda., como parte do “Compromisso com Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento” da ANP – Agência Nacional Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis pela concessão da bolsa de doutorado.

À equipe do Laboratório de Geologia Sedimentar - Lagesed da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) pela cortesia no gerenciamento da amostragem, ajuda e atenção durante a coleta de amostras. A eles também agradeço por permitirem fazer parte da excursão de campo na Bacia de Salta, Argentina. Agradeço especialmente ao geólogo doutorando Douglas Renato da Silva pelas enriquecedoras discussões sobre o Pré-Sal durante a descrição dos testemunhos e os conhecimentos compartilhados.

Ao prof. René Rodrigues pela confiança em me convidar para participar do projeto Pré-Sal; minha gratidão por sua dedicação e comprometimento, sempre disponível e aberto às discussões dos rumos que deviam ser seguidos e os que deviam ser abandonados desde o começo até o final deste doutorado. Grata pela sua paciência e pela transmissão desse conhecimento inestimável, fundamental para a realização desta tese;

A ANP/SDT (Superintendência de Dados Técnicos) pela disponibilização dos dados de poço e pelas amostras.

A Golden Softwares por disponibilizar a licença acadêmica do software Grapher®.

Aos professores Egberto Pereira, Sérgio Bergamaschi e Marcus Berao pela amizade, motivação e discussões científicas enriquecedoras para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço ao Laboratório de Estratigrafia e Geoquímica Orgânica (LGQM) da UERJ e seu corpo técnico pelo apoio irrestrito durante a realização do trabalho, em especial aos técnicos: Carmen Alferes da pirólise Rock-Eval e FRX, Nelson Marques e Celma Menezes nas análises de isótopos estáveis, Danielle Cavalcante na cromatografia, Debora da Silva pelo auxílio e disposição no tratamento das amostras e Aline pela amizade. Se não fossem vocês, algumas coisas não estariam prontas.

A todas as pessoas especiais da FGEL/UERJ com as quais pude ter o prazer de conviver e tornaram essa jornada mais divertida, em especial as colegas geólogas e amigas da

sala do petróleo do DEPA/UERJ: Loren Martins, Fernanda Setta, Fernanda Assis, Iara Clemente, Thais Parmera, Viviane Rocha, Daiane Cardoso, Isis Madeiros, Darlly Reis e Priscila Amaral pela amizade, companheirismo, ensinamentos e principalmente, pelos grandes momentos de discussões e questionamentos que abriram a necessidade de seguir pesquisando para nos preparar em todas as áreas, esse é o legado que vamos deixar.

Por fim, meus agradecimentos à UERJ por ter me acolhido durante sete anos, pertencendo a uma excelente instituição pública e de qualidade permitindo meu desenvolvimento científico.

RESUMO

SANABRIA, Lina Liliana Osório. **Geoquímica orgânica e isotópica das formações: Piçarras, Itapema e Barra Velha no campo de Lula, Bacia de Santos.** 2022. 224 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

No presente trabalho apresentamos e discutimos novos dados geoquímicos de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), elementos maiores por FRX e geoquímica orgânica (COT, pirólise, biomarcadores e $\delta^{13}\text{C}_{\text{COT}}$) em amostras de testemunhos de um poço no campo de Lula. A integração destes *proxies* foi possível estabelecer unidades quimioestratigráficas que refletem a evolução paleoambiental do sistema lacustre durante a fase rifte e pós-rifte. Os folhelhos da Formação (Fm.) Piçarras (unidade A) foram depositados em condições de água salobra, a presença de 4-metilesteranos e dinosteranos indicam uma contribuição de diatomáceas e dinoflagelados na matéria orgânica num ambiente redutor. Os valores isotópicos positivos de $\delta^{13}\text{O}_{\text{carb}}$ (+9‰) e a ocorrência de argilas magnesianas marcam um período de lago em retração (unidade B) predominantemente oxidante com águas mais quentes, alcalinas com tendências hipersalinas. A passagem da Fm. Piçarras para Fm. Itapema é marcada pela forte excursão negativa de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e seria o reflexo do aumento da umidificação climática que intensificou o aporte siliciclásticos e a produtividade orgânica (COT>3,3%, IH>500 mgHC/gCOT). Os folhelhos foram depositados num ambiente anoxico de baixa salinidade, as razões $\text{C}_{29}/\text{C}_{27}$ esterano, hopano/esterano e TPP/Dia indicam uma matéria orgânica composta de bactérias e algas verdes na subunidade C1. A alternância de ciclos de alta e baixa salinidade relacionados a um clima semiárido com períodos úmidos, está representado pelo padrão de ritmicidade nas curvas de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e MgO , $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ nas subunidades C2 e C3. O lago progressivamente ficou menos salino por episódios de influxo de água doce, condições favoráveis na química d'água permitiram a deposição dos carbonatos bioclásticos (coquinas) ao longo da unidade D, limitada no topo pela discordância Pré-Alagoas. Uma excursão positiva nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ refletem condições ambientais de um lago com maior evaporação, alcalinidade e salinidade no registro geológico da Fm. Barra Velha. A distribuição isotópica, mineralógica e marcadores quimioestratigráficos (Sr/Ca; Mg/Ca; Mn/Sr) permitiu definir quatro intervalos quimioestratigráficos. Nos intervalos BV-1 e BV-2 os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ variam de acordo com ciclos de arrasamento interpretados como produto de variações climáticas. Assim, valores isotópicos com valores mais leves parecem estar relacionados com períodos de relativa umidade, que resultou em entrada de água menos salina responsável da contribuição extrabacia. Razões isotópicas positivas estariam relacionados a condições de evaporação progressiva do corpo de água. A unidade BV-3, marca a fase *sag*, os valores muito elevados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e o predomínio de fácies *shurbs* estão relacionados a períodos de máxima aridez e redução da lâmina d'água, favorecendo a nucleação desses carbonatos. O intervalo BV-04 é caracterizado por valores isotópicos mais negativos $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e flutuações em alta frequência sugerem clima semiárido com menor taxa de evaporação em condições de lago muito rasas. A presença de quimiozonas com valores muito negativos $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (<-6‰) e alto Mg indicam alterações hidrotermais pós-deposicionais nas unidades BV3 e BV4. Portanto, os dados aqui apresentados fornecem evidências claras que as condições climáticas controlaram as variações do nível do lago e conseqüentemente a química d'água.

Palavras-chave: pré-sal; isótopos estáveis; geoquímica de carbonatos; estratigrafia química; carbonatos lacustres.

ABSTRACT

SANABRIA, Lina Liliana Osório. **Organic and Isotopic geochemistry of the formation:** Piçarras, Itapema and Barra Velha in the Lula field, Santos Basin. 2022. 224 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The new data presented here, stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), elemental composition by x-ray fluorescence, and organic geochemistry (TOC, pyrolysis, biomarkers, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$) from core samples, provide clues that may help to understand climate variations, assumed to have been contemporary in the lake evolution for the whole basin during the rift and post-rift. This study proposes a high-resolution stratigraphy based on chemostratigraphic units. The Piçarras Formation (Fm.) (unit A) was deposited under fresh-brackish water conditions. Biomarkers showed a high abundance of 4-methyl sterane and dinosterane can be explained by algal input, diatoms, and dinoflagellates in a reducing environment. Followed by a lake-level fall, Unit B, positive value $\delta^{13}\text{O}_{\text{carb}}$ (+9‰) and the occurrence of magnesian clays suggest high evaporation rates predominantly oxidizing lake period with warmer, hypersaline, and alkaline waters. The passage from the Piçarras Fm. to the Itapema Fm. is characterized by the depletion of isotopic values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, which represented freshening of the lacustrine environment intensified terrigenous inputs and organic productivity (TOC>3.3% and HI>500 mg HC/g TOC). In addition, high hopane/sterane, and TPP/Dia support freshwater input with increasing bacterial and green algae assemblage under anoxic conditions. The alternating cycles of high and low salinity are related to a semi-arid climate with periods of higher humidity, represented by the rhythmicity pattern in the logs of SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ in subunits C2 and C3, respectively. The lake progressively was drowned by episodes of freshwater influx promoted by subsidence; favorable conditions in water chemistry allowed the deposition of the bioclastic carbonates (*coquinas*) along interval D. After a regional regression, Pre-Alagoas unconformity marked by an excursion with positive shifted and towards positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ suggest a more stressful environment in the geological record of the Barra Velha Fm. The isotopic distribution, mineralogical and chemical markers (Sr/Ca; Mg/Ca; Mn/Sr) allowed defining four chemostratigraphic intervals. In BV-1 and BV-2 intervals, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values vary according to shallowing-upward cycles, in general becoming lighter in their bases, appear to be related to periods of relative humidity, which resulted in less saline water input with higher extrabasinal contribution. In contrast, heavier isotope values are related to conditions of progressive evaporation of the lake. The unit BV-3 remarks the sag phase; throughout this interval, there are cycles of maximum aridity, and reduction of the water table, favoring the nucleation of these carbonates, which have higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values and predominance of shrub facies. The BV-04 interval is characterized by relatively negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values, which suggests lake-level fluctuations in a semi-arid climate with a lower evaporation rate in shallow lake conditions. In addition, chemozones with the most negative $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values (~-9‰) and high Mg supported post-depositional hydrothermal alterations in units BV3 and BV4. This study shows that climatic condition is the primary driver of the lake level variations and, consequently, the water chemistry.

Keywords: pre-salt; isotope geochemistry; carbonate geochemistry; chemostratigraphy; lacustrine carbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mapa de localização da Bacia de Santos, mostrando o poço estudado ...	23
Figura 2 –	Mapa geral do modelo tectono-estrutural do Atlântico Sul a 84 Ma	24
Figura 3 –	Extensos derrames e intrusões de basaltos toleíticos Paraná-Etendeka ..	26
Figura 4 –	Carta estratigráfica da seção rifte e pós-rifte da Bacia de Santos	28
Figura 5 –	Ciclotema esquemático para a Fm. Barra Velha	42
Figura 6 –	Variações nas proporções de isótopos estáveis do carbono (VPDB)	49
Figura 7 –	Fluxograma analítico para as etapas de análise de geoquímica inorgânica	70
Figura 8 –	Fluxograma de processamento das amostras para as etapas de análise de geoquímica orgânica	71
Figura 9 –	Desenho esquemático do sistema de dispersão de comprimento de onda de fluorescência de raios-X (WDXRF)	73
Figura 10 –	Esquema de um espectrômetro de massas	76
Figura 11 –	Perfil estratigráfico com as principais litofácies da Fm. Piçarras e Fm. Itapema	82
Figura 12 –	Perfil geoquímico da seção estudada: Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3) e Fm. Itapema (C1, C2, C3, D1, D2 e D3)	84
Figura 13 –	Identificação série regular dos 4-Metilesterano (íon m/z 231→231) e dinosterano (íon m/z 414→231 e íon 414→98) por CG-EM-EM	86
Figura 14 –	Distribuição elementar de minerais da fase detrítica para as amostras das formações Piçarras e Itapema	88
Figura 15 –	Distribuição elementar de minerais da fase carbonática para as amostras das formações Piçarras e Itapema	91
Figura 16 –	Perfil litológico e cromatogramas íon m/z 85, 191, 217 e 259 para as amostras das formações Piçarras e Itapema	95
Figura 17 –	Perfis quimioestratigráficos formações Piçarras (unidades B2 e B3) e Itapema (unidades: C1A, C1B, C2 e C3)	96
Figura 18 –	Dados geoquímicos para amostras da Fm. Piçarras (unidade A1) e Itapema (unidades: C1A, C1B, C2 e C3)	98
Figura 19 –	Distribuição elementar para as amostras da Fm. Itapema em detalhe	

	três unidades quimioestratigráficas: D1, D2 e D3	102
Figura 20 –	Perfil isotópico das formações Piçarras e Itapema	107
Figura 21 –	Resultado de análises de componentes principais para as Unidades A, B1, B2 e B3 da Fm. Piçarras	109
Figura 22 –	Relação entre elementos maiores MgO, K ₂ O, Fe ₂ O ₃ e SiO ₂ versus Al ₂ O ₃ em amostras da Fm. Piçarras (unidades A1)	110
Figura 23 –	Diagrama modificado Van Krevelen das amostras da Fm. Piçarras, unidade A1	111
Figura 24 –	Dados geoquímicos de carbono orgânico total e relação de biomarcadores da quimiounidade A1	113
Figura 25 –	Diagramas de dispersão de elementos maiores MgO, CaO, Sr, Al ₂ O ₃ , MgO e SiO ₂ , em amostras da Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3)	116
Figura 26 –	Gráfico dos isótopos estáveis de carbono versus oxigênio da Fm. Piçarras	117
Figura 27 –	Relação entre elementos maiores MgO, K ₂ O, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ versus Al ₂ O ₃ em amostras da Fm. Piçarras (unidades B1, B2 e B3)	119
Figura 28 –	Análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das unidades C1-A, C1-B, C2 e C3 em amostras da Fm. Itapema	122
Figura 29 –	Diagrama modificado <i>Van Krevelen</i> das amostras da Fm. Itapema	123
Figura 30 –	Relação entre os C ₂₉ 4-metilesterano e esteranos em amostras das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)	124
Figura 31 –	Relações entre parâmetros geoquímicos de salinidade entre as razões de terpanos tricíclicos/hopanos e índice de Gamacerano versus hopanos/esteranos das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)	125
Figura 32 –	Relação entre parâmetros geoquímicos de salinidade para amostras da Fm. Piçarras (Unidade A1) e Itapema (Unidades C1A, C1B, C2 e C3) .	126
Figura 33 –	Relações entre parâmetros geoquímicos de origem e a concentração relativa de esteranos, indicador de matéria orgânica continental para as formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)	128
Figura 34 –	Variação da salinidade a partir da relação C ₃₁ 22R homopano/C ₃₀ αβ	

	hopano e C29/C30 $\alpha\beta$ hopano das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)	129
Figura 35 –	Relação entre os isótopos de carbono e oxigênio da Fm. Itapema (unidades C1A, C1B, C2 e C3)	130
Figura 36 –	Relação entre elementos maiores em amostras da Fm. Itapema (unidades C1-A, C1-B, C2 e C3)	132
Figura 37 –	Relação entre os teores de carbono orgânico total, carbonato de cálcio e os dados de isótopos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ da Fm. Itapema, unidade C	133
Figura 38 –	Relação entre Pristano/n-C17 versus Fitano/n-C18 das formações Piçarras e Itapema	134
Figura 39 –	Evento anóxico a partir dos dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ da matéria orgânica total e do extrato orgânico para as amostras da unidade C3, Fm. Itapema	135
Figura 40 –	Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras nas subunidades D1, D2 e D3	137
Figura 41 –	Isótopos de carbono e oxigênio nas amostras das unidades D1, D2 D3 .	139
Figura 42 –	Diagramas binários de relação entre elementos maiores em amostras das unidades D1, D2 e D3	140
Figura 43 –	Dendograma resultante da análise de agrupamento hierárquica, individualizando três grandes grupos	143
Figura 44 –	Avaliação do potencial gerador a partir dos dados de pirólise Rock-Eval e COT para amostras das formações Piçarras e Itapema	146
Figura 45 –	Dados geoquímicos de carbono orgânico total e pirólise para as amostras das unidades quimioestratigráficas referente as formações Piçarras e Itapema	147
Figura 46 –	Perfil isotópico Fm. Barra Velha. Unidades quimioestratigráficas: BV1, BV2, BV 3 e BV 4	151
Figura 47 –	Razões isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e distribuição mineralógica de CaO, Sr, MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e Zr no poço BRSA-1 da Fm. Barra Velha	153
Figura 48 –	Perfil de raios gama espectral da Fm. Barra Velha integrado o perfil isotópico da Fm. Barra Velha	155
Figura 49 –	Razões isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e	

	distribuição mineralógica em detalhe da unidade BV-4: CaO, Sr, MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e Zr	159
Figura 50 –	Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade Barra Velha-1	161
Figura 51 –	Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das unidades BV-1 e BV-2	164
Figura 52 –	Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade BV-2	166
Figura 53 –	Gráfico de dispersão dos resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ nas amostras das unidades BV-1 e BV-2	168
Figura 54 –	Gráfico de isótopos estáveis de carbono versus oxigênio da unidade BV-3	170
Figura 55 –	Diagrama PCA unidade Barra Velha – 3	172
Figura 56 –	Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das unidades BV-3	174
Figura 57 –	Gráficos de dispersão entre a razão Mg/Ca e os valores isótopos de carbono e oxigênio para as amostras da unidade BV-3	175
Figura 58 –	Perfil geoquímico de isótopos de carbono e oxigênio e as razões Mg/Ca, Sr/Ca e Mn/Sr para as amostras da Fm. Barra Velha	177
Figura 59 –	Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade Barra Velha-4	179
Figura 60 –	Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das subunidades: BV-4a, BV-4b, BV-4c e BV-4d	180
Figura 61 –	Gráfico de isótopos estáveis de carbono versus oxigênio da unidade BV-04	183
Figura 62 –	Diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ para as amostras da Fm. Barra Velha na Bacia de Santos e Fm. Macabu na Bacia de Campos	186
Figura 63 –	Correlação do Perfil isotópico $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ da Fm. Barra Velha adquirido no campo de Lula para os carbonatos da seção estudada com os dados publicados de um poço na Bacia de Santos	189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Escala semiquantitativa de avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos	58
Tabela 2 –	Principais litofácies identificadas nas formações Piçarras e Itapema, com suas características	80
Tabela 3 –	Resultados das análises de COT, pirólise e $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica da Unidade A1	85
Tabela 4 –	Resultados das análises de COT, S para as amostras das unidades B1, B2 e B3.....	90
Tabela 5 –	Resultados de COT, pirólise com o parâmetro calculado de IH e isótopos de carbono e oxigênio das unidades C1, C2 e C3	99
Tabela 6 –	Principais fácies identificadas na Fm. Barra Velha, com suas características	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
COT	Carbono orgânico total
FGEL/UERJ	Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Fm.	Formação
FRX	Fluorescência de Raios X
GC/EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HC	Hidrocarbonetos
HCA	Hierarchical cluster analysis
IH	Índice de hidrogênio
IH	Índice de oxigênio
LGQM	Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica
PCA	Análise de componentes principais
RI	Resíduo Insolúvel
S	Enxofre total
Tmax	Temperatura máxima de geração
VPDB	Viena Pee Dee Belemnite

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Delta
\pm	Mais ou menos
‰	Partes por mil
ppm	Partes por milhão
%	Porcentagem
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celcius
g	grama
mg	Miligrama
mL	Mililitro
cm	Centímetro
m	Metro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	OBJETIVOS	21
1.1	Pergunta de investigação e hipótese	21
2	BACIA DE SANTOS	23
2.1	Contexto Tectônico Regional	24
2.2	Evolução tectonoestratigráfica	27
2.3	Formação Piçarras	30
2.4	Formação Itapema	31
2.4.1	<u>Modelo deposicionais</u>	33
2.5	Formação Barra Velha	35
2.5.1	<u>Modelo deposicionais</u>	36
2.5.2	<u>Origem microbial</u>	39
2.5.3	<u>Classificação das rochas da Fm. Barra Velha</u>	41
3	ESTRATIGRAFIA QUÍMICA	44
3.1	Geoquímica Isotópica	46
3.1.1	<u>Isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica</u>	47
3.1.2	<u>Isótopos de Carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) em carbonatos</u>	50
3.2	Geoquímica de elementos maiores e elementos traço em rocha total	52
3.3	Geoquímica Orgânica	55
3.3.1	<u>Carbono Orgânico Total</u>	56
3.3.1.1	Tipo e maturação da matéria orgânica	57
3.3.2	<u>Biomarcadores</u>	59
3.3.2.1	Alcanos lineares	60
3.3.2.2	Isso-Alcanos	61
3.3.2.3	Terpanos	61
3.3.2.4	Esteranos	64
3.3.2.5	Parâmetros do tipo da matéria orgânica	65
4	AQUISIÇÃO DE DADOS E MÉTODOS ANALÍTICOS	67
4.1	Base de dados	67
4.2	Descrição sedimentológica	67

4.3	Estratigrafia de sequências em alta frequência	68
4.4	Amostragem	69
4.5	Técnicas analíticas	71
4.5.1	<u>Isótopos Carbono e Oxigênio</u>	72
4.5.2	<u>Fluorescência de Raios X</u>	72
4.5.3	<u>Carbono Orgânico Total (COT), Enxofre total (S) e Resíduo Insolúvel (RI)</u>	74
4.5.4	<u>Pirólise Rock Eval</u>	75
4.5.5	<u>Biomarcadores</u>	75
4.6	Análise de estatística multivariada	77
5	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS GEOQUÍMICOS SEÇÃO RIFTE	78
5.1	Formações Piçarras e Itapema	78
5.1.1	<u>Litofácies</u>	80
5.2	Estratigrafia Química	83
5.2.1	<u>Unidade A1</u>	83
5.2.2	<u>Unidade B</u>	87
5.2.2.1	Subunidade B1	89
5.2.2.2	Subunidade B2	89
5.2.2.3	Subunidade B3	92
5.2.3	<u>Unidade C</u>	92
5.2.3.1	Subunidade C1-A	92
5.2.3.2	Subunidade C1-B	93
5.2.4	<u>Subunidade C2</u>	96
5.2.5	<u>Subunidade C3</u>	97
5.2.6	<u>Subunidade D</u>	100
5.2.6.1	Subunidade D1	101
5.2.6.2	Subunidade D2	101
5.2.6.3	Subunidade D3	103
6	DISCUSSÃO E ANÁLISE QUÍMIOESTRATIGRÁFICA DA SEÇÃO RIFTE	104
6.1	Estratigrafia de Sequências	104
6.2	Evolução do lago a partir da geoquímica	108
6.2.1	<u>Unidade A1</u>	108

6.2.2	<u>Unidade B</u>	114
6.2.2.1	Subunidade B1	115
6.2.2.2	Subunidade B2	117
6.2.2.3	Subunidade B3	120
6.2.3	<u>Unidade C</u>	121
6.2.3.1	Subunidade C1-A	122
6.2.3.2	Subunidade C1-B	123
6.2.4	<u>Subunidade C2</u>	129
6.2.5	<u>Subunidade C3</u>	131
6.2.6	<u>Subunidade D</u>	136
6.2.6.1	Subunidade D1	136
6.2.6.2	Subunidade D2	137
6.2.6.3	Subunidade D3	139
6.3	Análise estatística da variabilidade composicional da matéria orgânica	142
6.4	Potencial petrolífero das rochas geradoras	144
7	QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO BARRA VELHA	148
7.1	Litofácies	148
7.2	Estratigrafia Química	150
7.2.1	<u>Intervalo BV-1</u>	152
7.2.2	<u>Intervalo BV-2</u>	154
7.2.3	<u>Intervalo BV-3</u>	155
7.2.4	Intervalo BV-4	157
7.3	Análise quimioestratigrafica e discussão paleoambiental	161
7.3.1	<u>Intervalo BV-1</u>	161
7.3.2	<u>Intervalo BV-2</u>	165
7.3.3	<u>Intervalo BV-3</u>	169
7.3.4	Intervalo BV-4	178
7.4	Alteração diagenética a partir do perfil de isótopos estáveis	185
7.4.1	<u>Correlação perfil de isótopos de carbono e oxigênio</u>	186
	CONCLUSÕES	190
	REFERÊNCIAS	194
	APÊNDICE A – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 amostra 35,15	206
	APÊNDICE B – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 amostra 35,65	207

APÊNDICE C – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 37,15	208
APÊNDICE D – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 37,60	209
APÊNDICE E – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 Unidade C2	210
APÊNDICE F – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 40,45	211
APÊNDICE G – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 41,20	212
APÊNDICE H – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 41,70	213
APÊNDICE I – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 42,40	214
APÊNDICE J – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 43,85	215
APÊNDICE K – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 44,30	216
APÊNDICE L – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 65,25	217
APÊNDICE M – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 66,60	218
APÊNDICE N – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 66,90	219

INTRODUÇÃO

Na Bacia de Santos os depósitos de folhelhos escuros com alto teor de carbono orgânico do Neobarremiano da fase rifte e os reservatórios carbonáticos lacustres de idade Aptiana depositados durante o pós-rifte, conhecidos como a seção Pré-Sal, desperta os mais diversos interesses econômicos e científicos por serem eles um dos importantes elementos dos grandes sistemas petrolíferos das bacias tipo rifte do Atlântico Sul. Esse notável sucesso é o resultado da presença de uma excelente qualidade da rocha geradora, um reservatório carbonático poroso, permeável e uma grande extensão de trapas estratigráficas e estruturais sob um espesso selo de evaporitos.

As margas e folhelhos ricos em matéria orgânica da Formação (Fm.) Itapema constituem a principal rocha geradora; os carbonatos bioclásticos (coquinas) da Fm. Itapema e os carbonatos de calcita fascicular da Fm. Barra Velha são os reservatórios mais importantes da seção Pré-sal na Bacia de Santos (ABELHA; PETERSOHN, 2018; ARTAGÃO, 2018; CARLOTTO et al., 2017; CHANG et al., 2008; DE FREITAS et al., 2022; DE LUCA et al., 2017; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019).

A descoberta do campo de Lula em 2006 corresponde a primeira descoberta comercial do Pré-sal na Bacia de Santos. Posteriormente, durante o ano de 2010 foi declarada a comercialidade do campo e promovida uma campanha exploratória mais intensa em águas profundas. Nos últimos anos o interesse econômico cresceu com as gigantescas descobertas de hidrocarbonetos leves de alto valor comercial neste excepcional *play*, tanto na Bacia de Santos (campos de Búzios, Sapinhoá e Júpiter), quanto nas Bacias de Campos e Espírito Santo (ABELHA; PETERSOHN, 2018). O campo de Lula, também é conhecido como o campo Tupi, com reservas estimadas entre 6,5 a 8,3 bboe (bilhões de barris de óleo equivalente) (PEDRINHA et al., 2018). O campo Tupi atualmente é o maior campo produtor de óleo e gás natural do Brasil. Em outubro 2021, o campo produziu o 35% da produção nacional a partir de 60 poços produtores (ANP, 2022)

Os posicionamentos estratigráficos das formações Itapema e Barra Velha têm recebido grande ênfase da comunidade científica, o que os coloca como um intervalo chave para o entendimento paleogeográfico e paleoclimático de depósitos carbonáticos lacustres, durante a ruptura do paleocontinente Gondwana no início do Cretáceo. Estabelece assim um porto de partida de diversos modelos geológicos sobre os processos sedimentares responsáveis por sua

gênese, assim como os aspectos tectônicos que regem a distribuição espacial observadas nessas rochas.

Dado o interesse despertado sob os mais diversos aspectos nestes reservatórios, ocorreram grandes avanços tanto na academia como na indústria. Os primeiros trabalhos teceram considerações sobre as variações paleoclimáticas durante a evolução tectonoestratigráfica na fase rifte e pós-rifte das Bacias de Campos e Espírito Santo a partir de mudanças verticais nos padrões sísmicos e curvas isotópicas em carbonatos (MOHRIAK et al., 1990; RODRIGUES, 2005; TRINDADE; DIAS; MELLO, 1995).

Com o avanço das pesquisas e novos dados de composição elementar, isótopos estáveis de carbono e oxigênio, e radiogênicos ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em escala de detalhe nas sucessões carbonáticas ricas em bioclásticos, arborescências calcíticas (*shrubs*) e esferulitos calcíticos do Pré-Sal em diversas bacias da margem brasileira e africana, novos estudos foram apresentados, de forma a posicionar as variações de fácies e estabelecer interpretações do controle estrutural, interação entre o clima, a química da água e a geologia da bacia, bem como na determinação paleoambiental e geocronológica desta sequência (BARNETT et al., 2018; LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; PIETZSCH et al., 2020; SABATO CERARDI; GREEN, 2017; SALLER et al., 2016; TEDESCHI et al., 2017; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015). A heterogeneidade dessas rochas e a intensa diagênese marcou o início de discussões que levantaram importantes questionamentos, surgindo proposições de novos modelos geológicos a partir da integração de diversas ferramentas estratigráficas (ARTAGÃO, 2018; CARRAMAL et al., 2022; FARIAS et al., 2019; LAWSON et al., 2022; PIETZSCH et al., 2018; WRIGHT, 2022; WRIGHT; BARNETT, 2015).

A caracterização do sistema deposicional e o entendimento das condições hidrológicas dominantes durante de deposição dos carbonatos continentais são fundamentais para a correta interpretação no que diz respeito a sua origem (biótica ou abiótica), devido à escassez de reservatórios análogos com estas características ao longo do registro geológico. Contudo, nasce a necessidade de estudar em detalhe as condições paleoambientais de tais seções e de correlacioná-las através de assinaturas geoquímicas diagnósticas, envolvendo as ferramentas de geoquímica inorgânica e orgânica, como por exemplo, carbono orgânico total (COT), pirólise, biomarcadores, isótopos estáveis de carbono e oxigênio e composição elementar, o que possibilitaria a criação de um modelo quimioestratigráfico em mais alta resolução.

1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho visa: contribuir para o maior conhecimento dos carbonatos lacustres no que diz respeito às suas condições paleoambientais durante o Cretáceo inferior; e caracterizar do ponto de vista da química elementar e de isótopos estáveis de carbono, oxigênio, a composição de carbonatos, margas e folhelhos das formações Piçarras, Itapema e Barra Velha no campo de Lula, contribuindo para o entendimento sobre a gênese a partir dos seguintes objetivos específicos:

- a) caracterização da composição geoquímica de folhelhos e margas: compreender as diferenças que permitem gerar assinaturas distintivas entre cada unidade geológica, delimitadas a partir do aporte de material siliciclástico, condições de deposição, teor e tipo de matéria orgânica, bem como de processos pós-deposicionais. Finalmente, a caracterização das condições paleo-redox na avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos;
- b) proporcionar reconstruções paleoambientais e paleoclimáticas, de modo a identificar as condições deposicionais sob os quais se formaram os reservatórios carbonáticos e os folhelhos com alto teor de carbono orgânico na seção do Pré-sal na Bacia de Santos.
- c) Estabelecer o arcabouço quimioestratigráfico, com base em isótopos estáveis de carbono e oxigênio e geoquímica elementar para a porção da fase rifte e pós-rifte.

1.1 Pergunta de investigação e hipótese

A fim de estabelecer um modelo quimioestratigráfico para estes carbonatos lacustres são abordadas as seguintes questões:

- a) o clima é a variável mais importante que condiciona a precipitação dos carbonatos?
- b) Qual foi o cenário do ambiente deposicional destes carbonatos não marinhos: água doce, salobra ou hipersalina?

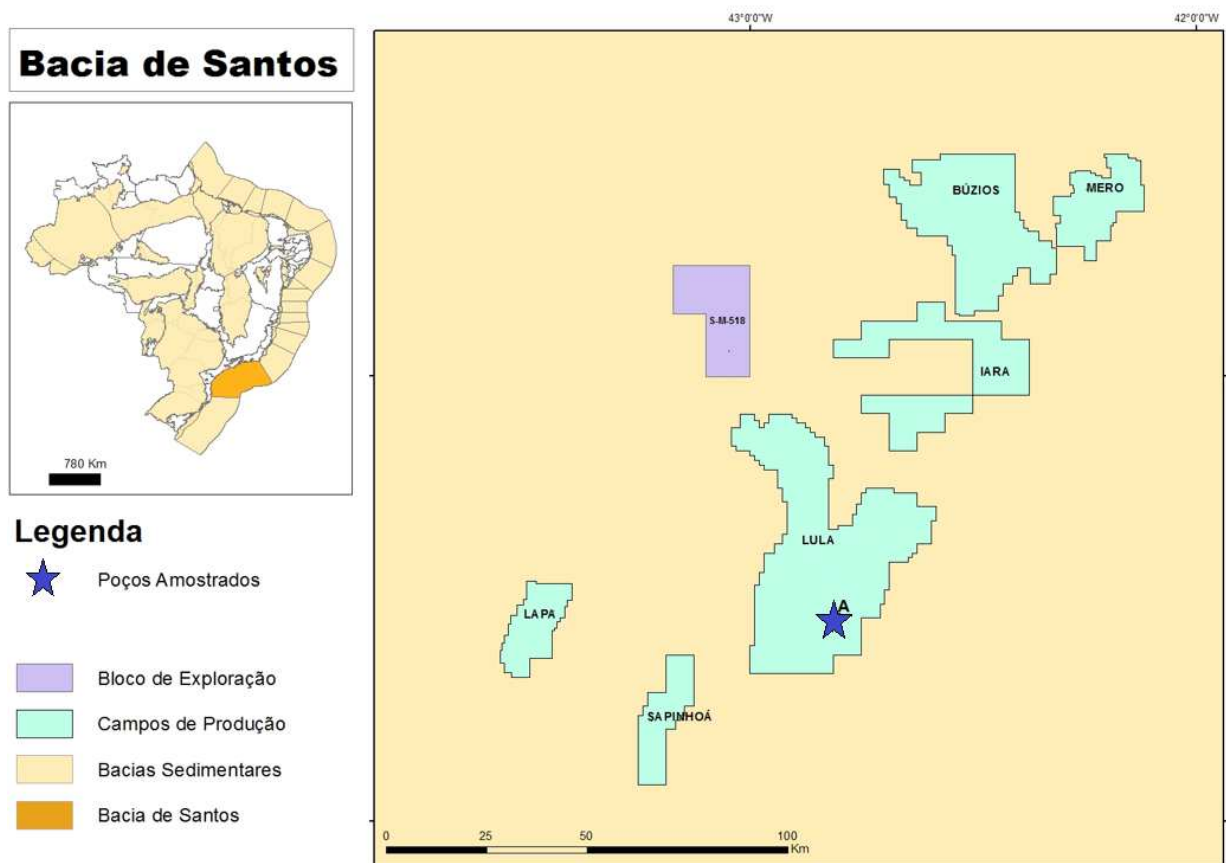
- c) A sucessão sedimentar corresponde ao registro que marca a evolução de um lago alcalino de tamanho continental com mudanças climáticas globais,
- d) o intervalo testemunhado pode ser analisado, subdividido e correlacionado usando o princípio de estratigrafia química para compreender a precipitação desses carbonatos e a influência hidrotermal.

2 BACIA DE SANTOS

A Bacia de Santos situa-se na região sudeste da margem continental brasileira, ocupando uma área de cerca 350.000 km², estendendo-se desde as faixas costeiras da Serra do Mar até o limite do Platô de São Paulo. É limitada ao norte pelo alto de Cabo Frio, e ao sul pela Plataforma ou Alto de Florianópolis (MILANI et al., 2000).

O poço estudado está localizado no campo de Lula na porção central da Bacia de Santos, em um alto estrutural regional conhecido como o Alto Externo, situado aproximadamente a 230 km da costa do estado do Rio de Janeiro, em lâmina d'água de aproximadamente 2.200 m de profundidade (ANP, 2018, Figura 1).

Figura 1 – Mapa de localização da Bacia de Santos, mostrando o poço estudado



Fonte: BEDEP, 2018. Disponível em: <http://webmaps.anp.gov.br>. Adaptado pela autora, 2022.

Sul teve seu ponto de partida no segmento mais austral e se propagou em direção à margem equatorial (BUENO, 2004; HERCZEG, 1988; MOHRIAK; NEMČOK; ENCISO, 2008; MOULIN; ASLANIAN; UNTERNEHR, 2010).

A natureza dos mecanismos geradores do rifteamento inicial na margem continental brasileira ainda é discutida. O modelo de McKenzie (1978 apud QUIRK et al., 2013), com estiramento litosférico por cisalhamento puro na fase rifte e o espessamento da fase pós-rifte, parece incapaz de explicar o aparente desenvolvimento de espessuras da crosta continental nas bacias ao longo da margem do Atlântico Sul. No entanto, uma alternativa ao modelo de estiramento litosférico foi o modelo por cisalhamento simples, Wernick (1985 apud QUIRK et al., 2013), que permitiu distinguir entre a placa superior e inferior das margens continentais. No entanto, não conseguiu explicar a história deformacional e arquitetura estrutural final das margens africana e Sul-Americana, o que formou a base de muitas discussões qualitativas sobre a evolução precursora da bacia do rifte das margens continentais central do Atlântico Sul.

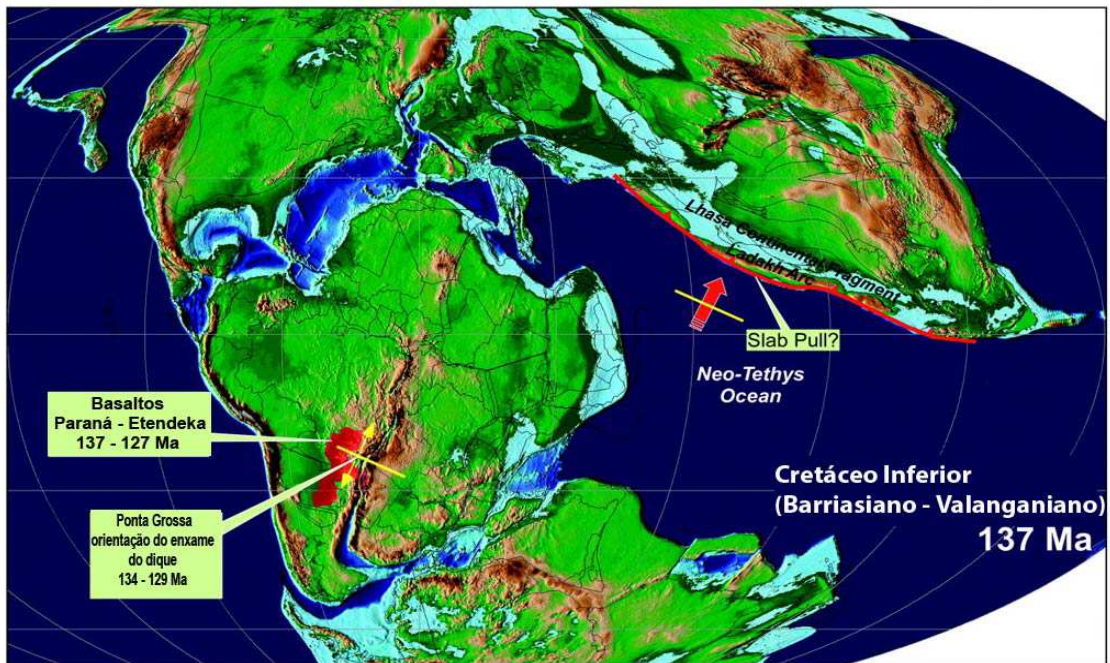
Um modelo polifásico proposto por Lavier e Manatschal (2006) postula que o estágio inicial de abertura foi dominado por mecanismos de cisalhamento puro, e que em sua fase final, apresentou um componente de cisalhamento simples. Lentini et al. (2010) observaram na porção norte da margem central do Atlântico a formação de margens simétricas, propondo que a subsidência da fase rifte e pós-rifte possa ser explicada por geometrias num modelo de cisalhamento puro. No entanto, o segmento austral tem uma origem mais ligada a um modelo de cisalhamento simples na fase final.

A desestabilização do Gondwana, atingiu blocos crustais de diversas idades e litologias, que culminou na quebra do supercontinente. Na Bacia de Santos ocorreu sobre o embasamento cristalino de idade pré-cambriana e faixas orogênicas Neoproterozoicas (TUPINAMBÁ et al., 2012), além de apresentar um revestimento sedimentar por rochas vulcânicas Eocretáceas (RIGOTI, 2015).

A ruptura continental foi desencadeada desde o segmento mais austral, segundo Thiede e Vasconcelos (2010), afirmando que o processo de abertura foi iniciado no Neocomiano ($\pm 134,7$ Ma). Esse período coincide com a ocorrência de extensos derrames e intrusões de basaltos toleíticos, onde se desenvolveu a grande província ígnea (*Large Igneous Province – ILP*) Paraná-Etendeka, (MÜLLER et al., 1997 apud ALMEIDA; CARNEIRO, 1998), observados na Figura 3. Esses depósitos estão presentes na Bacia do Paraná (Formação Serra Geral) até a Namíbia (Formação Etendeka). A ocorrência desse magmatismo é associada à Pluma de Tristão da Cunha, cuja atividade é considerada em muitos trabalhos

como mecanismo motor que ocasionou uma ampla anomalia térmica na região (ou *hot spot*) (BUENO, 2004; GIBSON et al., 2005; MOULIN; ASLANIAN; UNTERNEHR, 2010), o qual se propagou para o norte até o segmento Equatorial, seguidamente a implantação do rifte na margem atlântica brasileira. (LENTINI et al., 2010).

Figura 3 – Extensos derrames e intrusões de basaltos toleíticos Paraná-Etendeka.



Fonte: LENTINI et al., 2018. Adaptado pela autora, 2022.

Um centro de espalhamento oceânico abortado é descrito na porção sul da Bacia de Santos. Esta feição é denominada Propagador Abimael, que separa a Plataforma de Florianópolis da Dorsal de São Paulo, correspondendo a uma estrutura fisiográfica relacionada à Zona de Fratura de Florianópolis (MOHRIAK, 2003). De acordo com Kukla; Strozyk e Mohriak (2018), durante o Barremiano (130 – 125 Ma) este propagador avançou desde a Bacia de Pelotas em direção ao norte. O propagador Abimael é abortado e o eixo de espalhamento oceânico sofre uma deflexão para leste, em direção à costa Africana, gerando um importante estrutura conhecida como o “Alto Externo da Bacia de Santos”. Trata-se de um alto estrutural regional de direção NE-SW, formado por blocos falhados, controlando os padrões de sedimentação dos depósitos carbonáticos durante o Barremiano e Aptiano (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015). Assim, o Alto Externo permeou como uma feição positiva ao longo de sua história tectônica, favorecendo a acumulação dos carbonatos do Pré-sal ao proporcionar o isolamento da região de sedimentos clásticos externos. Posteriormente,

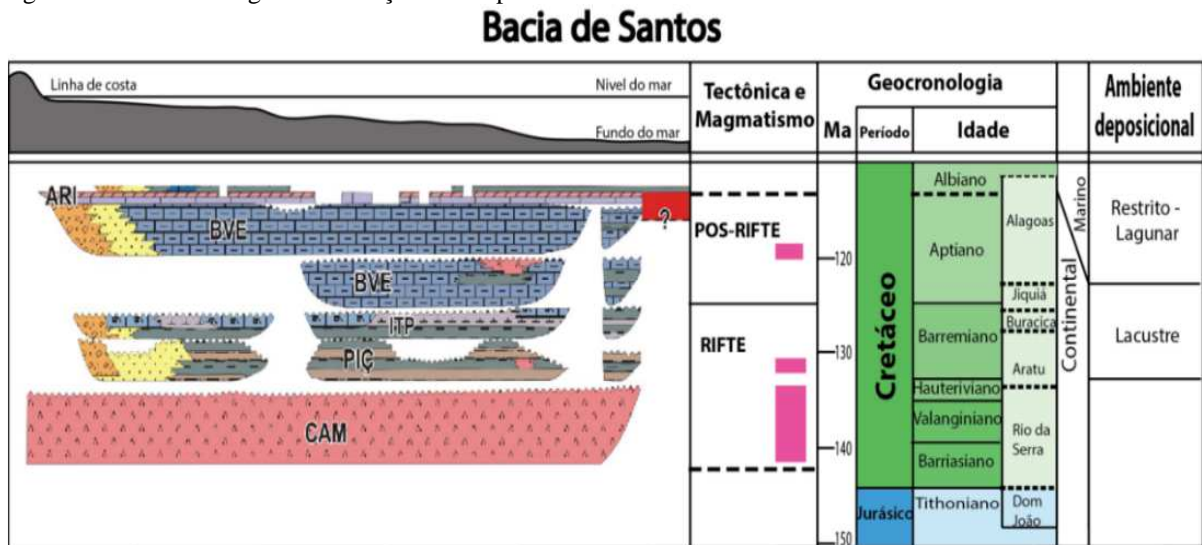
no limite entre o Aptiano e o Albiano (112 Ma), o processo de ruptura efetivamente se propaga em direção à Bacia de Santos.

Karner e Gambôa (2007) consideram que tanto as bacias do Pré-sal na África como no Brasil são marcadas pela cadeia vulcânica Rio Grande - Walvis. Essa característica serviu como uma barreira no Aptiano, e desempenhou um papel fundamental na diferenciação do proto-Oceano Atlântico Sul, permitindo o isolamento da água do mar nas bacias sedimentares da margem continental brasileira ao norte, com o influxo de água do Oceano Atlântico Central no Norte (ARAI, 2014). Por exemplo, o segmento Central na margem continental brasileira, é caracterizado pela presença de espessos depósitos evaporíticos e moderada atividade magmática; já o segmento Austral (Bacia de Pelotas) é caracterizado pela ausência de depósitos evaporíticos e pela presença de riftes vulcânicos, refletindo maior atividade magmática. A medida que o rifte se propagava, os altos topográficos (*Walvis Ridge* e *Rio Grande Rise*) começaram a diminuir e ao final do Aptiano permitiu a entrada periódica ou episódica de água marinha do Atlântico (KUKLA; STROZYK; MOHRIAK, 2018), associado às altas taxas de evaporação decorrentes do clima seco e quente durante desse período, resultando na deposição de espessos depósitos de evaporitos (SABATO CERARDI; GREEN, 2017). No Albiano as condições marinhas implantaram-se resultando na deposição de extensos carbonatos marinhos, encerrando assim, o processo de separação do Gondwana Ocidental, e inicia-se a última fase da evolução geotectônica da Bacia de Santos, uma margem passiva.

2.2 Evolução tectonoestratigráfica

O registro sedimentar da Bacia de Santos encontra-se sobre o embasamento cristalino de idade pré-cambriana e engloba granitos e gnaisses pertencentes ao Complexo Costeiro e metassedimentos da Faixa Ribeira. Está classicamente dividido em três supersequências: rifte, pós-rifte e drifte (MOREIRA et al., 2007). A estratigrafia da bacia evoluiu de uma sequência continental para uma sequência marinha, passando por uma sequência transicional – evaporativa e limitada por discordâncias erosivas relacionadas às principais fases de evolução tectônica da bacia (Figura 4).

Figura 4 – Carta estratigráfica da seção rifte e pós-rifte da Bacia de Santos



Legenda: CAM: Camboriú; PIC: Piçarras; ITP: Itapema; BVE: Barra Velha; ARI: Ariri.

Fonte: MOREIRA et al. 2007. Adaptado pela autora, 2022.

A supersequência rifte ocorre desde o Hauteriviano até o Aptiano com os primeiros pulsos tectônicas e intenso magmatismo composto por basaltos vulcânicos da Fm. Camboriú. Na porção basal promoveram o desenvolvimento de um conjunto de semi-gráben e grábens, pela movimentação de falhas, o que gerou bacias hidrográficas interconectadas, tornando-se periodicamente isoladas durante os períodos de baixo nível do lago, com uma paleotopografia em blocos altos e baixos. Os semi-grábens foram preenchidos por espessas sucessões de sedimentos flúvio lacustres, leques aluviais de arenitos e conglomerados polimíticos nas regiões proximais, arenitos e pelitos de composição talco-estevensítica e folhelhos ricos em matéria orgânica nas porções distais, pertencentes a Fm. Piçarras, limitada no topo pela discordância Buracica/Jiquiá de 126,4 Ma. Em seguida, pertencente à Fm. Itapema, foram depositados do Neobarremiano ao Eoaptiano, nos estágios finais da subsidência mecânica, espessos pacotes de *grainstones*, *packstones* e *wackstones* bioclásticos (moluscos bivalves, conhecidos como “coquinas”) nas porções estruturalmente mais altas e por *mudstones* e folhelhos escuros ricos em matéria orgânica nas porções mais profundas da bacia. Seu limite superior é uma expressiva discordância regional, que se apresenta como uma discordância angular nas regiões estruturalmente mais altas da bacia e como uma conformidade. Nos blocos falhados foram erodidos em resposta à regressão regional, conhecida como a discordância pré-Alagoas (KARNER; GAMBÔA, 2007).

A supersequência pós-rifte corresponde a um regime de baixa atividade tectônica. Uma vez cessado o estiramento, a subsidência térmica é dominante e está relacionada ao resfriamento da litosfera (KARNER; DRISCOLL, 1999). A subsidência promove o

desenvolvimento de um extenso e restrito golfo hipersalino com incursões marinhas episódicas. Espessas sucessões de conglomerados e arenitos de leques aluviais, *grainstones* e *packstones* intraclásticos foram depositadas na parte proximal e carbonatos “microbiais” estromatólitos ricos em talco-estevensita e argilas magnesianas, *mudstone* laminados se precipitaram na parte distal da Fm. Barra Velha depositada durante o Neoptiano (MOREIRA et al., 2007). Embora esse trabalho não tenha discutido de forma detalhada os processos responsáveis pela sua deposição, a classificação adotada dessas rochas indica uma origem predominantemente biológica para as mesmas (TERRA et al., 2010). Wright e Barnett, (2015, 2020), descartaram uma influência microbiana na origem das fácies descritas, destacando um modelo abiótico para sua gênese, depositadas em condições de um lago evaporativo raso e hiper-alcálico.

A Fm. Barra Velha é sobreposta pela Fm. Ariri e corresponde à parte superior da supersequência pós-rifte, representada por espessos pacotes de evaporitos de origem marinha. Consiste especialmente em ciclos predominantemente de anidrita, halita, silvita, taquidrita e carnalita (MOREIRA et al., 2007; RODRIGUEZ et al., 2018).

No limite entre o Aptiano e o Albiano (~112 Ma), após o início da geração de crosta oceânica e cessado o rifteamento, inicia-se a última fase na evolução geotectônica da Bacia de Santos, conhecida como a supersequência drifte (ou deriva continental). Acima dos evaporitos encontra-se uma espessa sequência marinha de carbonatos e rochas siliciclásticas depositadas desde Albiano ao recente (MOREIRA et al., 2007). A plataforma carbonática foi afogada progressivamente pelo aumento do nível do mar levando ao desenvolvimento do Oceano Atlântico atual. Esta é marcada por uma subsidência termal e tectônica gravitacional, fortemente influenciada pela halocinese (RODRIGUEZ et al., 2018)

Este trabalho é concentrado nas supersequências rifte e pós-rifte, na qual o registro sedimentar tem início no Barremiano e prolonga-se até o Neoalbiano. Por constituir o objeto principal do presente estudo, as formações Piçarras, Itapema e Barra Velha serão caracterizadas em termos de ambiente deposicional em um item separado.

2.3 Formação Piçarras

A Fm. Piçarras, do Barremiano, é equivalente aos andares cronoestratigráficos locais Aratu superior e Buracica. Estas rochas estão em contato discordante sobre os basaltos da Fm. Camboriú. Litologicamente, a Fm. Piçarras é representada por conglomerados e arenitos polimíticos constituídos de fragmentos de basalto, quartzo, feldspato, interpretados como produtos de leques deltaicos proximais (associados aos falhamentos da borda) e, arenitos, siltitos de composição talco-estevensita e folhelhos escuros, ricos em matéria orgânica nas porções distais lacustres (MOREIRA et al., 2007).

A deposição inicial da Fm. Piçarras ocorreu em diversos lagos localizados nos meio-grábens, inicialmente isolados um do outro, que mais tarde se uniram para formar lagos maiores. A mistura de fragmentos de rocha vulcânica, quartzo e feldspatos indica a reciclagem de depósitos mais antigos, formados durante a fase inicial do rifte, combinados com sedimentos erodidos das bordas dos blocos do embasamento granito-gnáissico pelo falhamento intenso.

Em termos de ambiente deposicional, ooides e pelóides de composição talco-estevensita foram identificados em estudos anteriores no grupo Lagoa Feia na Bacia de Campos e o Grupo Guaratiba na Bacia de Santos como estevensita, e camadas mistas de talco-estevensita ou kerolita. Na Bacia de Campos, essa deposição é atribuída a um ambiente lacustre salino/alcalino responsáveis pelos processos de deposição química direta na água de lago rica em Si e Mg com elevado pH (>9) em associação com atividade vulcânica contemporâneo à sedimentação (ARMELENTI et al., 2016; GOLDBERG et al., 2017; TRINDADE; DIAS; MELLO, 1995). Já na Bacia de Santos, os depósitos inteiramente de ooides de estevensita *in situ* foram interpretados como precipitação singenética em água de lago ligeiramente alcalina. Os arenitos constituídos por estevensita representariam a sedimentação do lago em períodos de menor taxa de deposição (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020). A ocorrência de ooides de argilas magnesianas (estevensita) fornece evidências adicionais de um lago com alcalinidade elevada nos depósitos da fase rifte no Pré-sal da Bacia de Kwanza (SALLER et al., 2016). As condições predominantemente alcalinas nas quais os sedimentos da Fm. Piçarras foram depositados na Bacia de Santos, passaram para as condições menos alcalinas da Fm. Itapema, que permitiram a proliferação da biota (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020).

Os intervalos de folhelhos ricos em matéria orgânica foram interpretados como tendo sido depositado durante o aprofundamento e interconexão dos lagos, diminuição de alcalinidade, onde as condições anóxicas permitiram a preservação da matéria orgânica (ARMELENTI et al., 2016). De acordo com Chang et al. (2008), análises de biomarcadores em amostras de óleos ao longo da Bacia de Santos caracterizam a provável rocha geradora depositada num ambiente lacustre salino, com contribuição siliciclástica, denominada antiga Fm. Guaratiba, segundo os autores, o teor de carbono orgânico varia de 2 a 6%, índice de hidrogênio maior a 900 mg HC/g COT.

2.4 Formação Itapema

A Fm. Itapema foi depositada num ambiente lacustre do Neobarremiano ao Eoaptiano, e é constituída de *rudstones* e *packstones* de bivalves de alta energia (coquinas) em regiões proximais, e folhelhos ricos em matéria orgânica, intercalados com margas e *mudstones* bioclásticos em condições profundas, os quais são considerados a principal rocha geradora da Bacia de Santos (CARLOTTO et al., 2017; DE FREITAS et al., 2022; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019).

Na Bacia de Santos a estratigrafia do intervalo Itapema é baseada principalmente na interpretação dos dados sísmicos. Com exceção do campo de Libra, os carbonatos da seção rifte foram testados e constatou-se que a Fm. Itapema possui um dos principais reservatórios da seção Pré-Sal, ou seja, as coquinas. Essas fácies apresenta as melhores propriedades permo-porosas, descritos no poço 2-ANP-2A, perfurado no ano de 2010, e tornaram-se um alvo importante, principalmente depois das descobertas de grandes acumulações de hidrocarbonetos nos campos de Búzios e Libra, este último posteriormente renomeado como o campo de Mero (ABELHA; PETERSOHN, 2018; BARNETT et al., 2021; CARLOTTO et al., 2017).

O termo coquina tem sido usado indistintamente para rochas ricas em bivalves ao longo das bacias da margem continental brasileira. De acordo com Terra et al. (2010), rochas ricas em bivalves podem ser classificadas em três tipos: bioacumulados; rochas com matriz e bioclastos maiores que o tamanho areia (as duas valvas estão preservadas *in situ*); *packstone/rudstones* com matriz (bioclastos retrabalhados) e *grainstones/rudstones* sem matriz (essencialmente composto de conchas de bivalves retrabalhadas).

Em termos de ambiente deposicional Pietzsch et al. (2018) propõem um modelo conceitual de evolução hidrológica do lago durante a fase rifte e pós-rifte. Os autores sugerem um ambiente de maior umidade, com maior influência de um sistema de drenagem na época de deposição da Fm. Itapema. Tal interpretação, segundo os autores, é baseada em uma extensa análise de dados petrográficos, geoquímicos (isótopos de estrôncio e composição elementar) e bioestratigráficos de um poço testemunhado na Bacia de Santos. No trabalho foram constatadas as seguintes premissas: maior diversidade na fauna de ostracodes não marinhos, maior contribuição terrígena, menor concentração de estrôncio nas fácies carbonáticas quando comparados com a Fm. Barra Velha da fase *sag*, o que confirma um caráter continental para esta sequência.

Leite, De Assis Silva e De Ros. (2020), baseados na sedimentologia e petrografia em amostras de testemunho e amostras laterais da seção rifte na parte central da Bacia de Santos, concluíram: 1) durante a sedimentação do rifte inicial, Fm. Piçarras, a intensa precipitação argilominerais magnesianos ocorreu sob condições altamente alcalinas; 2) uma mudança no ambiente lacustre, atribuído a condições tectônicas e climáticas, proporcionou as condições necessárias para a proliferação de bivalves e sedimentação de coquinas; 3) as fácies compostas por *rudstones* bioclásticos com orientação caótica a côncava dos bioclastos e sua mistura com partículas de estevensita indicam uma redeposição por fluxos gravitacionais.

Barnett et al. (2020) discutem dados sísmicos, de testemunhos e perfis de imagens de vários poços perfurados no campo de Mero, a fim de explicar os processos deposicionais responsáveis pelo padrão sísmico de clinofomas, que atinge mais de 100 m de espessura. Essas sismofácies foram interpretadas como barras de *grainstone* e *rudstone* bioclásticos produto de correntes litorâneas paralelas. A metodologia proposta sugere que a partir de dados de mergulho (perfil de imagem) das camadas com melhores propriedades de reservatório são extrapoladas para os dados sísmicos com o intuito de delimitar intervalos com ótima porosidade, fornecendo um modelo preditivo para exploração de fácies similares em outros locais da Bacia de Santos. No mesmo trabalho, os autores postulam as condições hidrológicas variáveis, sugerem um lago que provavelmente oscilou entre aberto e fechado, pois existem evidências de drenagem episódica na forma de importantes depósitos siliciclásticos de origem flúvio-deltáica.

Em contrapartida, outros trabalhos, tais como os de Armelenti et al. (2016); Goldberg et al. (2017); Lima e De Ros (2019); Mizuno; Mizusaki e Lykawka (2018); Oliveira et al. (2019) e Thompson et al. (2015) estudaram as rochas da Fm. Coqueiros na Bacia de Campos, cronocorrelatas aos depósitos da Fm. Itapema. Os litotipos possuem características muito

similares às descritas por Leite, De Assis Silva e De Ros. (2020), o que também aponta a interpretação desses depósitos para um contexto predominantemente lacustre.

Recentemente, Costa de Oliveira et al. (2021) apresenta um detalhe da estratigrafia da Fm. Itapema, sendo este uma ferramenta importante para entender a distribuição dos reservatórios e dos intervalos geradores no campo de Lula, assim como na Bacia de Campos e a seção equivalente na margem conjugada africana, onde as “coquinas” são o principal reservatório produtor de hidrocarbonetos (GUARDADO; GAMBOA; LUCCHESI, 1990)

2.4.1 Modelos deposicionais

A sessão rifte tem sido interpretada como depósitos flúvio-lacustres por diversos autores; novas evidências sustentam a hipótese de que a Fm. Itapema tenha sido depositada sob condições não marinhas:

- a) mudanças de assembleias faunísticas ao longo do intervalo (bivalves, gastrópodes e ostracodes). Quando prevaleceram as condições de água doce no lago a produtividade aumenta, apesar da ocorrência de ostracodes com ampla tolerância à salinidade, sendo estas atribuídas a flutuações rápidas de salinidade (MUNIZ, 2012; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015);
- b) as associações de litofácies apresentam uma grande heterogeneidade, exibindo marcantes variações verticais e laterais, o que sugere um controle climático e mudança na químicas do lago (MUNIZ; BOSENCE, 2018);
- c) presença de filosilicatos magnesianos, como kerolita, sepiolita, esmectita e estevensita, indicam condições de alta alcalinidade e salinidade na fase rifte da Bacia de Santos e Campos (ARMELENTI et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019);
- d) valores isotópicos de estrôncio são inconsistentes com a precipitação a partir da água do mar do Cretáceo, pois são consideravelmente mais radiogênicos, reforçando a ideia que o lago esteve totalmente desconectado com o oceano, basicamente controlado pelas áreas de drenagem e por um sistema de recarga de subsuperfície (PIETZSCH et al., 2018; TEDESCHI et al., 2017).

Dois modelos deposicionais muito distintos foram propostos para a Fm. Coqueiros na Bacia de Campos a partir dos padrões de empilhamento e histórias diagenéticas complexas:

- a) um lago raso influenciado por tempestades, no qual os bioclastos foram retrabalhados em seu habitat natural, sendo a principal evidência a ocorrência de estruturas sedimentares (estratificação cruzada), comum em *rudstone* bioclástico em um domínio de paleocorrentes, como por exemplo migração de barras (MUNIZ; BOSENCE, 2018; OLIVITO; SOUZA, 2020; RENATO T. BERTANI, 1985; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015). Uma atualização deste modelo foi proposta por Olivito e Souza (2020), chamando a atenção nas fácies híbridas, a quais apresentam uma composição mista entre bioclastos e pelóides/ooides de argila magnésiana. Salientam que foram originalmente formadas sob condições lacustres mutuamente excludentes, que podem ser explicadas, neste modelo, pela ação de correntes de tempestades, atuando perto da linha de costa do lago. As oscilações do nível do lago favoreceram o retrabalhamento de bioclastos e a mistura com outros sedimentos;
- b) um lago profundo, no qual os bioclastos se formaram em condições mais rasas e foram depositados em condições mais profundas por fluxo de detritos, desencadeado pela alta atividade tectônica (ARMELENTI et al., 2016; GOLDBERG et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2019). Os quais, segundo os autores explicaria a mistura entre bioclastos e pelóides/ooides de argila magnésiana, originalmente formados sob condições lacustres incompatíveis. Os ooides e pelóides de argila magnésiana são precipitados em condições alcalinas $\text{pH} > 9-10$, e os bioclastos formados em águas menos alcalinas. Por sua vez, Thompson; et al. (2015) destacam que a deposição das coquinas se deu em um ambiente com forte influência de falhas, sobre rampas de baixo ângulo.

Portanto, mesmo que os análogos constituam uma importante ferramenta para o entendimento dos processos deposicionais associados à evolução do lago na fase rifte da Bacia de Santos, se faz necessário um maior detalhamento em dados geoquímicos, que permitam entender e explicar a evolução do lago que controlaram a passagem de depósitos siliclásticos ricos em matéria orgânica para depósitos carbonáticos ricos em bioclastos no contexto do campo de Lula.

2.5 Formação Barra Velha

De acordo com Moreira et al. (2007), a Fm. Barra Velha é dividida em duas sequências estratigráficas na fase pós-rifte, sequência inferior (K44) e superior (K46-48), com base em uma discordância regional identificada em seções sísmicas, que parece estar sincronizada com rochas vulcânicas basálticas. Posteriormente, esta discordância foi chamada intra-Alagoas por Wright e Barnett (2015).

Ao contrário do proposto por Moreira et al. (2007), o rifteamento na Bacia de Santos é postulado como tendo ocorrido em pelo menos duas fases, de acordo com Kusznir e Karner (2007). Os autores propõem um estágio de rifte inicial durante o Berriasiano-Barremiano (145-126 Ma) e posteriormente o estágio final no Barremiano - Aptiano (125-121 Ma). Tal afirmação é também sustentada a partir de dados sísmicos publicados por Buckley, Bosence e Elders (2015). Estes autores asseveram que é possível identificar em seções sísmicas a evolução tectônica da bacia e a passagem de uma fase rifte para uma fase de quiescência tectônica (*sag*). Adicionalmente, esse trabalho destaca duas fases do rifteamento, separadas pela discordância pré-Alagoas: uma fase inicial definida como o rifte inferior, que engloba as formações Piçarras e Itapema e um rifte superior que englobaria os carbonatos da porção inferior da Fm. Barra Velha, limitados pela discordância intra-Alagoas. Já a sequência *sag* está sobreposta a esses depósitos e estaria relacionada aos carbonatos da Fm. Barra Velha Superior. Desta forma, a Fm. Barra Velha é subdividida informalmente em duas sequências estratigráficas (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; MUNIZ; BOSENCE, 2015; WRIGHT; BARNETT, 2015). Conforme já adotado por outros autores, a proposição de divisão da Fm. Barra Velha em rifte superior e *sag* será adotada no presente trabalho.

Uma idade máxima de 113 Ma é usualmente atribuída às rochas da Fm. Barra Velha, o que colocaria seu topo coincidente com o limite Aptiano/Albiano (MOREIRA et al., 2007). Tedeschi et al. (2017) sugeriram que o intervalo da Fm. Barra Velha superior coincide com o início do Evento Oceânico Anóxico 1a (OAE 1a), portanto, entre 120 Ma e 125 Ma. De acordo com diferentes calibrações (bioestratigrafia de ostracoides não marinhos através do reconhecimento de cinco bioeventos ao longo dos andares Jiquiá e Alagoas), Pietzsch et al. (2018) consideram a idade da Fm. Barra Velha entre 123 e 112 Ma. Posteriormente, Pietzsch et al. (2020) por comparação com curvas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ de um poço da Bacia de Santos e dados de um testemunho de um poço em Cismon na Itália propõem que a Fm. Barra Velha foi depositada com uma idade provável entre 125-128 Ma, antes do início da OEA 1a (120 a 119

Ma). Recentemente, Lawson et al. (2022) forneceu dados geocronológicos da Fm. Barra Velha Superior baseada em datação U-Pb e isótopos radiogênicos $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, o estudo determina uma idade de $115,83 \pm 1,56$ Ma, o que permite uma calibração da seção Pré-Sal da margem brasileira e africana.

O interesse em compreender as condições ambientais que promoveram a deposição destes espessos carbonatos e os depósitos não carbonáticos (argilas magnesianas) explica o grande aumento de trabalhos publicados (FARIAS et al., 2019; PIETZSCH et al., 2018; SABATO CERARDI; GREEN, 2017; SALLER et al., 2016; SOUZA et al., 2018; WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018; WRIGHT, 2012, 2022; WRIGHT; BARNETT, 2015). Existe o consenso na literatura que as feições e a mineralogia observadas na Fm. Barra Velha e suas seções correlatas são indicativas de águas hipersalinas e de alta alcalinidade. Assim os principais pontos de debate estão relacionados a:

- a) precipitação biótica (microbial) versus gênese abiótica dos carbonatos;
- b) influência de água marinha;
- c) tipo de cenário lacustre: configuração morfológica, profundidade do lago, química da água e paleohidrologia;
- d) origem de esferulitos e associação com as argilas magnesianas;
- e) classificação e terminologia das rochas carbonáticas.

2.5.1 Modelos deposicionais

O ambiente deposicional da Fm. Barra Velha tem sido discutido desde a primeira descoberta em águas ultra-profundas no campo de Lula. A singularidade e a natureza desconhecida da fábrica carbonática: texturas, estruturas e morfologias desses depósitos causaram um enorme impacto na sedimentologia dos carbonatos, ainda sob intensa discussão.

Os principais constituintes intrabaciais na Fm. Barra Velha são agregados calcícticos de textura fascicular-óptica, gerando crescimentos *in situ* arborescentes do tipo *shrubs* e esferulitos de composição calcítica. Ocorrem associados a uma matriz de argilominerais magnesianos, e laminações fibrosas também da mesma composição, mas que podem ser retrabalhados em fácies detríticas (WRIGHT; BARNETT, 2015).

Os modelos geológicos propostos, até agora discutidos, são divergentes e registram fortes diferenças dos carbonatos do Pré-Sal em relação aos registros geológicos conhecidos. O

fato de que suas semelhanças nos elementos arquiteturais estratais, morfologia sísmica, fácies e história diagenética com outros tipos de depósitos análogos, como travertinos, tufas e microbialitos não é acompanhada por evidências inequívocas de sua gênese.

Em primeiro lugar, Moreira et al. (2007) sugeriram um ambiente deposicional transicional raso e sob influência marinha. Foram inicialmente descritas como “calcários microbiais”, sendo observados calcários estromatolíticos, *mudstones* microbiais, microbialitos ricos em talco, argilas magnesianas e folhelhos carbonáticos. Embora trabalhos posteriores tenham adotado a denominação de “microbialitos” e os considerassem como carbonatos lacustres, cuja origem estaria associada a processos microbiais para os intervalos correlatos das bacias de Campos e da margem conjugada africana, Bacia de Kwanza, *offshore* de Angola (MUNIZ; BOSENCE, 2015; SABATO CERALDI; GREEN, 2017; SALLER et al., 2016).

Um modelo abiótico de precipitação química provavelmente predominou nesses depósitos, descartando a hipótese de uma origem microbial (ocorrência extremamente rara de texturas microbiais ou evidências biológicas), o que favoreceu a precipitação desses carbonatos em um ambiente lacustre evaporativo e hiperalkalino. Isso se justifica pela forte presença de argilas ricas em magnésio (estevensita, kerolita), que se formam apenas em condições de pH elevado (>10), característica estas de lagos rasos, extensos e localizados em terrenos ígneos básicos com altas taxas de evaporação (WRIGHT; BARNETT, 2015, 2020). Os autores não observaram minerais de sulfato como gipsita e anidrita, que poderiam indicar uma influência marinha, assim como a ausência de fósseis marinhos.

Posteriormente, Tosca e Wright (2018) nessa mesma linha de pesquisa, estudaram as condições geoquímicas necessárias para cristalização de argilominerais magnesianos, um importante constituinte das rochas da Fm. Barra Velha. O trabalho estudou o impacto das argilas magnesianas (preservação e dissolução durante a diagêneses) na qualidade dos reservatórios e as propriedades de permoporosidade.

Herlinger; Zambonato; De Ros (2017) apresentam um estudo petrográfico e petrofísico com o objetivo de caracterizar os principais controles na origem e evolução das fácies e as propriedades de porosidade dos carbonatos do Grupo Lagoa Feia, Bacia de Campos. Os autores expõem os principais produtos digenéticos identificados nesses carbonatos e propõem uma evolução diagenética para as fácies caracterizadas. As argilas magnesianas foram substituídas na diagênese precoce por esferulitos e posteriormente, permitiram a precipitação de calcita fascicular. Adicionalmente apresentaram evidências de fácies singenéticas de crostas de calcita e estevensita, as quais foram quimicamente

controladas pela evolução dinâmica das condições ambientais lacustres, reafirmando um modelo abiótico para esta unidade.

Sabato Ceraldi e Green (2017) ao analisarem linhas sísmicas regionais da Bacia de Campos e Kwanza, postularam que durante a transição entre os depósitos da fase rifte e *sag*, houve um incremento dos processos de subsidência tectônica, transformando uma bacia ao nível do nível do mar em uma bacia abaixo do nível do mar. Essa transição teria gerado um lago inicialmente mais profundo e estagnado. Logo, como o incremento da subsidência o lago se tornou mais extenso e conectado, as condições de aridez prevaleceram, e o ambiente teria se tornado mais estressante resultou num lago hipersalino e alcalino com crescimento microbiano. Seguindo esse modelo, Farias et al. (2019) interpretam os carbonatos da Fm. Barra Velha como carbonatos na fase inicial/transicional de uma bacia fechada, abaixo do nível do mar, cuja infiltração da água do mar teria produzido sulfatos e cloretos nos lagos da seção *sag* e seria a responsável de uma precipitação química para as fácies carbonáticas.

Por outro lado, Arienti et al. (2018) e Souza et al. (2018), apresentaram um estudo petrográfico no qual os autores interpretam diversas fácies carbonáticas da Fm. Barra Velha como depósitos relacionados a travertinos subaéreos e tufas. As fácies apresentam um bandejamento fenestral, truncamentos, presença de estruturas do tipo *raft* e cimento tipo menisco. Os referidos autores integram dados geoquímicos e sugerem um ambiente hidrotermal e evaporativo de baixa temperatura para algumas dessas fácies, mas não descartam processos microbiais nas fácies laminadas. O modelo posteriormente é refutado por Wright (2022), principalmente pelo fato dos depósitos descritos não mostrarem a gama de texturas e geometrias típicas a travertinos e tufas subaéreas, quando comparada com depósitos modernos em diversos locais ao redor do mundo.

Como já mencionado no item da Fm. Itapema, um modelo conceitual foi proposto para representar a hidrologia lacustre durante a deposição de sedimentos do Pré-sal, baseado num balanço de massas (PIETZSCH et al., 2018). Os dados apontam para uma mudança no fluxo de água com o tempo, desde a fase rifte até o pós-rifte. Isto suscita que a Fm. Barra Velha foi ficando cada vez mais restrita a um lago com águas progressivamente mais alcalinas em condições de maior evaporação. Os dados isotópicos de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), apresentados nesse trabalho, são muito radiogênicos em comparação com os basaltos continentais, sugerindo que as fontes vulcânicas provavelmente não eram a única fonte para o lago, o que também seria uma evidência de que ele teria evoluído completamente desconectado dos oceanos. Assim, o lago seria controlado pelas áreas de captação e recarga de subsuperfície. Os autores propõem que as rochas félsicas do embasamento Precambriano e/ou material aluvial

derivado dele poderiam ter contribuído na composição das águas subterrâneas com maior tempo de residência.

Trabalhos desenvolvidos no Fm. Macabu na Bacia de Campos, Lima e De Ros (2019) e Lima et al. (2020) destacam as principais características primárias, diagenéticas e hidrotermais da seção pré-sal, a partir de um estudo petrográfico, isotópico, inclusões fluidas e composição elementar. Os referidos autores sugerem que os depósitos de argilas magnesianas constituíram o substrato sobre o qual os cristais de calcita fascicular (*shrubs*) e esferulitos foram quimicamente precipitados, controlado pelos padrões de circulação e estratificação da água do lago. Os autores fornecem evidências claras de intensa alteração hidrotermal pós-deposicional sob condições de subsidência profunda, possivelmente relacionada a atividade magmática do final do Cretáceo ou Paleogeno, que controlaram a criação, redistribuição e destruição da porosidade nos intervalos reservatórios nesta seção. No entanto, os referidos autores chamam a atenção que invocar uma fonte félsica, como o embasamento granítico-gnáissico, não forneceria uma fonte suficiente de Mg e Ca na Fm. Barra Velha e seus equivalentes durante a fase *sag*.

Entretanto, Wright (2022) revisitou o conhecimento atual sobre a gigantesca fábrica de carbonato lacustre do Atlântico Sul Central, que corresponde aos depósitos *sag* da Fm. Barra Velha (Bacia de Santos), Macabu (Bacia de Campos) e propõe que esses carbonatos refletem a influência direta do CO₂ liberado do manto, embasamento e fluidos hidrotermais ricos em bicarbonato, resultando em uma vasta fábrica de carbonato quimiogênico. O autor atribui que a fonte do carbonato foi provavelmente a partir de alteração metassomática de rochas máficas, e aponta para os derrames basálticos relacionados à abertura do Oceano Atlântico.

2.5.2 Origem microbiana

Depois de vários trabalhos listados que apontam para a ausência de influência biótica nos depósitos lacustres do Pré-sal, Gomes et al, (2020) retomam o tema para discussão, especificamente no intervalo comumente descrito como o “Marco Lula”. Os autores observaram em 8 poços, que a parte superior da Fm. Barra Velha, contém texturas microbianas.

Desde as primeiras publicações sobre as seções do Pré-sal das bacias de Santos e Campos, os carbonatos descritos tiveram uma origem associada a processos microbianos

(MUNIZ, 2012; TERRA et al., 2010; WRIGHT, 2012). Os microbialitos (estromatólitos, dendrolitos, oncoides e *mudstones* microbianos) ocorrem no topo da Fm. Barra Velha na Bacia de Santos, normalmente associados apenas nos 20 a 30 m abaixo do contato com os evaporitos da Fm. Ariri (WRIGHT; BARNETT, 2020). Esta característica é definida a partir de um padrão característico no perfil de raios gama, conhecido como o “Marco Lula” (*Lula’s Fingers*)(WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018). No campo de Lula esse pacote tem uma espessura entre 20 a 28,5 m (média de 23,5 m), apresenta nove ciclos definidos a partir do perfil elétrico, que compreendem um ou mais ciclotemas com poucos indícios de profundidade da lâmina de água (WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018; WRIGHT, 2022). A estreita associação estratigráfica desse intervalo sugere que as profundidades do lago foram de fato rasas, com ocorrência de algumas texturas microbiais. Outra evidência vem de estudos isotópicos de carbono e oxigênio desenvolvida para lagos modernos da África oriental (TALBOT, 1990), que indicam que os carbonatos da Fm. Barra Velha foram depositados em lagos pouco profundos e como discutido posteriormente, fortemente afetados pela evaporação (PIETZSCH et al., 2018, 2020; SABATO CERARDI; GREEN, 2017; WRIGHT; BARNETT, 2017).

O Marco Lula também foi descrito em outros trabalhos da Bacia de Santos, suas fácies são muito semelhantes, pelo que também foram interpretadas como fácies de água rasa, possivelmente associa-se uma atividade microbial (*mudstone* microbiais) (ARTAGÃO, 2018; PIETZSCH et al., 2020). Muniz e Bosence (2015) a partir de dados de poço da Fm. Macabu, no sul da Bacia de Campos, registra fácies de “microbialitos” nos intervalos imediatamente abaixo do sal Ariri. Estes estudos levantam a possibilidade de que os microbialitos possam ser localmente mais significativos, tanto na Bacia de Santos como na de Campos. É importante salientar que, em quase todos os dados de domínio públicos sobre a Fm. Barra Velha e seus equivalentes na Bacia de Campos vêm de poços posicionados no que são agora altos estruturais. Isto pode sugerir que este conjunto de dados estão associados a configurações de águas rasas, como mostram as correlações publicadas na literatura (ARTAGÃO, 2018; GOMES et al., 2020a; LIMA, 2020; SARTORATO, 2018).

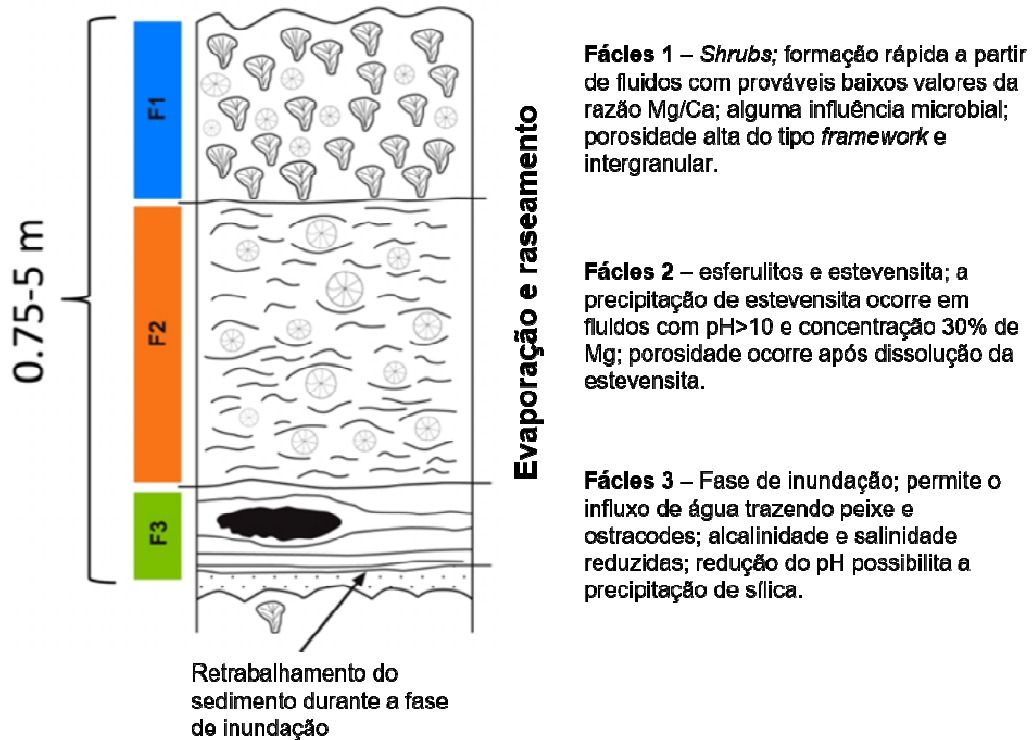
2.5.3 Classificação das rochas da Fm. Barra Velha

Apesar da grande aceitação das condições não marinhas, alcalinas e lacustres destas fácies carbonáticas, novas propostas que apontam para uma classificação mais robusta para estes carbonatos apresentam diversas dificuldades. Já o postulado de carbonatos lacustre desempenha um papel importante na hora de classificar esses depósitos, devido ao controle que impõe fatores como: *input* sedimentar, variações climáticas, tectônica, fatores hidrológicos, variação de temperatura, química da água e geologia da área de captação (WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018).

Wright e Barnett (2015) afirmam que os carbonatos da Fm. Barra Velha são bastante uniformes em sua composição, abrangendo três principais componentes e materiais detríticos derivados destes: esferulitos, lâminas fibrosas de calcita coalescida em escala milimétrica com estrutura laminar planas ou ligeiramente onduladas e agregados de calcita tipo *shrub* de tamanho milimétrico a centimétrico compostos de calcita fibrosa radial. Os esferulitos compõem pacotes de vários metros de espessura, e em alguns intervalos, ocorrem associados a uma matriz de argilominerais magnesianos, ou flutuando na porosidade.

Os referidos autores identificaram ciclos compostos (espessura entre 0,75 – 5 m) por três fácies bem marcados (Figura 5). Fácies 1 (*shrubs in situ*), fácies 2 (esferulitos formados em uma matriz de argila magnesiana) e fácies 3 (carbonatos detríticos laminados). Os ciclos provavelmente representariam ciclos de inundação e evaporação, cada ciclo com início na Fácies 3, até a Fácies 1. Inicialmente um influxo de água, aprofundamento do lago, consequente diminuição de alcalinidade e salinidade que permitiu a proliferação de ostracodes e peixes (vertebrados). As unidades suprajacentes de esferulitos foram depositadas pela primeira vez como géis de silicato de magnésio (WRIGHT; TOSCA, 2016), exigindo uma mudança para água altamente alcalinas. Os esferulitos cresceram neste gel e, em muitos casos, nuclearam-se estruturas de *shrubs* de cristais calcíticos a partir do crescimento assimétrico de esferulitos nas águas do lago, quando as taxas de precipitação de argila magnesiana cessaram num ambiente raso. No entanto, esses carbonatos passaram por uma história paragenética e diagenética muito complexa e apresentam grandes desafios nas classificações até hoje adotadas.

Figura 5 – Ciclotema esquemático para a Fm. Barra Velha



Fonte WRIGHT e BARNETT , 2015. Adaptado pela autora, 2022.

Outros componentes importantes, que ocorrem de forma abundante na Fm. Barra Velha e em suas seções correlatas nas demais bacias marginais brasileiras, são as argilas magnesianas (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; MOREIRA et al., 2007; TOSCA; WRIGHT, 2018; WRIGHT; BARNETT, 2015). Como discutido por Wright e Barnett (2020), os esferulitos cresceram dentro de uma matriz rica em sílica e magnésio (géis hidratados), que posteriormente se dissolveu, produzindo uma porosidade intergranular primária (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019). Como consequência, um tipo diferente de textura foi criado após a dissolução congruente dos silicatos magnesianos, aparentemente poderia ser descrito como uma rocha com grãos, porosa ou incluso um *boundstone* (sem uma origem orgânica ou *trapping/binding*). Assim, alguns termos existentes para a classificação das rochas da Fm. Barra Velha são ineficientes e podem levar a falsas interpretações. Para resolver alguns destes problemas terminológicos, Wright e Barnett (2020) propuseram uma classificação simples que leva em consideração a porosidade.

Gomes et al. (2020) propõem um novo esquema de classificação de fácies, com base na abundância relativa de três componentes finais: lama (micrita e minerais argilosos), esferulitos de calcita e *shrubs*-calcita fascicular. Um conjunto de diagramas triangulares

resume a classificação proposta, englobando uma gama de combinações dos três componentes principais, separadas em litofácies *in situ* e retrabalhadas. Os autores também observaram uma tendência comumente identificada de aumento de *shrubs* (FARIAS et al., 2019; LIMA; DE ROS, 2019; WRIGHT; BARNETT, 2015) e de esferulitos. Embora focado nas principais características texturais e mineralógicas das rochas nas fases hoje preservadas, a classificação proposta leva em consideração a contribuição relativa dos componentes deposicionais e diagenéticos precoces, composição química da rocha e o grau de dissolução. A aplicação desta proposta de classificação da Fm. Barra Velha tem por objetivo oferecer uma visão das condições de deposição, ao mesmo tempo associar à qualidade do reservatório. Os autores incorporaram três modelos possíveis de variação de fácies para interpretar a origem do ciclo elementar dentro da Fm. Barra Velha, em um contexto de variação do clima, do nível do lago e da química da água:

- a) o primeiro modelo considera uma tendência úmida a árida, apontando para um modelo evaporativo com variação do nível do lago, adaptado do modelo proposto por Wright e Barnett (2015). Durante o clima úmido, a concentração de minerais siliciclástico associado à elevação do nível lago e como consequência ocorre uma queda do pH, levando à deposição de *mudstone*. Durante a fase de clima árido, a diminuição de detritos fluviais, associado ao aumento da evaporação e à queda do nível do lago e resulta numa elevação do pH, levando à precipitação de argila magnesianas com esferulitos em um lago mais alcalino. Finalmente, as fácies dominadas por *shrubs* marcam a parte superior do ciclo. Contudo, Gomes et al. (2020) observaram uma característica chave nos topos desses ciclotemas, que são superfícies irregulares produto de exposição subaérea;
- b) o segundo modelo considera um lago raso durante um clima semi-árido a árido, modificando o modelo “playa lake” proposto por Farias et al. (2019). O padrão de empilhamento de fácies ocorreu em três estágios: fase de inundação representada por laminitos; estágio de concentração salina representado por arborescências calcíticas e finalmente, o estágio de ressecamento representado pela deposição de argilitos com calcita esferulítica. O modelo dois sugere que durante períodos menos evaporativos, com baixa taxa de entrada de detritos eólicos, a entrada de água doce teria diluído o lago, diminuindo a alcalinidade. Essas condições favoreceram a A formação de *shrubs* durante o período de elevação do

nível do lago. Seguidamente, pode-se esperar um aumento de material eólico durante os períodos áridos, quando as condições de evaporação aumentam, também aumenta o pH da água do lago e por último são precipitadas as argilas magnesianas com crescimento de esferulitos por crescimento deslocante *in situ* em condições de extrema aridez. Entretanto, este mecanismo não explica o fato amplamente discutido que os shrubs nuclearam-se de esferulitos, como reportado por outros autores (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; WRIGHT; BARNETT, 2015);

- c) e por último, um modelo de nível do lago constante, onde as mudanças observadas nos componentes principais foram o resultado de mudanças na entrada de detritos eólicos/fluviais, pH e estratificação do corpo de água, induzidas pelas variações climáticas. Admitindo o modelo sugerido por Mercedes-martín et al. (2019), onde os autores chamam a atenção que as modificações na abundância dos componentes da Fm. Barra Velha são devidas a variações temporais na química da água do lago independente das variações de profundidade. Neste caso as mudanças de fácies seriam produto de condições menos alcalinas a mais alcalinas a partir de pH (>10) e concentração de SiO₂ (>250 ppm). No entanto, esse modelo não explica os dados isotópicos publicados Barnett *et al.* (2018) nas fácies principais.

É claro que a gênese das fácies presentes na Fm. Barra Velha não existe uma concordância universal, seja em relação à gênese de seus componentes, seja em relação ao ambiente inicial de precipitação, assim como as implicações hidrológicas nos ciclotemas caracterizados por diversos autores. Em termos mais amplos, dois modelos um tanto contraditórios podem ser chamados: (i) um modelo de lago profundo, baseado principalmente em sismofácies (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015); (ii) e um modelo de lago raso baseado em análises de litofácies, evidências geoquímicas (isótopos estáveis de C e O) e correlação estratigráfica, já discutido ao longo deste item. A tarefa de decidir qual funciona melhor, é de fato um desafio, um único modelo não consegue responder todas as perguntas para uma área de grande extensão, e é condicionado pela falta de modelos análogos modernos (ou antigos), incluído análogos sísmicos para possíveis acumulações de carbonatos lacustres tipo *build-up* no registro geológico.

3 ESTRATIGRAFIA QUÍMICA

Estratigrafia química ou quimioestratigrafia pode ser definida como o uso de assinaturas geoquímicas das rochas para caracterização e correlação de estratos (RODRIGUES, 2005; WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008). Posteriormente, Ramkumar (2015) apresentou uma revisão dos conceitos básicos envolvidos na estratigrafia química dos depósitos sedimentares e propôs a padronização de terminologias voltadas para a aplicação desta ferramenta como um método estratigráfico formal, seguindo as definições da Comissão Internacional de Estratigrafia (ICS). Assim, o autor define a quimioestratigrafia como:

o estudo de variabilidade geoquímica temporal e espacial das rochas com o objetivo de estabelecer unidades de rochas mapeáveis, definidas em termos de uma composição geoquímica única, razões isotópicas e elementares e/ou razões elementares em óxidos ou a combinação de quaisquer ou todos estes elementos (RAMKUMAR, 2015).

Estudos quimioestratigráficos recorrentemente integram os dados de geoquímica inorgânica (isótopos estáveis de carbono e oxigênio, isótopos radiogênicos de Sr e composição elementar) e geoquímica orgânica (isótopos estáveis da matéria orgânica, teor de matéria orgânica, pirólise *Rock-Eval*, e biomarcadores), o que permite subdividir o registro sedimentar em unidades estratigráficas, baseados no princípio fundamental de estratigrafia química. Nesse sentido, uma unidade quimioestratigráfica é limitada por características químicas diagnósticas, que permitem uma correlação estratigráfica temporal e, em alguns casos, expressam mudanças climáticas e oceânicas globais. Portanto, nestas situações estes parâmetros podem ser utilizados como marcos estratigráficos precisos (WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008). O uso da estratigrafia química visa fornecer informações complementares valiosas, especialmente onde os dados bioestratigráficos estão ausentes ou são escassos, em áreas com taxas de sedimentação muito altas ou sequências condensadas, possibilitando assim correlações intra e interbaciais em maior escala (RODRIGUES, 2005; RODRIGUES et al., 2019).

3.1 Geoquímica Isotópica

A geoquímica inorgânica, incluindo a geoquímica isotópica (por exemplo, isótopos de carbono, oxigênio, estrôncio, entre outros) e a geoquímica elementar (por exemplo, elementos maiores, traço e terras raras), têm sido rotineiramente empregadas para estudar a evolução geológica de uma bacia, e podem refletir a fonte de sedimentos, o ambiente deposicional e também processos pós deposicionais.

A utilização dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos, isótopos de carbono na matéria orgânica e isótopos radiogênicos de estrôncio nos estudos quimioestratigráficos tem se mostrado útil na hora de estudar as mudanças químicas, físicas e biológicas da massa d'água oceânica no caso de sedimentos marinhos. Nesse caso, essas modificações estariam ligadas a eventos globais dos principais fenômenos paleoclimáticos, biológicos e tectônicos ao longo da história da Terra (JENKYNS, 2010; LENG; MARSHALL, 2004; LI; KU, 1997; RODRIGUES et al., 2019; TALBOT, 1990). Com o avanço das pesquisas, dados geoquímicos elementares e curvas isotópicas de alta resolução têm sido obtidas nas sucessões carbonáticas lacustres de diversas bacias, de forma a posicionar quais foram as fases de maior aridez ou de maior umidade, durante a deposição das sequências estudadas, bem como na determinação paleoambiental e geocronológica destas sequências (FÖLLMI, 2012; PIETZSCH et al., 2018, 2020; SUAREZ et al., 2013; TEDESCHI et al., 2017).

3.1.1 Isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica

O carbono possui os isótopos estáveis ^{12}C e ^{13}C , com abundâncias relativas no planeta de 98,3% e 1,07%, respectivamente. Nos sedimentos, os principais reservatórios de carbono são a matéria orgânica e as rochas carbonáticas, que diferem quanto ao fracionamento isotópico (HOEFS, 2009). As diferenças dos valores isotópicos entre os reservatórios de carbono nos sedimentos se devem aos diferentes processos durante o fracionamento. O fracionamento por efeito cinético ocorre durante a fotossíntese, quando a matéria orgânica sintetizada concentra principalmente o isótopo leve ^{12}C , fazendo com que o meio onde se encontra seja enriquecido ^{13}C (HAYES, 1993). Já no sistema inorgânico, o carbono sofre

fracionamento por troca isotópica durante a transformação de gás carbônico da atmosfera em bicarbonato dissolvido na água e durante a precipitação do bicarbonato em carbonato e são controlados pela composição isotópica da fonte primária do carbono e o CO₂ atmosférico ou carbono dissolvido no corpo de água. Dessa forma, os dois principais reservatórios de carbono do planeta apresentam composições isotópicas bem distintas (HOEFS, 2009; WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008).

O registro dos isótopos do carbono da matéria orgânica representa um sinal $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ derivado do material continental, da produtividade primária por organismos aquáticos (fitoplâncton), biomassa microbiana e diagênese, resultando em valores isotópicos variáveis (EMERSON; HEDGES, 2008; HOEFS, 2009; TYSON, 1995).

Durante a fotossíntese ocorre a apreensão preferencial de carbono ^{12}C , ficando o meio onde se processa a fotossíntese enriquecido de ^{13}C . Na natureza existem três ciclos fotossintéticos que discriminam os isótopos de carbono diferentemente: as plantas C3 (ciclo fotossintético de Calvin-Benson) têm composição isotópica na faixa -34 a -24‰, as plantas C4 (ciclo fotossintético de Hatch – Slack) na faixa de -16 a -9‰ e as plantas MAC (metabolismo Ácido Crassuláceo) têm composição isotópica intermediária, ou seja entre -29 e -9‰ (HAYES, 1993).

A composição isotópica do carbono da matéria orgânica solúvel ($\delta^{13}\text{C}_{\text{betume}}$) depende principalmente da fonte do carbono, com os valores isotópicos controlados pela composição isotópica da fonte primária do carbono, seja ela o CO₂ atmosférico ou o CO₂ dissolvido no corpo de água. Flutuações na pressão parcial do CO₂ dissolvido na água, devido a mudanças na temperatura da água, disponibilidade de nutrientes, salinidade e atividade fotossintética, podem afetar fortemente a composição do $\delta^{13}\text{C}$ fitoplâncton e das cianobactérias que vivem nesse ambiente (SCHIDLOWSKI; GORZAWSKI; DOR, 1992; STILLER; ROUNICK; SHASHA, 1985).

A transformação da matéria orgânica durante seu trânsito na coluna de água parece não sofrer alterações significativas no ^{13}C . Porém, a contribuição do material retrabalhado torna o carbono orgânico em sedimentos recém depositados isotopicamente mais leve (entre 1 e 2‰) do que sua fonte biológica (GALIMOV, 2006). Assim como a degradação preferencial dos componentes da matéria orgânica é controlada pela baixa preservação e oxidação no ambiente deposicional (EMERSON; HEDGES, 2008). Durante a oxidação da matéria orgânica, ^{12}C é transferido de volta para a água onde pode ser liberado novamente para a atmosfera durante a desgasificação. Entretanto, em ambientes continentais, as plantas C3

dominam a produção de nova matéria orgânica a partir da fotossíntese e a fixação de CO₂ atmosférico. Por tanto, também podem ser importantes contribuintes do fracionamento isotópico da matéria orgânica transportada e preservada nos sedimentos de uma bacia sedimentar (RODRIGUES et al., 2019).

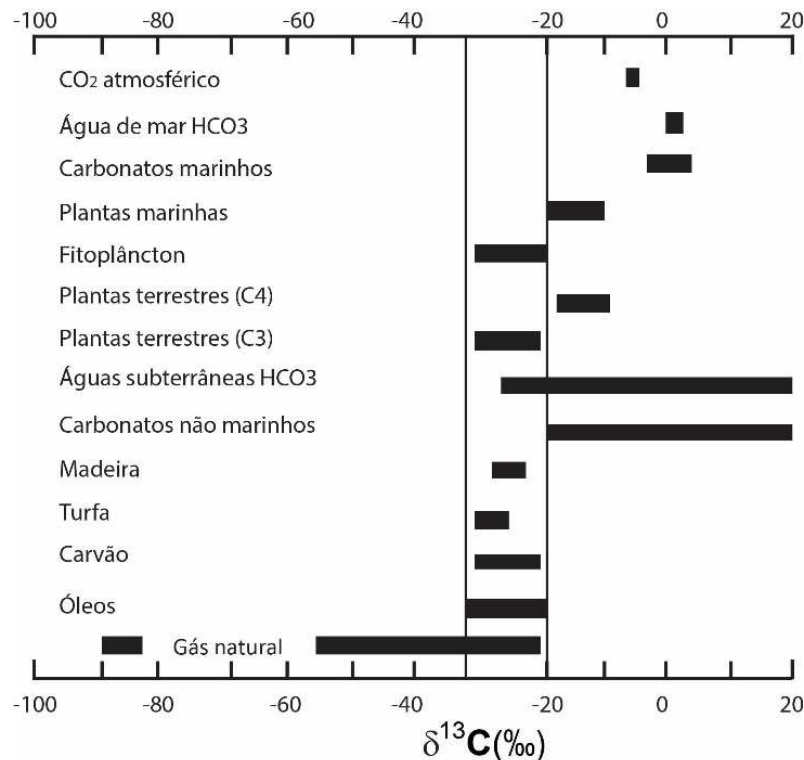
Durante a diagêneses precoce, acredita-se que dois processos principais são os responsáveis por alterar a composição isotópica da matéria orgânica: a) preservação selecionada de lipídios (¹³C depletados) em relação aos carboidratos e proteínas mais facilmente degradáveis. Ou seja, a matéria orgânica de origem continental é constituída essencialmente de celulosa e lignina, sendo mais resistente a degradação. Já a matéria orgânica derivada do fitoplâncton e do zooplâncton, sendo constituída predominantemente de lipídios e proteínas, degrada facilmente; e b) fracionamento isotópico devido ao metabolismo de microrganismos. No meio aquático, a matéria orgânica serve de nutrientes para os organismos que ali vivem, seja na coluna d'água, na interface água-sedimento e no próprio sedimento. Destes, às bactérias constituem o principal grupo que atua na degradação da matéria orgânica, destacando-se nos ambientes anóxicos relacionados a sulfato redução bacteriana e a metanogênese (GALIMOV, 2006; RODRIGUES, 2005).

Em particular, o CO₂ liberado como subproduto da metanogênese é fortemente enriquecido em ¹³C em relação ao metano, enquanto que o HCO₃ tem valores mais negativos. Diversos estudos sobre ambientes metanogênicos em bacias sedimentares de todo o mundo desenvolveram um conjunto de indicadores geoquímicos e isotópicos (carbono e hidrogênio) em rochas ricas em matéria orgânica para distinguir o metano biogênico (CH₄) do termogênico no ambiente deposicional (COLOSIMO et al., 2016; VAZ DOS SANTOS NETO; HAYES; TAKAKI, 1998). O processo termogênico é caracterizado por baixo $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$ determinado por altas temperaturas, inversamente, o processo enzimático microbiano a baixa temperatura determina um enriquecimento de ¹²C no CO₂ residual.

Neste sentido, as diferenças nos valores $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica em sedimentos lacustres refletem a composição isotópica original de CO₂ utilizada na fotossíntese, por sua vez depende dos organismos fotossintetizadores, produtividade e preservação de matéria orgânica. Além do ciclo do metano à ação de bactérias metanogênicas e metanotróficas é comum existir nas partes mais profundas dos lagos (TISSOT e WELTE, 1984). Assim, os isótopos estáveis de carbono são usados para caracterizar a matéria orgânica nas rochas geradoras e reconstruir as mudanças no ambiente deposicional (RODRIGUES et al., 2019). Os valores típicos de isótopos de carbono de diferentes fontes são exibidos na

Figura 6 junto com as assinaturas da matéria orgânica e outros tipos de querogênio.

Figura 6 – Variações nas proporções de isótopos estáveis do carbono (VPDB)



Fonte: SCHIDLOWSKI; GORZAWSKI; DOR, 1992. Adaptado pela autora, 2022.

A fonte do carbono inorgânico disponível para o processo da fotossíntese poderia sofrer variações significativas devido a eventos globais ou locais de anoxia generalizada. Os principais eventos globais têm sido amplamente estudados como responsáveis pelas profundas transformações no ciclo do carbono e, portanto, são responsáveis por perturbações isotópicas significativas no tempo geológico (JENKYNS, 2010). Estas perturbações estariam ligadas ao rápido aquecimento global, provavelmente causado pela liberação de dióxido de carbono na atmosfera devido ao incremento da taxa de espalhamento do fundo oceânico, vulcanismo em grande escala, ou impacto de meteoritos que induziram a condições climáticas extremas. Nestes períodos, os oceanos passaram por profundas mudanças físico-químicas e biológicas (redução do nível de oxigenação, aumento da produtividade primária, grandes extinções, etc), conforme evidenciados por dados geoquímicos, isotópicos e micropaleontológicos no registro rochoso. Esses eventos favoreceram os depósitos ricos em matéria orgânica, e são chamados Eventos Anóxicos Oceânicos (OAEs) (JONES; JENKYNS, 2001; WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008).

3.1.2 Isótopos de Carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) em carbonatos

O uso de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos tornou-se uma ferramenta geoquímica padrão na quimioestratigrafia e paleoceanografia, devido, em parte, à abundância de carbonatos no registro litológico, bem como a facilidade com que as análises podem ser conduzidas (SWART, 2015). Estes dados são utilizados para correlações estratigráficas globais, baseadas no registro isotópico em rocha total, foraminíferos e outros carbonatos biogênicos, visando determinar as mudanças de clima, química da água dos lagos e como traçadores para entender os processos geológicos e estudos paleoambientais (WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008).

Os valores primários $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ em carbonatos marinhos são uma função da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido (DIC) na superfície da água, uma vez que um pequeno fracionamento está associado à precipitação de carbonatos. Com o aumento da produtividade, o ^{12}C é removido da água pelo fitoplâncton e, simultaneamente, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos formado na água tende a ficar cada vez mais positivo. Portanto, a composição do isótopo de carbono precipitado *in situ* é uma medida da produtividade orgânica da bacia, da estratificação da lâmina da água, do tipo de degradação bacteriana, da geologia da área fonte, do tipo de vegetação, da água de captação da bacia (rica em ^{12}C) e da troca de CO_2 na interface água-atmosfera (DELLA PORTA, 2015; GALIMOV, 2006; HOLLANDER; MCKENZIE, 1991). Embora o $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ também seja utilizado como indicador do ciclo global do carbono, da evolução da água do mar (AL-MOJEL et al., 2018; SCOTT, 2016; ZHANG; ZHANG; SHA, 2016) e até da salinidade da água, as grandes mudanças dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ são interpretadas como indicador chave da produtividade (HOEFS, 2009; HOFFMAN; KAUFMAN; HALVERSON, 1998; LEHMANN et al., 2002).

O oxigênio apresenta três isótopos estáveis - ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O - com abundâncias na natureza de 99,757%, 0,028% e 0,205%, respectivamente. O oxigênio sofre fracionamento por troca isotópica durante as fases do ciclo hidrológico. Em condições de equilíbrio termodinâmico, por conta das diferenças entre os níveis de energias vibracionais, o isótopo pesado (^{18}O) se enriquece na fase sólida, de modo que quanto menor a temperatura, maior o fracionamento $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Já uma reação em desequilíbrio termodinâmico, como a evaporação, leva à concentração do isótopo leve (^{16}O) no vapor d'água, devido à molécula de H_2^{16}O possuir menor pressão vapor, enriquecendo o meio aquoso em ^{18}O . Portanto, a composição

isotópica do carbonato depende da temperatura e da composição isotópica do fluido de precipitação (WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008).

A evaporação é um parâmetro físico que provoca o aumento da salinidade, quando a taxa de evaporação é superior à entrada de água no sistema aquático (balanço negativo), aumentando a concentração de ^{18}O no meio aquático. Portanto, os carbonatos precipitados estão dentro de um estado de equilíbrio com a água desse sistema, e sua composição isotópica reflete em parte a composição isotópica da água da bacia, sendo os isótopos de oxigênio importantes indicadores paleoambientais.

Em sistemas lacustres a temperatura é o fator mais importante no fracionamento do oxigênio. A variação da composição isotópica do oxigênio nas águas do lago reflete, preferencialmente, variações no balanço hídrico da bacia e respondem a interações complexas entre numerosos parâmetros como aridez, relevo, drenagem e padrões atmosféricos. (SWART, 2015). Estudos paleoclimáticos em sequências lacustres utilizam, com frequência, mudanças nas composições isotópicas de oxigênio dos carbonatos lacustres. Nesse sentido, as análises estatísticas das curvas isotópicas permitem discriminar entre carbonatos precipitados em bacias hidrologicamente abertas e fechadas. Por exemplo, uma covariância no conjunto de dados isotópicos de carbono e oxigênio permite caracterizar o tipo de lago em função da morfologia, clima e o ambiente geográfico que descrevem a história do corpo hídrico (TALBOT, 1990).

Os carbonatos formados em diferentes ambientes deposicionais podem registrar condições climáticas sazonais ou temporais. Os sinais isotópicos primários em carbonatos podem ser modificados pelos efeitos de alteração diagenética pós-deposicional, afetando os componentes individuais da rocha diferencialmente e, portanto, diversos resultados geoquímicos podem ser obtidos pela análise da rocha em diferentes escalas. Processos como cimentação e dissolução podem ocorrer afetando a composição química dos próprios grãos ou diferentes componentes, podendo dissolver e reprecipitar dentro de diversos ambientes diagenéticos, os quais podem começar imediatamente após a formação do mesmo, além dos subsequentes mudanças durante o soterramento (OEHLERT; SWART, 2014; VINOGRADOV, 2009).

Em geral, a composição isotópica de carbono em carbonatos é menos propensa a mudanças diagenéticas que a composição isotópica de oxigênio, a qual é facilmente afetada por fases aquosas. Uma diminuição nos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ geralmente resulta da troca isotérmica com fluídos meteóricos ou hidrotermais (HOOD et al., 2018). Durante a diagênese, a calcita primária pode ser alterada pelo cimento precipitado no ambiente pós-deposicional no

fundo do mar o durante o soterramento, resultando em valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ (HUBER et al., 2011; SWART, 2015). A interpretação das curvas isotópicas requer uma compreensão abrangente dos processos deposicionais e diagenéticos, tanto em sistemas lacustres como marinhos (HOOD et al., 2018).

As primeiras publicações na Bacia de Santos que estudaram o intervalo do Pré-Sal permaneceram relativamente dispersas e não foram amplamente associados à fácies e mineralogia num contexto estratigráfico regional (BARNETT et al., 2018; SABATO CERALDI; GREEN, 2017). Outros dados geoquímicos que foram publicados na Bacia de Campos correspondem aos intervalos cronocorrelatos da Fm. Macabu (LIMA et al., 2020; SABATO CERALDI; GREEN, 2017; TEDESCHI et al., 2017), assim como no Pré-sal da Bacia de Kwanza em Angola (SALLER et al., 2016).

Com base em mais de 140 amostras de carbonato de rocha total coletadas num poço da Bacia de Santos, Pietzsch et al. (2020) publicaram uma curva isotópica do carbono e oxigênio da fase *sag*, que compreende a parte superior da Fm. Barra Velha. Em outro estudo de menor escala, Farias et al. (2019) apresentaram os dados de isótopos de carbono e oxigênio em um contexto estratigráfico dentro de um limite de 50 m para o Campo de Sapinhoá, também na Bacia de Santos. Um ponto adicional a considerar, entretanto, é o fato de que as tendências observadas se baseiam em uma síntese de conjuntos de dados produzidos em diferentes áreas geográficas.

3.2 Geoquímica de elementos maiores e elementos traço em rocha total

As análises de química elementar em alta resolução se tornou uma ferramenta importante que permite a caracterização de depósitos sedimentares e auxiliam na reconstrução paleoambiental e correlações estratigráficas (CAETANO-FILHO et al., 2017; GOMES et al., 2020b; RODRIGUES, 2005). Nos últimos anos, uma grande quantidade de instrumentos analíticos tem sido utilizada para gerar dados geoquímicos à medida que a precisão e eficiência da tecnologia têm melhorado. Muitos estudos quimioestratigráficos dependem de ferramentas de espectrometria e espectroscopia convencionais, por exemplo: espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX).

O princípio básico desta ferramenta é baseado nas variações elementares nos diferentes ambientes deposicionais; em outras palavras, o tipo e concentração dos elementos que estão relacionados a um ambiente deposicional (AL-MUSAWI; KACZMAREK, 2020; RATCLIFFE et al., 2010; TURNER; TRÉANTON; SLATT, 2016). Sabe-se que a composição geoquímica elementar de rochas sedimentares é o produto da mistura, em proporções variáveis, de componentes derivados de três fontes distintas: detrítica, biogênica e hidrogena. São consequência de diversos processos geológicos, como por exemplo: intemperismo, transporte, precipitação de minerais de origem autigênica ou bioquímica que podem revelar as condições do ambiente deposicional (por exemplo, paleoprodutividade, paleoclima, paleoprodutividade da lâmina de água, condições redutoras e paleosalinidade) e processos pós-deposicionais (e.g. diagênese, metamorfismo e hidrotermalismo) (TURNER; TRÉANTON; SLATT, 2016).

A composição em elementos maiores de sedimentos, depositados numa bacia sedimentar, pode ser vista como o resultado das misturas em proporções variáveis de três componentes geoquímicos principais: Al_2O_3 (dominado exclusivamente pelos aluminossilicatos), SiO_2 (presente em aluminossilicatos e/ou sob forma de quartzo detrítico ou sílica biogênica) e CaO (dominada pela precipitação de carbonatos). Dessa forma, diferentes conjuntos de elementos fornecem diversas indicações ambientais, por exemplo, num contexto lacustre os elementos maiores podem ser separados de acordo com sua origem: alogênica, endogênica ou autigênica (VERRECCHIA, 2008).

Os minerais alogênicos são provenientes de fora do lago, de natureza detrítica, resultantes de processos de erosão a que estão sujeitos os terrenos que bordejam a bacia sedimentar e que são transportados, geralmente, através de drenagens e/ou transporte eólico. Consistem, predominantemente, de materiais terrígenos e espécies dissolvidas (e.g. Na^+ , Ca^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- e HCO_3^-), sendo os minerais mais representativos são: quartzo, caulinita, carbonatos e sulfatos. Os elementos como Ti e Zr. são usados como indicadores de intemperismo, porquanto são encontrados em minerais derivados de ambientes continentais (TRIBOVILLARD et al., 2006). Proporções elevadas de Ti sugerem períodos áridos e intenso intemperismo físico, sendo este transportado na fração tamanho silte, como rutilo e titanita (NATALICCHIO et al., 2019). O Zr está presente principalmente no zircônio, mineral muito resistente ao intemperismo químico. A umidade aumenta o intemperismo químico e os minerais de Ti e Zr são estáveis, com baixa mobilidade. O Al, e K estão relacionados principalmente a minerais argilosos transportados para a bacia e são encontrados na forma de illita, esmectita, caulinita e clinocloro. Fornecem informações sobre a área de proveniência

(TURNER; TRÉANTON; SLATT, 2016), onde o intemperismo intenso está associado com climas quente e úmido, enquanto que o intemperismo leve está associado a clima frio e árido (NESBITT et al., 1996).

O grupo de minerais endogênicos estão relacionados com os processos biogeoquímicos que ocorrem no corpo aquoso e são precipitados ou floculados diretamente da água e se depositam no fundo do lago. São constituídos por matéria orgânica de origem continental e/ou marinha, assim como de restos esqueléticos, por exemplo: carbonato de cálcio, sílica, opalina ou fosfato. Outros minerais são: calcita, caulinita, feldspato, micas, etc. (DELGADO; BATEZELLI; LADEIRA, 2021)

Os minerais autigênicos (endogênicos) estão compostos por fases minerais precipitadas diretamente na coluna de água ou abaixo do interface sedimento-água (e.g. óxidos e hidróxidos, sulfetos e carbonatos). São formados dentro do lago e as fases minerais mais comuns são calcita, dolomita, opala, silicatos de magnésio, silicatos de sódio, fluoretos, brometos, trona, gipsita, halita. Os principais elementos associados ao acúmulo de carbonato são os seguintes: Mg^{+2} , Sr^{+2} e Ba^{+2} e podem substituir Ca^{+2} na rede cristalina da calcita. Minerais autigênicos também se formam durante a diagênese e tendem a aumentar as concentrações de Fe e Mn nos carbonatos pela ação de diagênese meteórica ou por soterramento (NATALICCHIO et al., 2019; TRIBOVILLARD et al., 2006; ZHAO et al., 2021). A formação e argilominerais magnesiano, como sepiolita, estevensita, kerolita, esmectita e talco, se dá comumente por precipitação direta a partir da solução, deste modo registrando a química da água a partir da qual se precipitaram e sua variação ao longo do tempo e são muito sensíveis a alterações diagenéticas, tais como aumento da alcalinidade e salinidade e razão Mg/Si (TOSCA; WRIGHT, 2018)

Em bacias lacustres a natureza dos sedimentos e a química da água do lago são extremamente variáveis em sua composição devido a diversidade da litologia da bacia hidrográfica, o equilíbrio climático e o tempo de residência da água na bacia lacustre (VERRECCHIA, 2008). Portanto, a química da água do lago é determinada principalmente pela geologia da bacia hidrográfica, e devido a esta origem, os principais íons nas águas lacustres são: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^- e CO_3^{2-} . Embora fatores como temperatura e pressão possam afetar a mineralogia de precipitados carbonáticos, a fase mineral é fortemente dependente, tanto da concentração total quanto da concentração relativa dos principais cátions na água.

A salinidade em corpos aquosos continentais é uma característica química essencial das massas d'água e rotineiramente relatada para sistemas modernos (CHAGAS et al., 2016).

Por exemplo, a química e mineralogia de lagos salinos (ou hipersalinos) estão determinados inicialmente pelo influxo de água doce, que incluem escoamento, chuva e águas subterrâneas, e evolui com a razão entre evaporação e abastecimento de água através do tempo, ou seja, a química da água (salmouras) muda à medida que a concentração evaporativa progride (ou seja, com um balanço hídrico negativo) (BERNHART OWEN et al., 2019; BUATOIS et al., 2020; LOWENSTEIN et al., 2017). Esta mudança na química resulta em sequências mineralógicas específicas e uma ampla gama de salinidades, dependendo das condições climáticas e da composição das águas de afluência. Torna-se importante a determinação da variação das condições de paleosalinidade média e a longo prazo (SWART, 2015). Com isto em discussão e a fim de reconstruir a evolução hidrológica dos lagos da sucessão rifte e pós-rifte, associada com a deposição das coquinas e carbonatos das Formações Itapema e Barra Velha. Pietzsch *et al.* (2018), propuseram um modelo conceitual simplificado ilustrando um ambiente mais úmido com maior afluência de um sistema de drenagem na época da deposição da Fm. Itapema e condições mais áridas durante a Fm. Barra Velha.

3.3 Geoquímica Orgânica

A geoquímica orgânica desempenha um importante papel no estudo e avaliação do potencial petrolífero aplicado à exploração do petróleo, através das análises da matéria orgânica presente nos sedimentos. O petróleo é um produto da transformação termoquímica da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares, cuja composição química depende basicamente da composição química da matéria orgânica que lhe deu origem. Por sua vez, a composição química da matéria orgânica depende de diversos fatores, entre os quais estão a concentração, tipo e o grau de evolução térmica da matéria orgânica, além das condições químicas e físicas do meio onde se desenvolveram e foram preservados os organismos (RODRIGUES, 2004).

3.3.1 Carbono Orgânico Total

O teor de carbono orgânico é um indicador da concentração de matéria orgânica acumulada nos sedimentos ou rocha sedimentar. Esta quantidade, por sua vez, é produto do balanço de massas entre três fatores principais: (1) abundância da biomassa disponível para acumulação; (2) taxa de sedimentação; e (3) preservação da matéria orgânica (TISSOT e WELTE, 1984). Cada um destes fatores é afetado direta ou indiretamente por diversos fenômenos físico-químicos, climáticos e geológicos, tais como temperatura e salinidade da água, variações no espaço de acomodação e aporte sedimentar, padrão de circulação da coluna de água, períodos de aridez e umidade na bacia. Portanto, o teor de carbono orgânico de uma rocha sedimentar, quando integrado com outras informações geoquímicas e geológicas, pode auxiliar na reconstituição da evolução das características do ambiente deposicional e sua influência sobre a dinâmica dos fatores que controlaram a quantidade da matéria orgânica preservada no registro sedimentar.

A relação entre o teor total de carbono orgânico (COT) e o enxofre total (S) tem sido usada com eficiência para distinguir o ambiente deposicional (marinho e não marinhos) e, em termos de presença de oxigênio, caracterizar as condições paleo-redox do ambiente deposicional (condições óxicas, subóxicas e anóxicas). Sob condições normais de salinidade, os ambientes marinhos redutores geralmente possuem um excesso de íons de enxofre, liberado através da sulfato redução de matéria orgânica por bactérias anaeróbicas (presença de pirita) (LEVENTHAL, 1995). Em sedimentos ricos em matéria orgânica depositados em água doce, forma-se muito menos pirita diagenética do que em sedimentos marinhos análogos, devido às menores concentrações de sulfato dissolvido na água doce, em comparação com a água do mar (BERNER; RAISWEL, 1983).

3.3.1.1 Tipo e maturação da matéria orgânica

A pirólise *Rock-Eval* é um método quantitativo muito rápido utilizado para determinar o potencial de geração de hidrocarbonetos, caracterizar o tipo e o grau de maturação da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares (ESPITALIÉ et al., 1977 apud PETERS, 1986).

Esta técnica consiste em simular, em condições do laboratório, o processo natural de catagênese e metagênese da matéria orgânica até atingir a geração de hidrocarbonetos. Através de um aquecimento programado de temperatura de uma pequena quantidade de rocha, determina os hidrocarbonetos livres, ou sejam, aqueles que já foram gerados, mas ainda se encontram na rocha (pico S1) e aqueles que ainda poderão ser potencialmente gerados durante o processo de maturação da matéria orgânica (Pico S2), e o dióxido de carbono (CO₂) presente no querogênio (Pico S3).

A utilização dos dados da pirólise, picos S2 e S3, junto com os dados de carbono orgânico total, permitem calcular, respectivamente, os índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO) da matéria orgânica. Esses índices são matematicamente expressos como:

$$\text{IH (mg HC/g COT)} = (\text{S2/COT}) * 100 \quad (1)$$

$$\text{IO (mg CO}_2\text{/g COT)} = (\text{S3/COT}) * 100 \quad (2)$$

A matéria orgânica de origem continental (essencialmente restos de vegetais superiores) é transportada de fora para dentro da bacia de sedimentação e sua composição é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio. Excetuando-se grãos de esporos, polens, ceras e cutículas, sua composição é pobre em hidrogênio e rica em oxigênio, enquanto a matéria orgânica originada dentro da própria bacia de sedimentação é constituída por organismos aquáticos (bactérias, fitoplâncton e zooplâncton) ricos em hidrogênio (TISSOT E WALTE, 1984). Quando submetida a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, a biomassa pode ser alterada, empobrecendo a matéria orgânica em hidrogênio.

Os tipos de querogênio podem ser identificados a partir da integração entre o IH e de IO, quando colocados num diagrama tipo "*Van Krevelen*" (gráfico IO x IH). Considerando-se o caso de amostras termicamente pouco evoluídas, é possível diferenciar quatro tipos principais de querogênio (Espitalié et al. 1977 *apud* Peters, 1986):

- a) querogênio tipo I: matéria orgânica rica em hidrogênio e pobre em oxigênio; possuem valores mais altos de IH (>750 mg HC/g COT) e valores baixos de IO (<100 mg CO₂/g COT), excelente potencial para a geração de hidrocarbonetos principalmente líquidos;
- b) querogênio tipo II: matéria orgânica menos rica em hidrogênio que o tipo anterior; caracterizam-se geralmente por valores de IH entre 500- 600 mg

HC/g COT, mas ainda apropriado à formação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos;

- c) querogênio tipo III: matéria orgânica pobre em hidrogênio e mais rica em oxigênio, quando comparada com o tipo anterior, é caracterizada geralmente por valores de IH entre 250- 150 mg HC/g COT; sendo uma matéria orgânica mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos;
- d) querogênio tipo IV: agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio (IO > 100 – 200 mg CO₂/g COT) e pouco hidrogênio (IH < 100 mg HC/g COT), com muito baixo potencial gerador de hidrocarbonetos ou inertes.

A pirólise também fornece informações sobre a evolução térmica da matéria orgânica através da temperatura máxima (Tmax). O valor Tmax é um parâmetro padronizado, calculado a partir da temperatura medida no pico S2. No entanto, os valores de Tmax podem sofrer influência a partir do tipo de querogênio ou matriz mineral da rocha (BEHAR; BEAUMONT; PENTEADO DE B., 2001). Assim, é possível considerar nas interpretações os seguintes valores: Tmax menor que 435 °C, matéria orgânica pouco evoluída, valores entre 435 a 470°C, matéria orgânica madura, e valores maiores que 470 °C, correspondente ao estágio senil (PETERS; CASSA, 1994).

Tabela 1 – Escala semiquantitativa de avaliação do potencial de geração de hidrocarbonetos.

Carbono Orgânico Total – COT (%)	
< 0,5	Baixo
0,5 – 1	Moderado
1 – 2	Bom
2 – 4	Muito Bom
>4	Excelente
Potencial de Geração de Hidrocarbonetos – S2 (mg HC/g rocha)	
0 – 2,5	Baixo
2,5 – 5	Moderado
5 – 10	Bom
10- 20	Muito Bom
>20	Excelente
Índice de Hidrogênio – IH (mg HC/g COT)	
IH < 200	Potencial para gás
200 < IH < 300	Potencial para gás e condensado
IH > 300	Potencial para óleo
Maturação – Tmax (°C)	
<435	Imatura
435-470	Matura
>470	Supermatura

Fonte: PETERS & CASSA, 1994.

Também é possível fazer uma avaliação semiquantitativa do potencial gerador da matéria orgânica presente em cada amostra de rocha, utilizando os valores do pico S2 e o teor da matéria orgânica (COT). As escalas sugeridas para cada um dos casos foram resumidas por Peters e Cassa (1994) e estão apresentadas na Tabela 1.

3.3.2 Biomarcadores

Os biomarcadores são compostos orgânicos presentes na geosfera cujas estruturas moleculares estão ligadas a fontes biológicas específicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b; SEIFERT; MOLDOWAN, 1986) e funcionam como uma ferramenta poderosa para explorar mudanças bióticas, especialmente em comunidades de algas e microbianas. Os biomarcadores podem ser preservados em rochas, óleos ou carvões, apesar das modificações provocadas pelas transformações da matéria orgânica, como atividade microbiana ou arranjos químicos ao tempo de deposição e subsequentes reações químicas durante a catagênese pelo aumento da temperatura e o consequente craqueamento do querogênio (isomerização e aromatização) (MACKENZIE et al., 1980). Assim, é possível correlacionar os diferentes biomarcadores com seus respectivos precursores biológicos no registro geológico (D. W. WAPLES & T. MACHIHARA, 1991).

Os biomarcadores fornecem informações que permitem auxiliar nas reconstruções das condições paleoambientais, que controlaram a deposição da biomassa presente na coluna de água (planctônico), na interface água-sedimento (bentônico), nas comunidades bacterianas nos sedimentos e na matéria orgânica transportada (plantas superiores) até o local de sedimentação na bacia (EGLINTON; EGLINTON, 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b). Desta maneira, o estudo da distribuição e do tipo de biomarcadores encontrados em extratos de rochas ou óleos fornecem informações sobre as condições durante o processo de deposição dos sedimentos, aspectos litológicos da rocha geradora e sua idade (HUNT, 1996; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b; TISSOT; WELTE, 1984). Quando os resultados forem acompanhados de análises de isótopos estáveis de carbono orgânico e inorgânico, tais dados podem ser usados para reconstruir as mudanças nos ciclos do carbono durante a deposição da matéria orgânica (BASTOS et al., 2020; GONÇALVES, 2002; RODRIGUES et al., 2019)

Diversos grupos de biomarcadores têm sido identificados e caracterizados tanto na comunidade científica como na indústria do petróleo. Destacam-se, principalmente, os hidrocarbonetos saturados, entre eles os *n*-alcanos, isoprenóides, terpanos, esteranos e os compostos aromáticos.

3.3.2.1 Alcanos lineares

Os alcanos lineares são hidrocarbonetos lineares saturados conforme a fórmula geral C_nH_{2n+2} . Os compostos que apresentam um arranjo linear dos átomos de carbono, também são chamados de alcanos normais (*n*-alcanos), enquanto aqueles que mostram ramificações ou ciclos são denominados de iso-alcanos ou ciclo-alcanos, respectivamente. Os mesmos podem ser monitorados através do íon m/z 85.

A distribuição dos *n*-alcanos depende da origem do substrato orgânico, maturidade termal, migração e biodegradação (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Os alcanos lineares são sintetizados por uma gama imensa de organismos (algas, bactérias, e plantas superiores), portanto, os homólogos desses compostos se sobrepõem, sendo muito difícil de correlacioná-los com suas fontes, mesmo usando isótopos de carbono ($\delta^{13}C$) e isótopos de enxofre ($\delta^{34}S$) dos compostos individuais (VAZ DOS SANTOS NETO; HAYES; TAKAKI, 1998). Por exemplo, os alcanos de baixo peso molecular (C_{15} - C_{17}) sugerem precursores de origem algal, seja em ambientes marinho ou lacustre (RODRIGUES, 2005) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b); os alcanos lineares de maior peso molecular (C_{25} - C_{31}) geralmente estão associados a matéria orgânica de origem continental, derivada principalmente de restos vegetais superiores (TISSOT; WELTE, 1984). Características bimodais na distribuição dos alcanos lineares aparecem em matéria orgânica mista, indicando tanto contribuição algal (C_{17}) quanto de vegetais superiores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a).

Com o aumento da evolução térmica, ocorre o craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular, aumentando a abundância relativa de *n*-alcanos da faixa C_{15} - C_{17} , podendo comprometer a interpretação ambiental. Extratos oriundos de precursores de matéria orgânica continental, com baixa maturidade térmica, tendem a apresentar uma concentração maior de alcanos com números ímpares de átomos de carbono (C_{25} - C_{33}), em relação aos alcanos números pares (EGLINTON et al., 1973).

3.3.2.2 Iso-Alcanos

Os isoprenóides compreendem um grupo de compostos cíclicos e acíclicos formados a partir da união de várias unidades do isopreno C₅, com um grupo de metila, incluindo os isoprenóides acíclicos o Pristano (*i*-C₁₉) e o Fitano (*i*-C₂₀). A principal fonte desses isoprenóides regulares é considerada a clorofila, presentes em organismos fototróficos (RONTANI; VOLKMAN, 2003).

A razão pristano/fitano (P/F), tem sido utilizada como um indicador do potencial redox do ambiente deposicional, baseado no postulado que ambos são originados do radical fitol da cadeia da clorofila (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b; TEN HAVEN et al., 1988). De modo geral, quando o fitano predomina (P/F <1), sugere condições de anoxia durante a deposição da matéria orgânica, principalmente quando acompanhada de alta concentração de enxofre (Brooks et al., 1969). Por outro lado, quando a razão P/F >1, sugere-se a deposição de matéria orgânica em condições óxicas. Adicionalmente, também tem se notado que em ambientes com intenso aporte de matéria orgânica continental, em condições menos salinas, o pristano predomina amplamente sobre o fitano (P/F >3). Contudo, valores inferiores a um (<0,8) poderia ser característico de ambientes carbonáticos anóxicos e/ou hipersalinos (HAVEN et al., 1989; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b; RODRIGUES; TAKAKI, 1987).

Os isoprenóides acíclicos iC₂₅ (2, 6, 10, 15, 19-pentameteicosano) e iC₃₀ (esqualano) são derivados de arqueobactérias, principalmente halofílicas, típicas de ambientes hipersalinos (BRASSELL et al., 1981; GRICE et al., 1998). A presença destes compostos em alta proporção relativa, associada a baixa razão pristano/fitano, em ambientes não redutores, também constituem uma evidência de uma fonte de arqueobactérias, halofílicas, para o fitano (RODRIGUES, 2005).

3.3.2.3 Terpanos

Os terpanos são derivados principalmente de bactérias (procariontes), mas também de algas e são utilizados, frequentemente, como indicadores das condições deposicionais (MOLDOWAN et al., 1985; WAPLES e MACHIHARA, 1991). Os terpanos incluem várias

séries homólogas, com base no número de cadeias cíclicas (ou anéis) de carbono, podendo ser subdivididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b). Todos eles apresentam uma fragmentação preferencial no anel C, liberando um íon m/z 191.

3.3.2.3.1 Terpanos tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são derivados de principalmente de algas e bactérias e mostram uma maior resistência a maturação térmica e degradação bacteriana (DE GRANDE; AQUINO NETO; MELLO, 1993; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a). As razões entre os terpanos tricíclicos são uma ferramenta valiosas para prever ambientes de deposicionais.

O terpano tricíclico C₂₃ (C₂₃ Tri) sugere um aporte de algas, num ambiente marinho carbonático e lacustre salino, quando é bastante abundante com relação aos outros terpanos tricíclicos e tetracíclicos (DE GRANDE; AQUINO NETO; MELLO, 1993; TAO et al., 2015), enquanto que os terpanos tricíclicos C₁₉ - C₂₁ são derivados de matéria orgânica continental (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Portanto, as distribuições de números de carbono são consideradas um indicador útil para identificar o tipo de matéria orgânica e as condições ambientais (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; XIAO et al., 2019). A razão entre os tricíclicos C₂₆/C₂₅ Tri é também bastante utilizada para diferenciar ambientes lacustres e marinhos, sendo os valores >1 diagnósticos do primer ambiente (BURWOOD et al., 1992; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005)

Mello et al. (1988) a partir de amostras de óleo e rochas geradoras das bacias sedimentares brasileiras propuseram que a principal importância dos tricíclicos se encontra na sua abundância e não tanto no seu padrão de distribuição. Ambientes lacustres salinos e marinhos são caracterizados pela alta abundância dos terpanos tricíclicos na faixa de C₁₉ – C₃₅ em relação aos pentacíclicos (MELLO et al., 1988a, 1988b; MELLO; MAXWELL, 1990). No entanto, é bastante comum ocorrerem em muito baixas proporções em relação ao C₃₀αβ hopano, em amostras termicamente pouco evoluídas de ambientes hipersalinos, quando estão associados com altos valores das razões gamacerano/ C₃₀αβ hopano e/ou iC₂₅ (pentametilicosano)/nC₂₂) (esta tese).

3.3.2.3.2 Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos variam de 24 a 27 átomos de carbono. O terpano tetracíclico C_{24} foi encontrado mais abundantemente em óleos e extratos de diversas sequências evaporíticas e carbonáticas (NAEHER et al., 2019; PALACAS J. G., 1984; RANGEL et al., 2002). Os terpanos tetracíclicos podem ser formados pela degradação microbial ou termal de precursores de hopanóides pentacíclicos, e podem ter sido originados a partir da clivagem da ligação entre o carbono C_{17} e C_{21} durante a diagênese (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

3.3.2.3.3 Terpanos pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos podem ser divididos em grupos: hopanos; 28, 30-bisnorhopano; 25, 28, 30-trisnorhopano, e os não hopanóides. Os hopanos contêm, normalmente, de 27 a 35 átomos de carbono, ocorrem principalmente em três formas distintas com relação a sua configuração estereoquímica: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)-$, $17\beta(H)$, $21\beta(H)-$ e $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$, sendo este último conhecido como moretanos, por serem termicamente menos estáveis que os hopanos. Os mesmos são encontrados em proporções menores em rochas geradoras e óleos. Os hopanos estendidos ($C_{31} - C_{35}$) são biologicamente produzidos na forma 22R e sofrem isomerização para a forma 22S com a evolução térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b) (PETERS et al., 1996).

Os hopanos são derivados principalmente de bactérias, e constituem o grupo mais abundante entre os biomarcadores cíclicos. Esses compostos têm sido amplamente utilizados como indicadores de origem da matéria orgânica, ambientes deposicionais e o grau de maturação térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b). Altos valores das razões $C_{27}Tm/C_{30}\alpha\beta$ hopanos e $C_{29}/C_{30}\alpha\beta$ hopano sugerem matéria orgânica derivada de vegetais superiores (HOFFMAN; KAUFMAN; HALVERSON, 1998). Os homohopanos ou hopanos estendidos $C_{31} - C_{35}$ $17\alpha,21\beta(H)$ -homohopanos são derivados do bacteriopanetetrol e os homohopanos C_{35} são comuns em microorganismos procariontes que podem estar relacionados com atividade bacteriana no ambiente deposicional (OURISSON; ALBRECHT; ROHMER, 1984). A razão $C_{31} 22R$ homohopano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano pode ser usada para distinguir os

ambientes deposicionais, sendo os valores superiores a 0,25 característicos de ambientes marinhos, enquanto que valores inferiores a 0,25 indica um ambiente lacustre (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a).

Os não hopanóides, por sua vez, englobam compostos provenientes não só de bactérias (e.g. 28,30 bisnorhopano), mas também de protozoários (gamacerano) e angiospermas (18 α (H)-oleanano) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a; PETERS; MOLDOWAN, 1993).

3.3.2.3.4 Gamacerano

O Gamacerano é um hidrocarboneto triterpanóide pentacíclico que pode ser medido no cromatograma de massas m/z 191. O gamacerano é sintetizado por protozoários ciliados, organismos específicos que são capazes de tolerar altas taxas de salinidade na interface óxico-anóxica de uma coluna d'água estratificada onde, o crescimento de algas é inibido (HARVEY; MCMANUS, 1991; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995; TULIPANI et al., 2015). A variação e sua abundância podem ser determinadas pelo índice de Gamacerano (G/C₃₀ $\alpha\beta$ hopano).

3.3.2.4 Esteranos

Os esteranos são derivados de esteróis ou cetonas esteroidais. Seus principais precursores são encontrados em organismos eucariontes, principalmente plâncton e, em menor proporção vegetais superiores (GRANTHAM, 1986; VOLKMAN, 1986). O grupo de esteranos também engloba os diasteranos (esteranos rearranjados) e os 4-metil-esteranos. Os primeiros são esteranos cuja molécula “regular” passou por pequenas modificações estruturais durante o processo de diagênese (RUBINSTEIN; SIESKIND; ALBRECHT, 1975). Já os 4-metil-esteranos são esteranos na qual uma cadeia regular é acrescida de radicais metil (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b).

Os esteranos mais comuns em rochas e em óleos são os esteranos regulares, C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀ átomos de carbono. Os esteranos têm sido amplamente utilizados para distinguir as fontes da matéria orgânica aquática (algas) da continental (plantas superiores) (VOLKMAN,

1986, 2003). A partir das distribuições relativas, os esteranos C_{27} são típicos em organismos eucariotas, especificamente abundantes em algas vermelhas (*Rhodophyceae*) (KODNER et al., 2008; SHEATH; VIS, 2015), enquanto os esteranos C_{28} são comuns em fungos, diatomáceas e várias classes de microalgas (por exemplo, *Bacillariophyceae*, *Cryptophyceae*, *Dinophyceae*) (VOLKMAN, 2003). Os esteranos C_{29} também podem originar-se de microalgas (por exemplo, algas verdes), mas são indicadores típicos de plantas superiores (VOLKMAN, 1986, 2003).

A abundância relativa dos diasteranos tem sido utilizada como um indicador do aporte siliciclástico no ambiente deposicional de rochas geradoras (MELLO et al., 1988b; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a), uma vez que sua formação desses compostos a partir dos esteróis parece ser catalisada por ácidos disponíveis nas argilas (RUBINSTEIN et al., 1975). Uma baixa proporção Diasterano/Esterano (m/z 217) indica uma rocha geradora depositada num ambiente anóxico pobre em argila e rica em carbonatos. Já as altas proporções de Diasterano/Esterano são típicas de rochas fontes ricas em argila (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a).

Outro parâmetro reportado como indicativo do tipo de matéria orgânica presente nos sedimentos são os 4-metil-esterano. Concentrações elevadas sugere a presença dinoflagelados ou bactérias (GOODWIN; MANN; PATIENCE, 1988; MELLO et al., 1988b; SUMMONS; VOLKMAN; BOREHAM, 1987).

3.3.2.5 Parâmetros do tipo de matéria orgânica

- Razão hopano/esterano (Hop/Est)

A proporção entre esteranos e hopanos é um indicador da contribuição relativa de organismos eucarióticos (algas e plantas superiores) precursores dos esteranos, e organismos procarióticos (bactérias) precursores dos hopanóides (GRANTHAM; WAKEFIELD, 1988; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b). Em geral, altas concentrações de esteranos (Hop/Est ≤ 4) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Ao contrário, baixas concentrações de esteranos, por conseguinte altos valores na razão Hop/Est (> 7) indicam uma matéria orgânica continental e/ou microbialmente retrabalhada (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004b).

- A razão C₃₀ TPP/C₂₇βαS Diasterano

C₃₀R poliprenóide tetracíclico (TPP) apresenta uma fragmentação preferencial no íon m/z 259 identificada por um dublete, 21R e 21S. As concentrações elevadas do C₃₀R tetracíclicos poliprenóides (TPP) são atribuídas a uma fonte de algas verdes (*Chlorophyta*) e observados em destaque em amostras derivadas ambientes de sedimentação de baixa salinidade, ou seja ambientes marinhos e lacustres salinos, geralmente ocorrem em baixas proporções (HOLBA et al., 2003, 2000). Para este trabalho é usada a relação C₃₀R TPP/C₂₇βαS Diasterano, parâmetro proposto para classificar os óleos da margem do Atlântico Sul de origem lacustre, quanto em rochas de origem marinha (ARAÚJO; AQUINO NETO; AZEVEDO, 2018; BARRA et al., 2021; MELLO et al., 2013; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2018).

4 AQUISIÇÃO DE DADOS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Este projeto de tese adquiriu amostras de testemunho oriundas de um (1) poço BRSA01 perfurado pela Petrobras/ANP (Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis) na região do campo de Lula. O poço selecionado apresenta uma amostragem contínua (testemunhos) das formações Piçarras, Itapema e Barra Velha, que constituem o principal objetivo deste trabalho.

Para a viabilidade desta tese as amostras foram disponibilizadas ao projeto “Caracterização geológica de reservatórios carbonáticos do **Pré-Sal** da Bacia de Santos, intervalos correlatos (Bacia de Sergipe-Alagoas) e análogos” coordenado pelo Laboratório de Geologia Sedimentar-Lagesed da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ para estudos geoquímicos e isotópicos.

4.1 Base de dados

Foram utilizados neste projeto de doutorado um conjunto de dados geoquímicos e dados de 1 poço perfurado na bacia para a exploração de hidrocarbonetos na seção Pré-Sal. Esse conjunto de dados foi adquirido através de solicitação ao Banco de Dados de Exploração e Produção (BDEP) da ANP e compreendem: perfil composto, perfis digitais (raios-gama, gama-espectral, potencial espontâneo, densidade, resistividade), pasta de poço e fotografias de testemunhos em diversas escalas (luz branca e UV), de modo a contemplar o registro geológico de interesse que posteriormente foram utilizados na correlação geológica do atual trabalho.

4.2 Descrição sedimentológica

Os perfis litológicos previamente publicados por dissertações anteriores a este trabalho (ARTAGÃO, 2018; LEITE, 2018) foram tomados como ponto de partida para posteriores interpretações no decorrer desta tese. Neste trabalho também foram adotadas diversas

classificações. Primeiramente, para denominar os carbonatos do intervalo rifte e pós-rifte, foi adotada a classificação de (DUNHAM, 1962) para as rochas carbonáticas retrabalhadas e calcários autóctones. Para rochas não carbonáticas com composição mista (extrabaciais, intrabaciais não carbonáticos, intrabaciais carbonáticos) Leite, De Assis Silva e De Ros, (2020) seguiram a classificação de rochas híbridas proposta por Armelenti et al., (2016) na seção rifte da Bacia de Campos, usando um diagrama triangular CL-S-C (Clástico-Estevensítico-Carbonático), que também pode ser aplicada nos intervalos correlatos da Bacia de Santos.

No caso da Fm. Barra Velha se teve como ponto de partida à classificação proposta por Artagão (2018) e Renato Da Silva (em fase de elaboração)¹. Nesse trabalho, os autores têm como objetivo abranger todo o espectro de ocorrência de rochas carbonáticas, produto de precipitação *in situ* e seus três constituintes principais: argilas magnesianas, *shrubs* (arborescências) e esferulitos.

4.3 Estratigrafia de sequências em alta frequência

A análise de sequência estratigráfica foi baseada no método de (MITCHUM et al., 1990; VAIL; MITCHUM; THOMPSON, 1977), que divide a sequência deposicional de Vail et al. (1977) em múltiplas sequências limitantes de 4ª e 5ª ordem, chamadas sequências de alta frequência e encontradas em escala de afloramentos e testemunhos (CATUNEANU, 2019; MAGALHÃES et al., 2020). A estratigrafia de alta frequência têm todos os atributos das sequências deposicionais, pelo fato de serem compostas de parasequências (ciclos de espessura métrica) e conjunto de parasequências, que podem ser inseridas dentro de trato de sistemas, seguindo a curva original de sequências de maior ordem, a curva de Vail (1977), e superfícies estratigráficas que podem ser correlacionadas através de diferentes distâncias dentro de uma bacia sedimentar (CATUNEANU, 2019).

O reconhecimento dos tratos de sistemas (*i.e.* transgressivo, regressivo) pela estratigrafia de alta frequência é feito por meio da identificação dos padrões de empilhamento dos conjuntos de ciclos (retrogradacionais, progradacionais e agradacionais), *trends* de espessuras e pela frequência dos ciclos, induzidas pelas variações de acomodação e das taxas de suprimento sedimentar ao longo do tempo (CATUNEANU, 2006). Essas mudanças dão

¹ Renato da Silva, Petrografia da fase rifte no campo Tupi. A ser publicado em 2023.

origem a superfícies estratigráficas que podem marcar importantes variações no regime de sedimentação em escala de bacia, sendo relevantes para a correlação estratigráfica e para o entendimento da evolução sedimentar da área estudada.

As unidades quimoestratigráficas ajudam a estabelecer a distribuição e a relação das unidades mapeáveis no espaço e no tempo. Cada quimiounidade pode ser limitada por duas superfícies estratigráficas, desde que ambas possuam a mesma gênese, limitando, portanto, um ciclo sedimentar completo (RAMKUMAR, 2015).

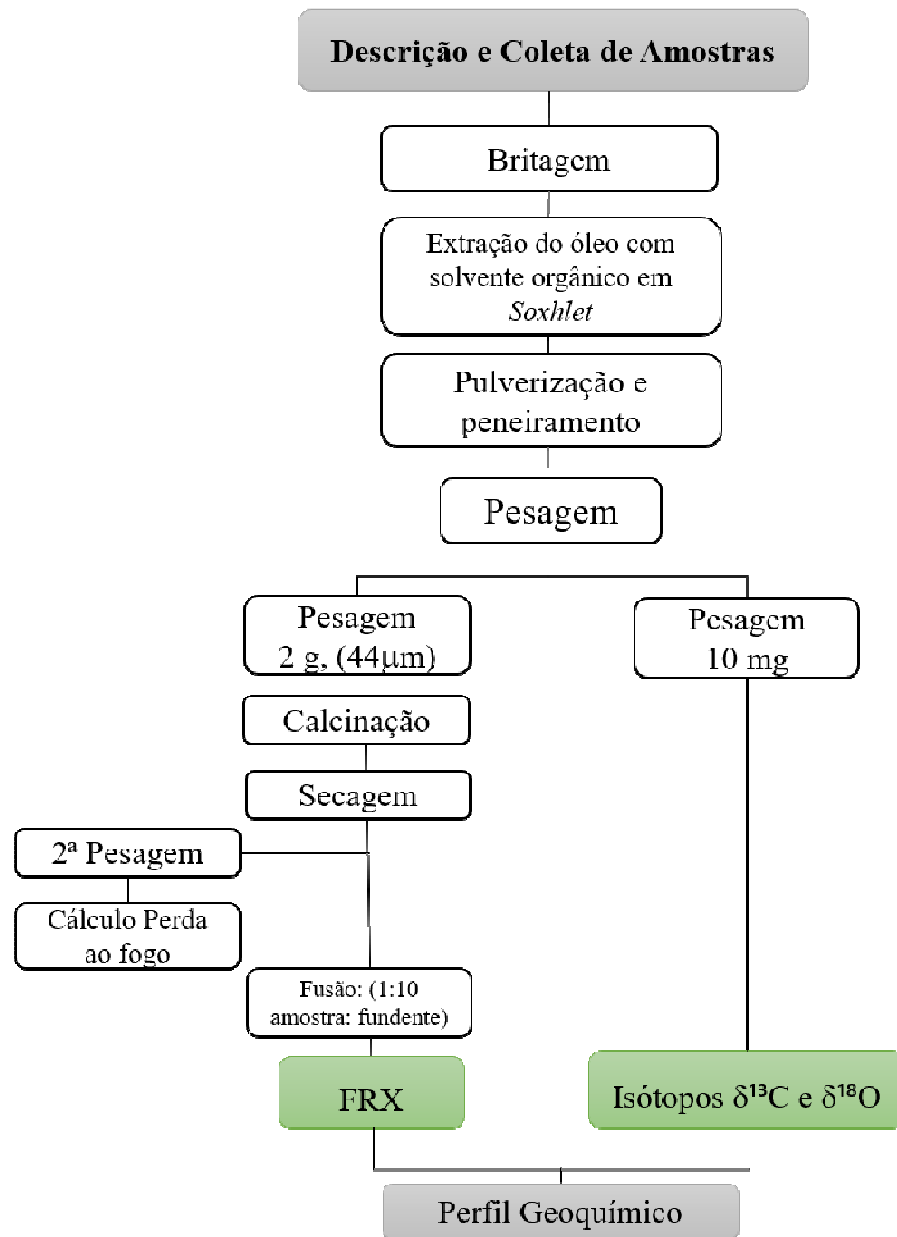
4.4 Amostragem

O material estudado foi composto por 489 amostras pontuais do testemunho, coletadas aproximadamente a cada 50 cm e distribuídas ao longo dos 250 m de registro sedimentar. A amostragem procurou garantir a representatividade das fácies, buscando maior detalhamento nos intervalos com fácies principalmente carbonáticas na Fm. Barra Velha e fácies siliciclásticas nas formações Piçarras e Itapema. Buscou-se estabelecer a sua assinatura geoquímica isotópica de carbono e oxigênio de carbonatos e composição elementar (elementos maiores e menores), tendo sido evitados intervalos com nódulos silicosos ou microfraturas colmatadas por carbonatos. As amostras foram classificadas pelas profundidades e separadas para as análises de acordo com o tipo de rocha. Isto significa que de cada amostra, apenas foram efetuadas as análises compatíveis com o tipo de litologia coletada.

A preparação física das amostras foi efetuada no Laboratório de Preparação de amostras (LGPA) da FGEL/UERJ em parceria com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Antes das análises geoquímicas, todas as amostras foram lavadas para retirada de resíduos da lama de perfuração e extraídas para retirada das impregnações de óleo. Na extração do óleo foi utilizado o *Soxhlet* durante 24h e diclorometano como solvente orgânico. Após a secagem, todas as mostras foram pulverizadas em gral de ágata ou moinho planetário de ágata. O intuito desta etapa foi desagregar aproximadamente 10 g de amostra. Posteriormente, o material é selecionado nas peneiras de 80 e 320 *mesh*, para homogeneização do material (

Figura 7).

Figura 7 – Fluxograma analítico para as etapas de análise de geoquímica inorgânica



Legenda: fluorescência de raio- x (FRX).

Fonte: A autora, 2022.

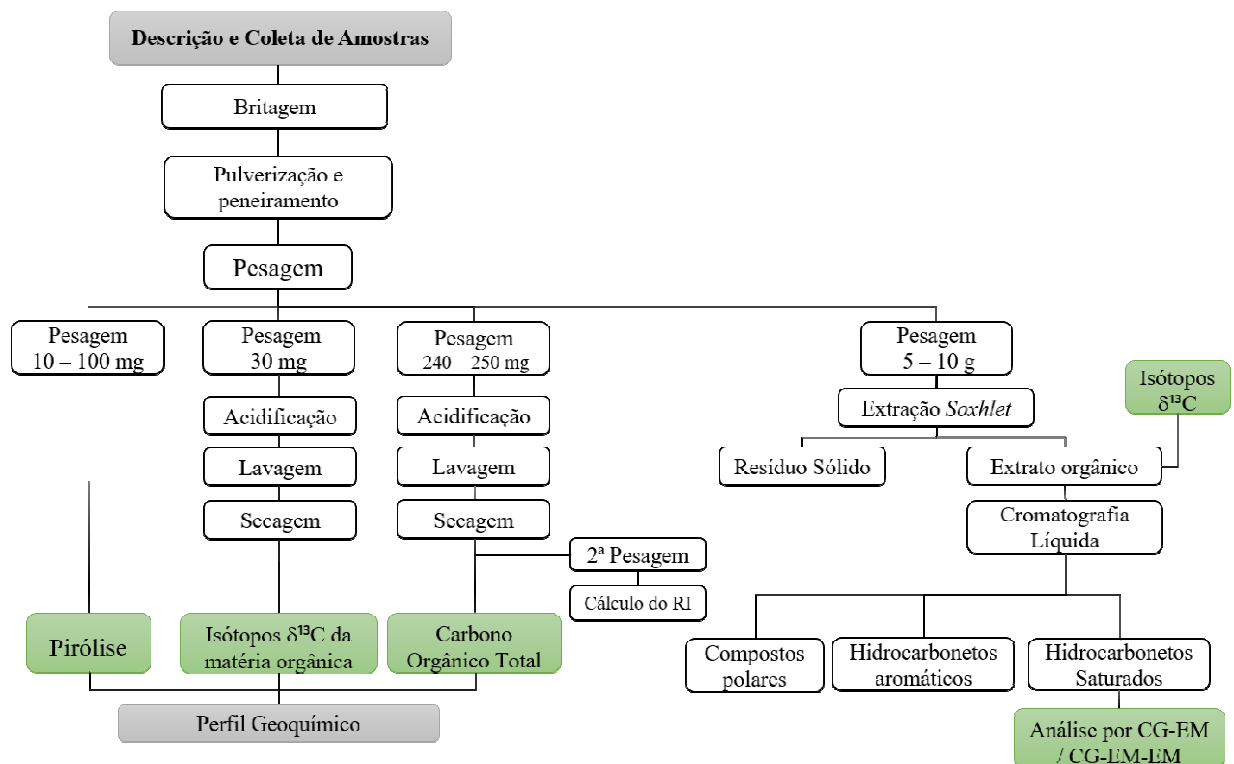
4.5 Técnicas analíticas

Foram levantados dados referentes ao teor de elementos maiores, e das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ em carbonatos para a todo o intervalo estudado (

Figura 7). As amostras coletadas ao longo das formações Piçarras e Itapema foram submetidas às análises de geoquímica orgânica, como porcentagem em peso de carbono orgânico total (COT), enxofre (S) e resíduo insolúvel (RI), pirólise *Rock Eval*, biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da matéria orgânica total em folhelhos e margas (Figura 8).

Todas as etapas de preparação das amostras e análises geoquímicas foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Figura 8 – Fluxograma de processamento das amostras para as etapas de análise de geoquímica orgânica.



Legenda: resíduo insolúvel (RI); cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-EM)

Fonte: A autora, 2022.

4.5.1 Isótopos Carbono e Oxigênio

A composição isotópica dos carbonatos, margas e folhelhos calcíferos foi determinada a partir de um sistema *Kiel IV* acoplado ao espectrômetro de massas Thermo Scientific Delta V Plus. As amostras são acidificadas com ácido fosfórico anidro (H_3PO_4) de forma que ocorra a liberação de CO_2 . Nessa etapa, H_2O e gases não condensáveis também são liberados. Todo o CO_2 é retido por meio de uma armadilha de nitrogênio líquido a $-196,15^\circ C$, enquanto os gases não condensáveis e a água são removidos do CO_2 sob alto vácuo. Em seguida, o CO_2 é retirado e transportado em forma de gás ao espectrômetro de massa de relação isotópica (IRMS). Os resultados de ambos os isótopos carbono e oxigênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$) são expressos em ‰ em relação ao padrão internacional *Viena Pee Dee Belemnite* (VPDB). A amostra padrão internacional utilizada neste estudo foi Calcita ($\delta^{13}C \pm 2,429\text{‰}$ VPDB, $\delta^{18}O -9,855\text{‰}$ VPDB) também analisada a cada 10 amostras, mostrando uma reprodutibilidade das amostras e do padrão com uma precisão de $\pm 0,04\text{‰}$ para $\delta^{13}C$ e $\pm 0,084\text{‰}$ para $\delta^{18}O$.

Os isótopos estáveis do carbono orgânico na matéria orgânica e extrato orgânico, presentes em folhelhos e margas foram determinados num espectrômetro de massas *Delta V Advantage IRMS (Thermo Fisher)*, acoplado a um analisador elementar *Flash EA-1112 (Thermo Fisher)*. Para análises de isótopos de carbono, 1 mg de amostra foi acidificada com HCl (50%), e após transferida para uma cápsula de estanho para ser introduzida no analisador elementar, onde ocorre a combustão. Os resultados ($\delta^{13}C_{COT-ext}$) são expressos em ‰ em relação ao padrão *Viena Pee Dee Belemnite* (VPDB). Um padrão internacional (padrão de solo de baixo conteúdo orgânico OAS/certificado No. 201613). A média dos desvios padrão foi de $\pm 0,043\text{‰}$.

O comportamento do conjunto de dados isotópicos adquiridos foi obtido por meio de análise estatística de correlação linear entre as observações de cada variável, chamada de correlação linear (R^2), conhecida também como coeficiente de correlação de Pearson.

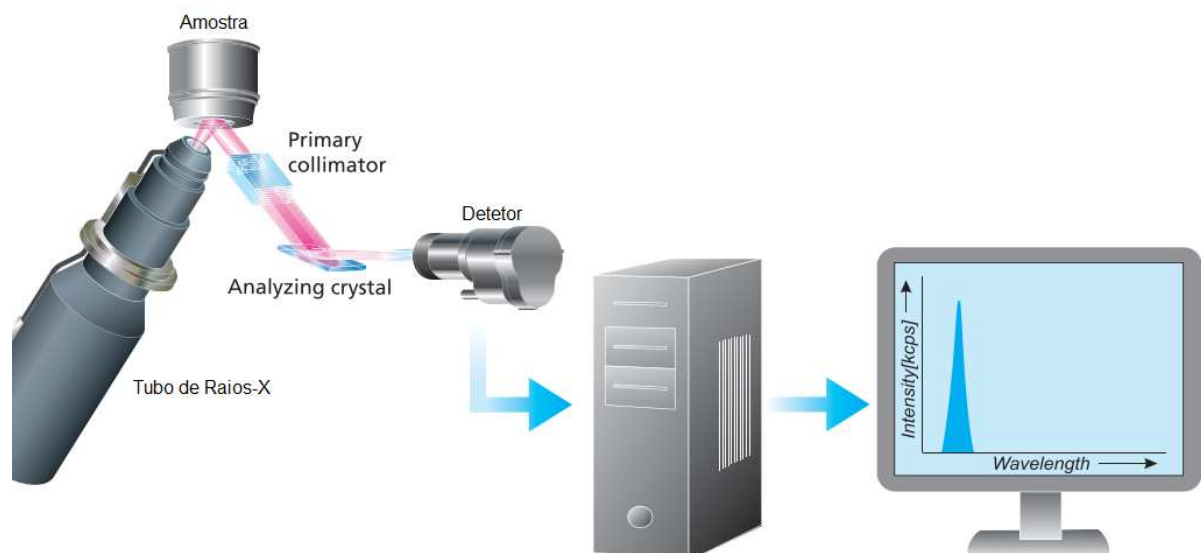
4.5.2 Fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica não-destrutiva utilizada para a determinação química elementar de amostras a partir de um sistema

de dispersão de comprimento de onda (WD XRF, abreviação de *wavelength dispersive X-ray fluorescence*). A técnica baseia-se na análise do espectro de energia emitida nos decaimentos eletrônicos promovidos pela excitação do material por raios X. Isto devido ao fato do raio X de fluorescência ser característico de cada elemento em uma rede cristalina, onde o comprimento de onda é específico do elemento que sofreu a transição do elétron. Dessa forma, determinando o comprimento de onda dos raios X de fluorescência emitidos por um elemento particular, é possível determinar a identidade deste elemento e sua proporção na amostra.

O espectrômetro é composto por uma fonte de radiação, normalmente um tubo de raios X ou feixe de elétrons, que ao irradiar uma amostra produz fluorescência. O sistema de detecção composto por colimadores, cristais analisadores e detectores (Figura 9). O raio de fluorescência produzido pela amostra passa por uma combinação de colimadores, que tem a função de obter um feixe paralelo de raio X que atinja o cristal exatamente no ângulo necessário. O cristal analisador difrata o raio X com diferentes comprimentos de onda em diferentes direções. Ao se colocar o detector em um determinado ângulo, a intensidade de raios X com um comprimento de onda específico pode ser medido e o elemento que o produziu pode ser determinado (BROUWER, 2010).

Figura 9 – Desenho esquemático do sistema de dispersão de comprimento de onda de fluorescência de raios-X (WDXRF).



Fonte: BROUWER, 2010.

Para as análises de elementos maiores foram pesadas aproximadamente 2 g de amostra pulverizada a 320 *mesh* em cadinho de porcelana, as amostras foram levadas ao forno mufla a aproximadamente 1000°C por uma hora. Após, o cadinho com a amostra calcinada é pesado para o cálculo da perda ao fogo. Para a confecção de pastilhas fundidas, foram misturados em um tubo de falcão cerca 10,00 g de fundente de tetraborato de lítio e 1,00 g de amostra, vertendo a mistura para o cadinho de platina, e levadas à máquina de fusão.

O objetivo das análises de espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) neste estudo foi determinar as concentrações (em peso) de elementos maiores em forma de óxidos de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO e TiO₂ e a concentração de elementos menores (em ppm) de SrO e ZrO em calcários, margas e folhelhos usando um espectrômetro de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WD XRF) da marca Bruker, modelo S8-Tiger. O espectrômetro é do tipo sequencial, equipado com um tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh) e uma janela de saída de berílio (75µm de espessura) e operado sob as seguintes especificações: potência de 1kW com fonte de excitação e um tubo de 50 kV. A curva de calibração utilizada foi a *standardless* do equipamento.

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

A totalidade das amostras da Fm. Itapema (n= 80) foram selecionadas para análises de carbono orgânico total. O tratamento de amostras para análises de COT e S inicia com a remoção de carbono inorgânico a partir do ataque com ácido clorídrico (HCl 50 %) a temperatura ambiente ou a quente por 24h, o que permitiu a obtenção do dado de resíduo insolúvel (RI). O RI corresponde à fração da amostra não eliminada pelo ataque ácido. A quantificação do teor de carbono orgânico total e S foi determinada utilizando um analisador elementar LECO SC- 632 (um sistema de combustão com detector infravermelho para CO₂ e SO₂). com resultados expressos em porcentagem em relação ao peso inicial da amostra.

4.5.4 Pirólise Rock Eval

A análise de pirólise *Rock Eval* nas amostras com COT > 1% seguiu os procedimentos descritos por Espitalié et al. (1977 *apud* Peters, 1986). Estas análises foram realizadas com o equipamento *Rock Eval 6* da marca Vinci Technologies. Cada amostra foi aquecida em atmosfera inerte entre 300 e 650°C, utilizando nitrogênio como gás carreador. Os gases provenientes do aquecimento foram divididos em duas partes, uma parte passa por um detector de ionização em chama responsável pela quantificação dos hidrocarbonetos (HC), enquanto a outra, a célula de infravermelho, mede o CO₂ liberado.

Os seguintes parâmetros foram determinados:

- a) pico S1: hidrocarbonetos livres presentes na rocha, expressos em mg HC/g rocha liberados entre 250 e 350°C;
- b) pico S2: hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio entre 350 e 550°C;
- c) Tmax (°C): temperatura em que ocorre a máxima geração de hidrocarbonetos, medida no topo do pico S2;
- d) pico S3: representa a quantidade dióxido de carbono (CO₂) presente no querogênio.

Os índices de hidrogênio (IH) e o índice de oxigênio (IO) foram calculados em todas as amostras, respectivamente (ESPITALIÉ et al., 1977 *apud* PETERS, 1986).

4.5.5 Biomarcadores

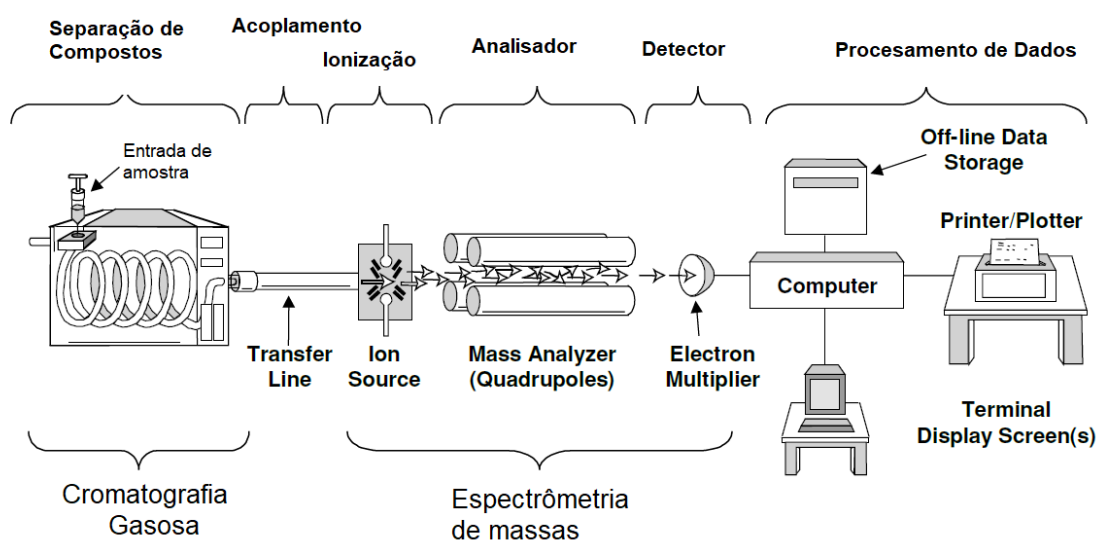
Para as análises de biomarcadores foram selecionadas as amostras de folhelhos e margas coletadas nas formações Itapema e Piçarras (n=15). A extração do betume para análise dos biomarcadores foi efetuada utilizando *Soxhlet* (250 mL) e diclorometano P.A como solvente orgânico. O betume extraído foi fracionado em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em uma coluna de vidro (10 mm diâmetro/ 25 cm comprimento) com uma fase sólida composta de sílica gel (1/3) e alumina (2/3). Para separação dos hidrocarbonetos

saturados e aromáticos foram utilizados hexano e uma mistura de diclorometano P.A. e hexano, respectivamente.

A separação, identificação e quantificação dos compostos orgânicos saturados e aromáticos foram realizadas em um cromatógrafo de marca Agilent modelo 6890 acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5973 Network (CG/EM), utilizando uma coluna capilar HP-5MS; com as seguintes dimensões: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme de fase estacionária. Para o estudo dos hidrocarbonetos saturados foram empregados os íons de massa m/z 85, 191, 217, 259 e 231, para identificação dos *n*-alcanos, terpanos, esteranos, diasteranos, poliprenóides e metil-esteranos, respectivamente. O espectrômetro operou no modo SIM (*single ion monitoring*).

Para auxiliar na identificação individual de alguns biomarcadores foram utilizados dados da literatura, espectros de massas e transições com o espectrômetro de massas triplo quadrupolo (CG-EM/EM), constituído de um cromatógrafo Agilent, modelo 7890 acoplado a um analisador triplo quadrupolo Agilent modelo 7000, com coluna capilar HP-5MS da J&W Scientific, com as seguintes dimensões: 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme de fase estacionaria (Figura 10). Hélio foi empregado como gás carreador. Neste estudo, as transições de íons de C_{26} até C_{30} esteranos foram monitoradas (m/z) 358 \rightarrow 217, 372 \rightarrow 217, 386 \rightarrow 217, 400 \rightarrow 217 e 414 \rightarrow 217, para os metilesteranos 386 \rightarrow 231, 400 \rightarrow 231 e 414 \rightarrow 231 e 428 \rightarrow 231 e para o dinosterano 414 \rightarrow 98.

Figura 10 – Esquema de um espectrômetro de massas



Fonte: PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005. Adaptado pela autora, 2022.

4.6 Análise de estatística multivariada

Com o objetivo de testar a similaridade composicional tanto em relação a composição elementar (FRX) quanto a origem da matéria orgânica (COT, IH, S2, biomarcadores e isótopos $\delta^{13}\text{C}_{\text{COT}}$ e ext) aplicaram-se duas técnicas de análises estatística multivariada: análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (*Cluster Analyses*) através do software InfoSat®. Os dados foram estandardizados empregando-se o método de mínimo-máximo, que consiste em limitar os valores entre 0 e 1, utilizando a equação (3):

$$X_{\text{normalizado}} = \frac{X_{\text{original}} - X_{\text{mínimo}}}{X_{\text{máximo}} - X_{\text{mínimo}}} \quad (3)$$

A análise de componentes baseia-se na redução do conjunto de dados a ser analisado, que permite explicar a variância e a covariância por meio de combinações lineares das variáveis de um grupo de dados numéricos com n indivíduos. Esta técnica inicia-se com o cálculo de autovetores denominados componentes principais (CP) de dimensões equivalentes e a partir de uma matriz de covariância, ou matriz de correlação das variáveis originais. Cada componente principal é determinado pela maior influência de cada uma das variáveis, através do agrupamento de indivíduos similares mediante exames visuais no espaço bidimensional (diagrama biplot). Geometricamente, as combinações lineares representam a seleção de um novo sistema de coordenadas, obtido pela rotação do sistema original, no qual os eixos indicam as direções com variabilidade máxima, dando uma descrição mais simplificada da variância.

A análise de agrupamento hierárquico facilita a visualização de agrupamentos a partir das variáveis analisadas para um conglomerado de dados com características semelhantes. Através do dendrograma, diagrama que mostra uma hierarquia e sintetiza a relação dos agrupamentos em uma estrutura onde os objetos que possuem a menor distância entre si, são mais semelhantes. A análise de agrupamento hierárquico requer uma matriz simétrica de coeficientes de similaridades, esta matriz deve conter as métricas de distância entre os agrupamentos em cada estágio calculado a partir do algoritmo *K-means*. Este algoritmo permite calcular a distância euclidiana (coeficiente de distância) e inicia-se a detecção de pares de amostras com a mais alta similaridades, ou a mais baixa distância. Como resultado final, são obtidos grupos homogêneos internamente, mas heterogêneos entre si.

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS GEOQUÍMICOS SEÇÃO RIFTE

5.1 Formações Piçarras e Itapema

As margas e folhelhos ricos em matéria orgânica da Fm. Itapema constituem a principal rocha geradora e os carbonatos bioclásticos um dos reservatórios mais importantes da seção Pré-Sal na Bacia de Santos (ABELHA; PETERSOHN, 2018; CARLOTTO et al., 2017; CHANG et al., 2008; DE FREITAS et al., 2022; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019). Por conseguinte, a porção basal do rifte da Bacia de Santos, Fm. Piçarras, ainda é pouco estudada, essencialmente devido a sua menor importância econômica quando comparada com a Fm. Itapema. Apesar dos folhelhos desempenharem um papel importante devido seu potencial gerador, ainda apresentam dúvidas sobre os aspectos geológicos que regem a ciclicidade e distribuição espacial das fácies ricas em matéria orgânica nestas duas formações.

Os lagos são sistemas dinâmicos e muito sensíveis às variações climáticas, responsáveis pelas flutuações na precipitação, períodos de maior umidade, sendo estes responsáveis pelas mudanças químicas na água do lago (CARROLL; BOHACS, 1999). Conseqüentemente, são instáveis, resultando em padrões de distribuição faciológica lateral e verticalmente mais complexos que os depósitos marinhos. As condições químicas e físicas do ambiente de sedimentação podem variar no tempo e no espaço, assim como o tipo de sedimentos transportados, depositados ou precipitados, e a quantidade e qualidade da matéria orgânica. Sendo assim, o clima controla o fornecimento de água e sedimentos por parte de rios ativos em períodos úmidos, assim como a produtividade, a estratificação química da coluna d'água. Porém, a distribuição da matéria orgânica em sistemas lacustres está sujeita a modificações tanto verticais com laterais, dependendo das condições do ambiente durante e após a deposição. Já nos ciclos mais evaporativos do lago, são conhecidos como períodos de contração, subordinado essencialmente por mudanças climáticas, o que refletem na química do lago durante períodos de mudanças no nível da água do lago (WRIGHT, 2012).

Sob esse aspecto, uma caracterização das variáveis que controlam os diferentes tipos de lagos em função do clima e da tectônica são importantes para a compreensão da interferência na hidrodinâmica e na geoquímica dos sedimentos presentes em sistemas lacustres. Embora a tectônica determine a morfologia da bacia, está por sua vez, controla os

sistemas de drenagem e o espaço de acomodação dos sedimentos (THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

As mudanças climáticas influenciam nas taxas de precipitação, hidrologia do lago e na química da água refletida na biota, litologia e superfícies de exposição subaérea. Acredita-se que as condições paleoclimáticas sejam um fator determinante no desenvolvimento das rochas geradoras lacustres do Atlântico Sul e do tipo de litofácies dos reservatórios. Logo, a quimioestratigrafia ocupa uma posição relevante entre as ferramentas e técnicas utilizadas para exploração de hidrocarbonetos e caracterização dos reservatórios, quando os outros métodos estratigráficos mostram limitações.

Os valores isotópicos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) são comumente atribuídas a mudanças de temperatura e composição isotópica do oxigênio da água do lago (relação precipitação/evaporação), enquanto as mudanças nos isótopos de carbono e nitrogênio são usadas para estudar mudanças na ciclicidade de nutrientes e na produtividade dentro do lago e de sua bacia de captação (LENG; MARSHALL, 2004).

As oscilações climáticas em alta frequência na seção rifte foram inicialmente estudadas a partir de mudanças verticais nos padrões de fácies, biomarcadores e curvas isotópica da matéria orgânica e carbonatos para os intervalos correlatos nas Bacia de Campos e Espírito Santo (RODRIGUES, 2005; TRINDADE; DIAS; MELLO, 1995) e seus intervalos correlatos na Bacia de Kwanza, margem continental africana (SABATO CERARDI; GREEN, 2017; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015). Os interesses científico e exploratório nos últimos anos tornaram um alvo importante os depósitos da fase rifte na Bacia de Santos (FARIAS et al., 2019; LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; PIETZSCH et al., 2020; TEDESCHI et al., 2017). De modo geral, estes estudos focaram nos *rudstones* e *grainstones* bioclásticos da porção superior do rifte por constituir importantes reservatórios. A aplicação de ferramentas quimioestratigráficas, como composição elementar e isótopos estáveis de carbono e oxigênio e isótopos de estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) permitiram a reconstrução da evolução hidrológica dos lagos das seções rifte e pós-rifte, associada com a deposição dos carbonatos das formações Itapema e Barra Velha (PIETZSCH et al., 2018).

A baixa resolução bioestratigráfica para esta seção converte a quimioestratigrafia em uma ferramenta bastante útil para caracterizar e correlacionar a seção Pré-sal nas bacias marginais brasileiras. Contudo, a despeito dos esforços e contribuições ao longo dos últimos anos, estudos paleoclimáticos e seu impacto na caracterização da rocha geradora continuam em aberto nas publicações.

5.1.1 Litofácies

Os folhelhos e as rochas estevensíticas e híbridas (composição mista com fragmentos de rocha vulcânicas, bioclastos e siliciclásticos) representam a Fm. Piçarras e restringem-se às últimas dezenas de metros do topo da formação. Na porção mediana da seção, encontra-se uma espessa sucessão de margas e folhelhos, com ocorrência subordinada de rochas híbridas (classificação que considera critérios genéticos e composicionais: extrabaciais não carbonáticos, intrabaciais não carbonáticos e intrabaciais carbonáticos), definidos como à Fm. Itapema (Figura 11). Sobre esta sucessão siliciclástica, há o predomínio de *rudstone* de bivalves (coquinas) com intercalações de rochas carbonáticas-estevensíticas até o topo da seção. O estudo petrográfico deste intervalo foi previamente publicada por (LEITE, 2018; LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020).

A Tabela 2 resume as principais características das fácies identificadas na área de estudo referentes às formações Piçarras e Itapema, representativas da seção rifte.

Tabela 2 – Principais litofácies identificadas nas formações Piçarras e Itapema, com suas características (continua).

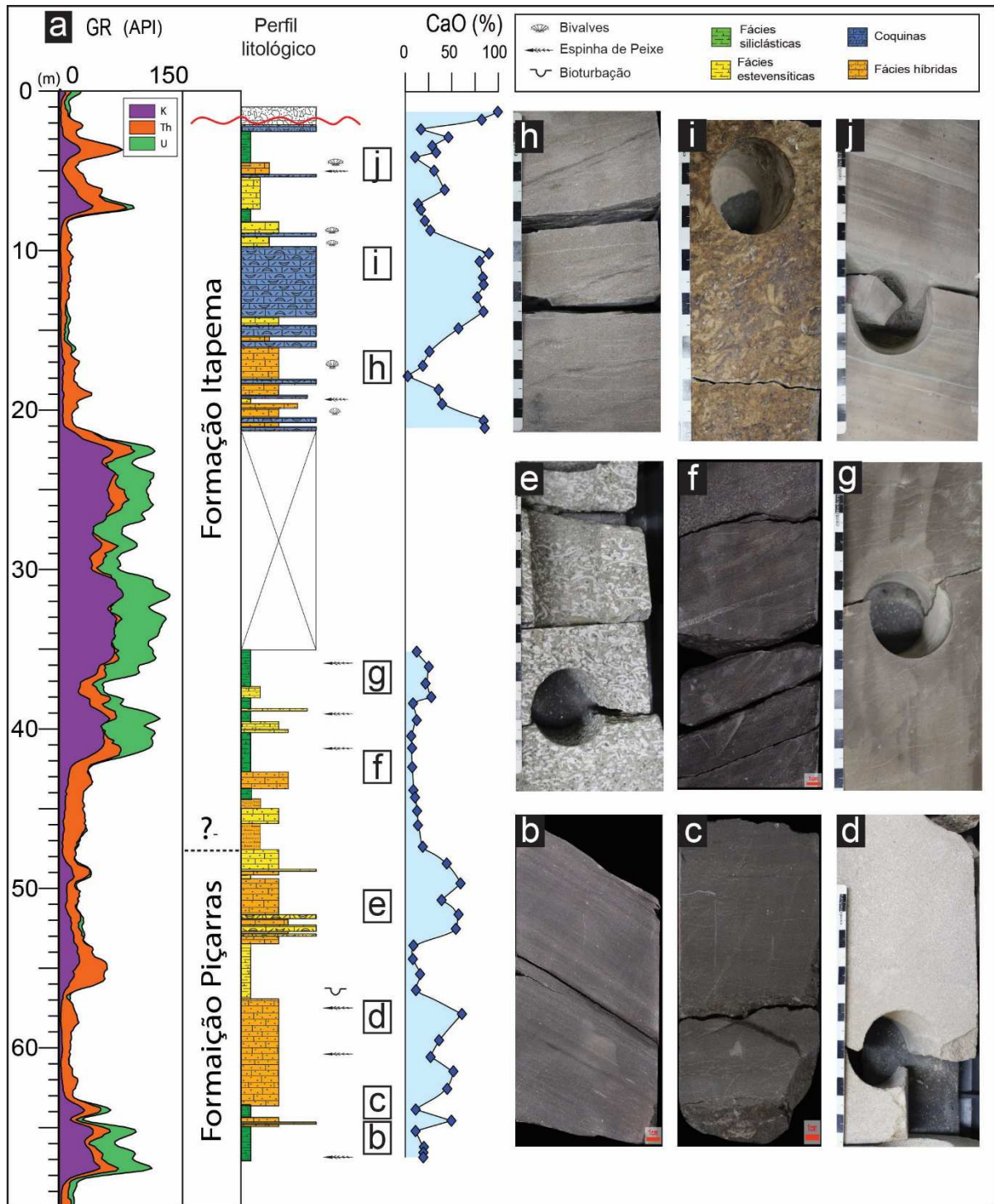
Litologia	Fácies	Caracterização macroscópica
Rochas Carbonáticas	<i>Grainstone</i> e <i>rudstone</i> bioclástico (coquinas)	<i>Grainstone</i> e <i>rudstone</i> composto por bioclastos de bivalves desarticulados de tamanho areia grossa a grânulo predominantemente não fragmentados e moderadamente fragmentadas, com orientação preferencial para cima com empacotamento denso.
Rochas estevensíticas	Arenito ligeiramente conglomerático	Arenito maciço, de granulometria fina a média, bem selecionado, ligeiramente conglomerático, composto principalmente de ooides de argila magnésiana, pelóides e intraclastos de bioclastos desarticulados de bivalves não fragmentados sem orientação definida. Fragmentos de rocha vulcânica e bioclastos fosfáticos.
	Arenito maciço	Arenito de granulometria fina a média, moderadamente selecionado, composto principalmente de pelóides de argila magnésiana e em menor proporção por bioclastos, grãos de quartzo e micas, fragmentos de rocha vulcânica.
	Siltito	Siltitos arenosos, laminados, compostos de pelóides de argila com coloração castanha, grãos angulares de siliciclástico (quartzo e micas). Associados a essas fácies são observadas pequenos intervalos com bioturbação. Icnofósseis de forma cilíndrica tipo <i>burrows</i> de aproximadamente 3 – 6 mm de largura e até 2,5 cm de comprimento.

Tabela 3 – Principais litofácies identificadas nas formações Piçarras e Itapema, com suas características (conclusão).

Litologia	Fácies	Caracterização macroscópica
Rocha Híbridas	Arenito ligeiramente conglomerático	Arenito conglomerático, maciço, tamanho areia média a grossa, com pobre seleção, ligeiramente conglomerático. Composto principalmente de ooides de argilas, bioclastos de bivalves desarticuladas não fragmentadas a intensamente fragmentadas, e fragmentos de rochas vulcânicas.
	Arenito	Arenitos de areia média a muito fina, moderada seleção, com bioclastos de bivalves e fragmentos de litoclastos de coloração verde e grãos siliciclásticos.
	Siltito	Siltito de coloração castanha, cinza com partículas carbonáticas indiferenciadas tamanho silte e bioclastos de ostracodes de tamanho areia fina a média e fragmento de rochas vulcânicas. Observa-se cristais de pirita (1 mm) ocorrem disseminados com camadas centimétricas a decimétricas de bioclastos (bivalves e ostracodes).
Siliciclástico	<i>Mudstone</i>	<i>Mudstone</i> laminado ou maciço ligeiramente arenoso, coloração cinza escuro, com grãos tamanho silte a areia fina de quartzo, feldspato e micas e fragmentos de conchas de bivalves desarticulados não fragmentados dispersos como constituintes acessórios.
	Folhelho	Folhelhos de coloração preta com laminação plano paralela bem definida.

Fonte: Leite, 2018 e Renato da Silva (2020) Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022.

Figura 11 – Perfil estratigráfico com as principais litofácies da Fm. Piçarras e Fm. Itapema.



Legenda: a) Curva de raios gama espectral (GR); fotos de detalhe das principais litofácies: b) Folhelho; c) *mudstone* híbrido com laminação de baixo ângulo; d) Arenito híbrido maciço; e) Arenito conglomerático rico em bioclastos; f) *Mudstone* híbrido maciço; g) Arenito híbrido maciço; h) arenito híbrido; i) *Rudstone* bioclástico impregnado por óleo; j) Siltito com laminação de baixo ângulo. A profundidade (m) é medida a partir do topo do intervalo estudado.

Fonte: Perfil litológico: Renato da Silva (2020) Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Dados geoquímicos e fotografias: A autora, 2022.

5.2 Estratigrafia Química

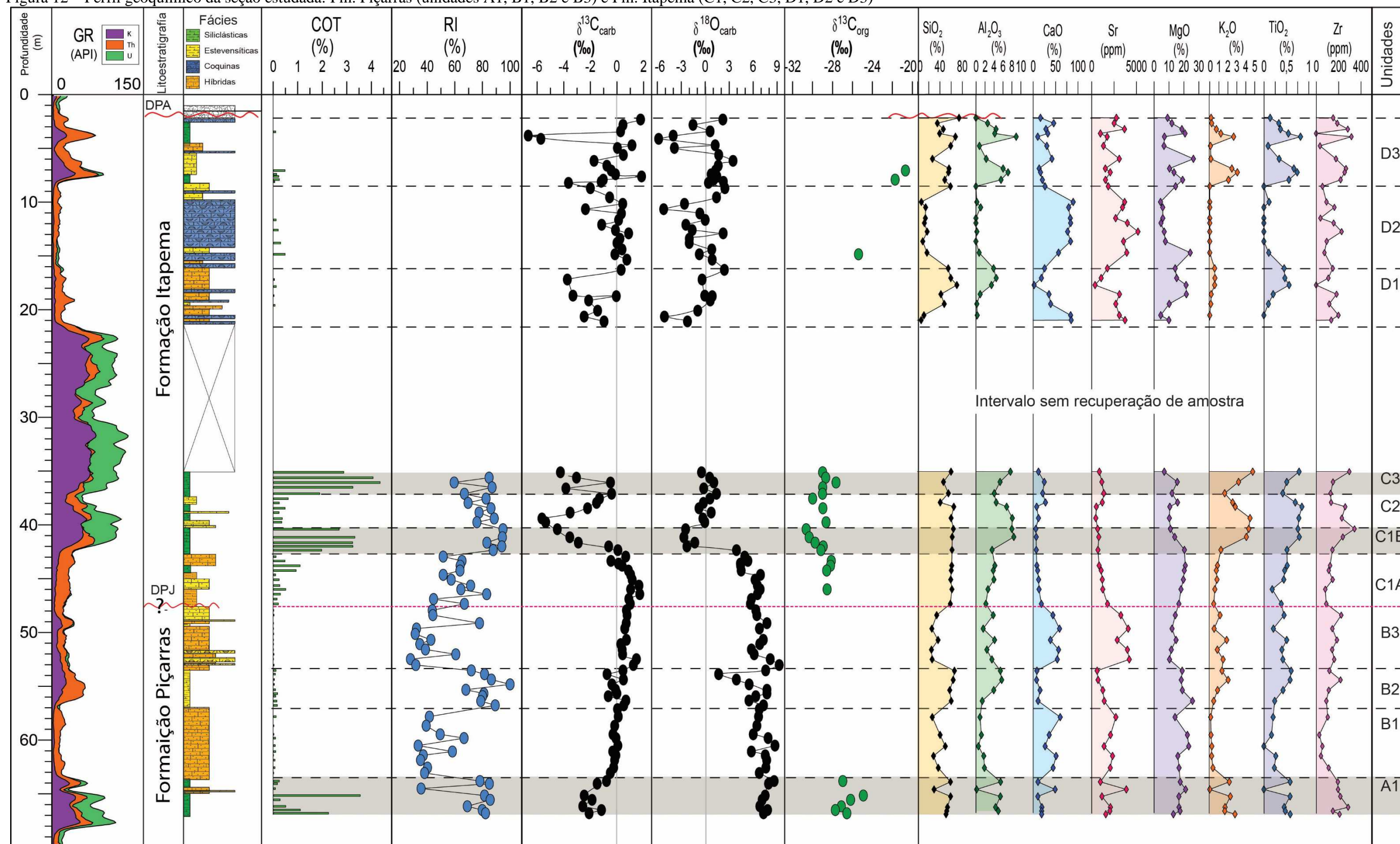
Com base na interpretação do perfil de raios gama espectral, descrição dos testemunhos e o padrão de distribuição dos dados geoquímicos de COT, RI, isótopos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org-betume}}$) e geoquímica elementar possibilitaram subdividir a seção estudada em 6 unidades quimioestratigráficas. A parte superior da Fm. Piçarras foi subdividida em duas unidades quimioestratigráficas A e B, respectivamente. A base da Fm. Itapema foi subdividida informalmente em quatro unidades quimioestratigráficas denominadas: C1, C2 e C3 (Figura 12) seguido de um intervalo não amostrado e o topo compreende a unidade D.

Com o propósito de monitorar as variações na composição molecular da matéria orgânica nos intervalos ricos em matéria orgânica, foram calculados razões e índices de biomarcadores para dez amostras. Por sua importância geoquímica, cada uma destas unidades será tratada separadamente.

5.2.1 Unidade A1

Esta unidade abrange o último intervalo de folhelhos com teores de COT > 1% da Fm. Piçarras. É composta por folhelhos pretos (RI entre 86% e 78%) com intercalações de siltitos, sendo os folhelhos predominantes na base. Os teores de COT (3,5 a 0,1%), enxofre (1,07 a 0,1%) e os valores de S2 (15 a 0,72 mg HC/g rocha), IH (670 a 425 mg HC/g COT), tem tendência a diminuir da base para o topo, enquanto os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-24,9‰ e -27,7‰) apresentam tendência inversa. Esta unidade é caracterizada por valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ entre -2,5‰ e -0,78‰ e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre 6,8‰ e 8,6‰, que limitam as camadas esta unidade siliciclástica com os carbonatos da unidade B. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Figura 12 – Perfil geoquímico da seção estudada: Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3) e Fm. Itapema (C1, C2, C3, D1, D2 e D3)



Legenda: Raios gama (GR); Carbono Orgânico Total (COT); Resíduo insolúvel (RI); Isótopos carbono em carbonatos ($\delta^{13}C_{carb}$); Isótopos oxigênio em carbonatos (e $\delta^{18}O_{carb}$); Isótopos de carbono orgânico total ($\delta^{13}C_{org}$); Distribuição de geoquímica elementar a partir de FRX: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Sr, MgO, K₂O, TiO₂ e Zr. Os diferentes tons de cinza são os limites de três unidades ricas em matéria orgânica.

Fonte: Perfil litológico: Renato da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: A autora, 2022.

Tabela 4 – Resultados das análises de COT, pirólise e $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ da matéria orgânica da Unidade quimioestratigráfica A1 da Fm. Piçarras.

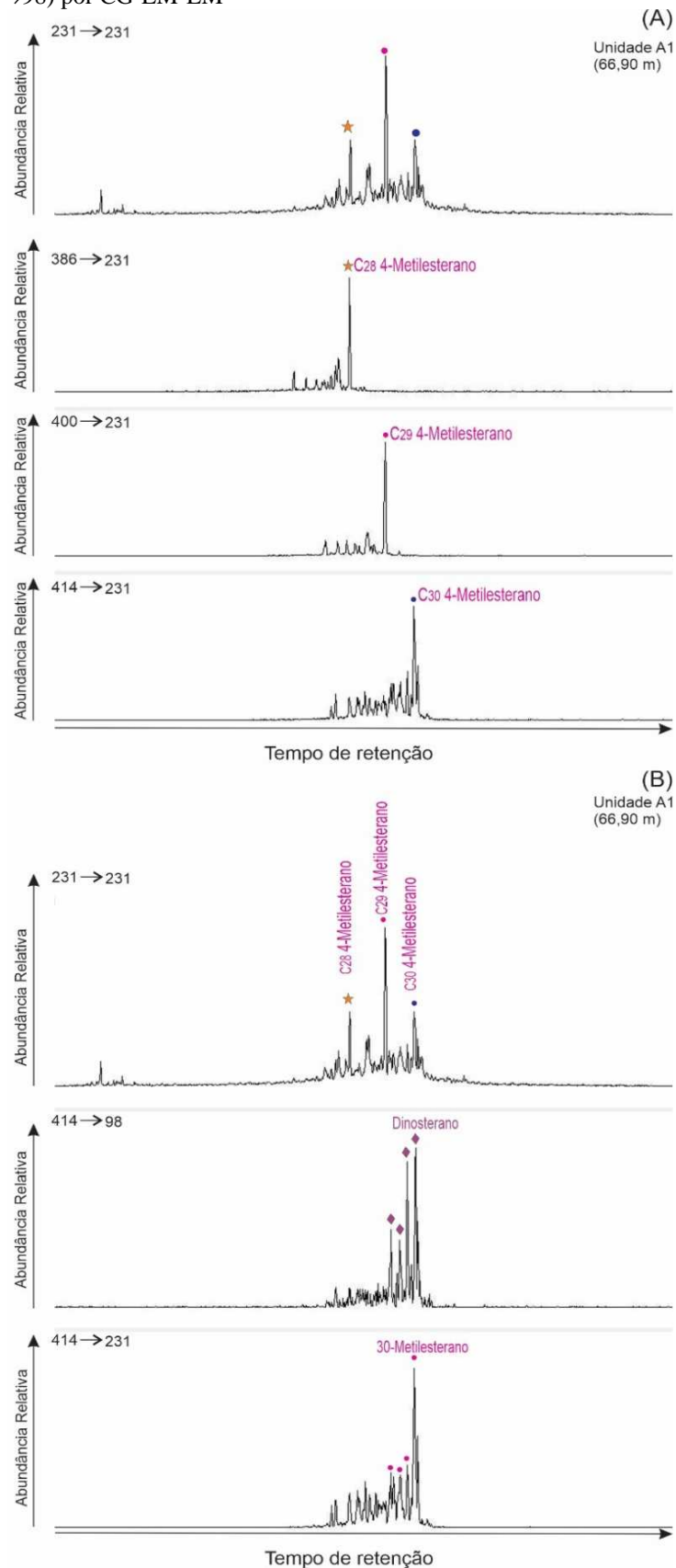
Unidade	Prof (m)	COT (%)	S (%)	R.I (%)	S1 (mg HC/g rocha g)	S2 (mg HC/g rocha)	Tmax (°C)	IH (mg HC/g COT)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)
A1	63,90	0,24	0,12	78,17	0,05	0,99	431	412,50	-26,972
	64,15	0,16	0,17	84,98	-	-	-	-	-
	64,60	0,07	0,10	35,57	-	-	-	-	-
	65,25	3,53	0,72	81,50	0,98	21,53	441	610,48	-24,913
	65,65	0,26	0,25	85,60	0,05	0,72	433	276,92	-26,189
	66,25	0,49	0,23	69,05	0,09	2,08	435	424,49	-27,116
	66,60	1,09	0,55	79,84	0,2	4,97	443	455,96	-27,719
	66,90	2,24	1,07	82,21	1,01	15	435	669,64	-26,563

Fonte: A autora, 2022.

A concentração de SiO_2 varia de 30% a 59,2%, com média de 51%, sendo este o elemento principal, ilustrando em parte, o carácter essencialmente siliciclástico desta unidade. Uma amostra no topo da unidade (68,60 m) apresenta os menores teores de SiO_2 , e maior concentração de CaO e Sr, característica que pode ser atribuída a fácies mais carbonática. Os perfis elementares apresentados na Figura 12 mostram um enriquecimento em SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Zr e Ti O_2 , acompanhados pela concentração de RI.

Os resultados das análises de biomarcadores indicam o predomínio dos hidrocarbonetos lineares sobre os ramificados, presença dos isoprenóides pentamemeteicosano (iC25) e esqualano (iC30), aumento gradativo do índice de gamacerano (0,15 para 0,2) e as razões TPP/C27 $\beta\alpha$ S Diasterano (de 0,9 para 4,18), hopanos/esteranos (de 2,0 para 8,03), C23 Tri/C30 $\alpha\beta$ hopano (0,08 para 0,15) em direção ao topo desta unidade, enquanto diminuem os valores das razões P/F (de 1,13 para 0,87), C29 $\alpha\beta$ /C30 $\alpha\beta$ (de 0,42 para 0,29), C31 $\alpha\beta$ R/C30 $\alpha\beta$ hopano (de 0,16 para 0,05) e C30 $\beta\alpha$ /C30 $\alpha\beta$ hopano (de 0,21 para 0,12) entre os terpanos. A razão Ts/Tm na unidade A se mantém baixa e relativamente constante, as abundâncias relativas dos moretanos também repetem o comportamento do Tm. Os C27 $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos se mantiveram dominantes (valores entre 71,05 e 63,73%) em relação aos C28 e C29 $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos, mas seus valores diminuem da base para o topo. Ainda para essas amostras a análise a partir das massas específicas (GC-EM/EM) dos compostos que fragmentam no íon m/z 217, 231 e 98 permitiu avaliar a série dos 4-Metilesteranos e Dinosteranos, respectivamente, a coeluição entre estes compostos e os esteranos dificultam sua identificação.

Figura 13 – Identificação Série regular dos 4-Metilesterano (íon m/z 231→231) e dinosterano (íon m/z 414→231 e íon 414→98) por CG-EM-EM



Legenda: A) Identificação C_{28} , C_{29} e C_{30} 4-Metilesterano (m/z 386, 400, 414→231); B) Possível ocorrência do dinosteranos, reforçando a presença do C_{30} 4-metil-esterano.

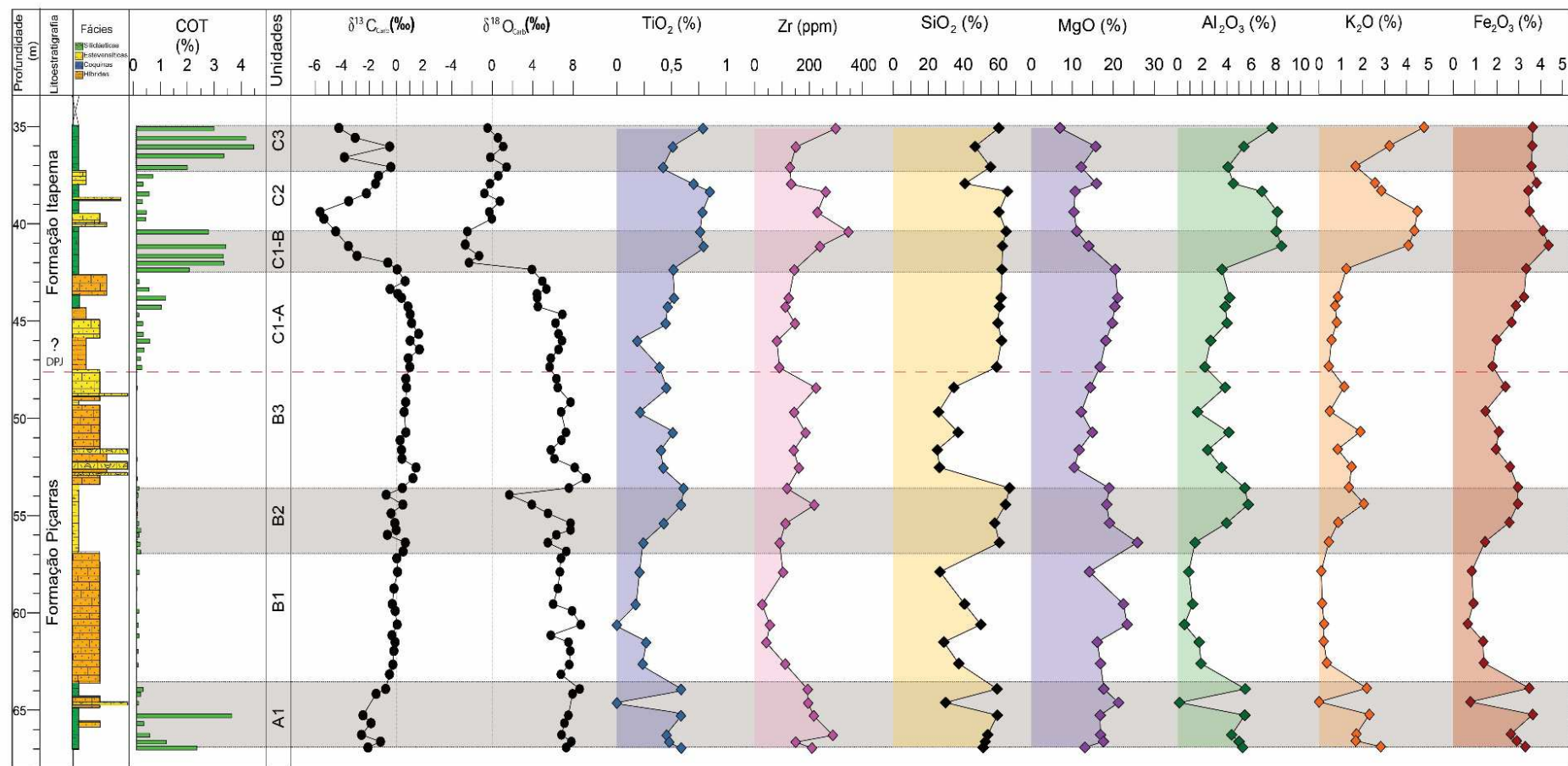
Fonte: A autora, 2022.

A análise das transições com a ocorrência de 4-Metilesteranos (m/z 231→231) e Dinosterano identificado na transição do íon m/z 414→98 (C_{30} 4-metilcolestano), mostra que tais compostos estão presentes nas amostras analisadas (Figura 13). Em toda a unidade nota-se a presença marcante de C_{28} , C_{29} e C_{30} 4-metilesteranos, sendo o C_{29} -4-metilesterano mais abundante que o $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos nas três amostras analisadas (C_{29} 4-Metilesteranos/ $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos entre 1,15, 1,29 e 1,9 aumentando da base para o topo), o que constitui um diferencial em relação as outras quimiounidades.

5.2.2 Unidade B

A base deste intervalo foi definida a partir dos dados de carbono orgânico total (COT<0,06%), enxofre (S<0,15%), resíduo insolúvel (RI de 38%), principalmente fácies carbonáticas, e pelos dados de $\delta^{13}C_{carb}$ e $\delta^{18}O_{carb}$ cujos valores aumentam gradativamente a partir de -0,5‰ e de 6,78‰, respectivamente. No perfil de raios rama espectral, este contato é marcado pelo forte decréscimo da concentração de elementos radioativos (K, Th e U). Uma excursão negativa dos valores de $\delta^{18}O_{carb}$ e $\delta^{13}C_{carb}$ coincidentes com o aumento de RI (de 35% para 90%), reflete uma fácies mais argilosa, com a presença de bioturbações na parte média desta unidade, coincide com a variação nos componentes detríticos: SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , FeO e Zr. Em direção ao topo, o aumento nos teores de RI, a marcante presença de níveis de arenitos híbridos reflete uma diminuição dos valores isotópicos do oxigênio. No entanto, os valores $\delta^{13}C_{carb}$ continuam aumentando apontando a fácies mais carbonáticas permitindo subdividir esta unidade quimioestratigráfica em três intervalos de mais alta frequência denominados B1, B2 e B3 (Figura 14).

Figura 14 – Distribuição elementar de minerais da fase detrítica para as amostras das formações Piçarras e Itapema



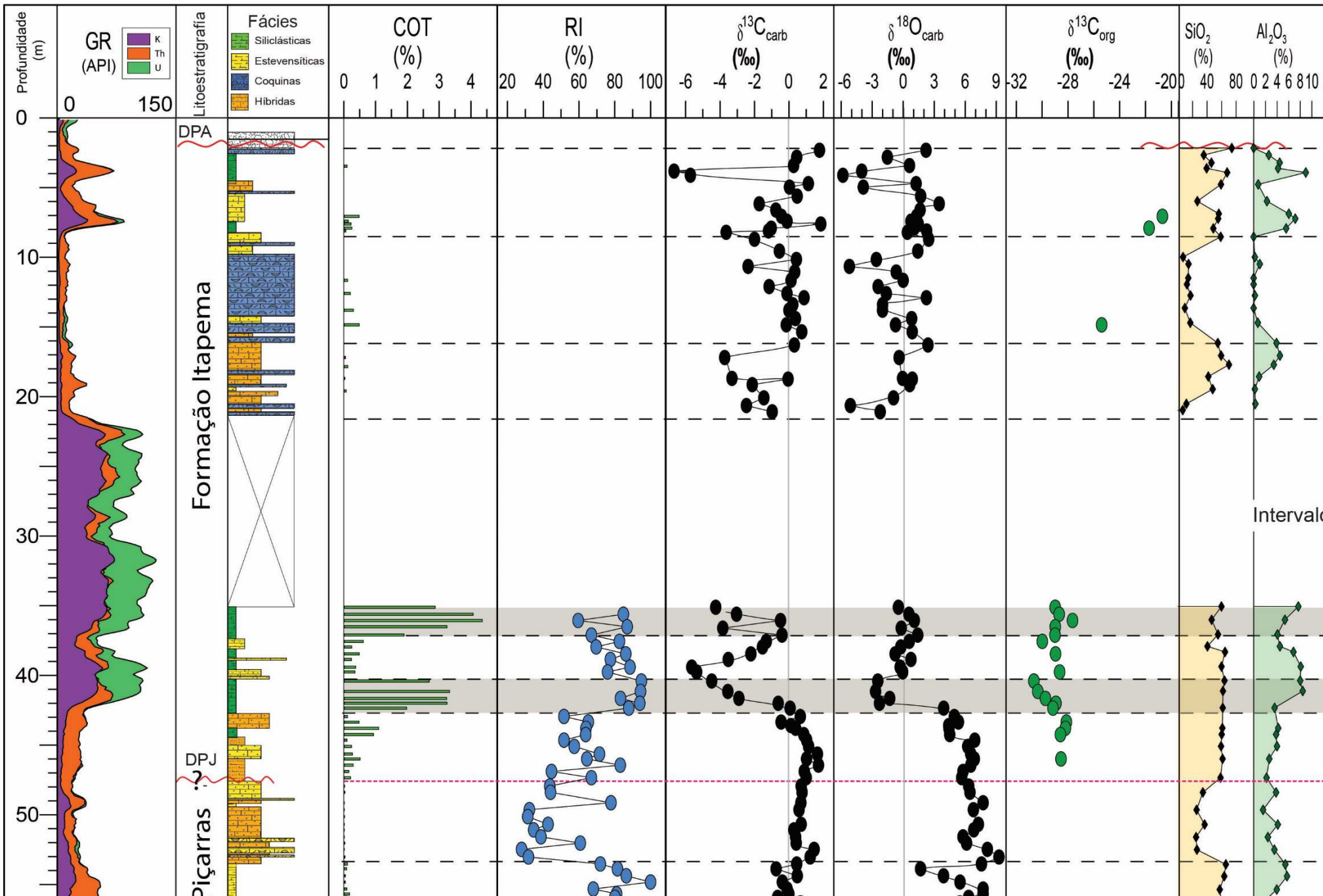
Legenda: carbono orgânico total (COT); Isótopos carbono em carbonatos ($\delta^{13}C_{carb}$); Isótopos oxigênio em carbonatos ($\delta^{18}O_{carb}$); A profundidade (m) é medida a partir do topo do intervalo estudado.

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

5.2.2.1 Subunidade B1

Os dados de resíduo insolúvel entre 33% e 67% indicam um intervalo constituído essencialmente de carbonatos e argilas magnesianas, com teores de COT e S muito baixos, respectivamente entre 0% e 0,10% e entre 0,06% e 0,15% (

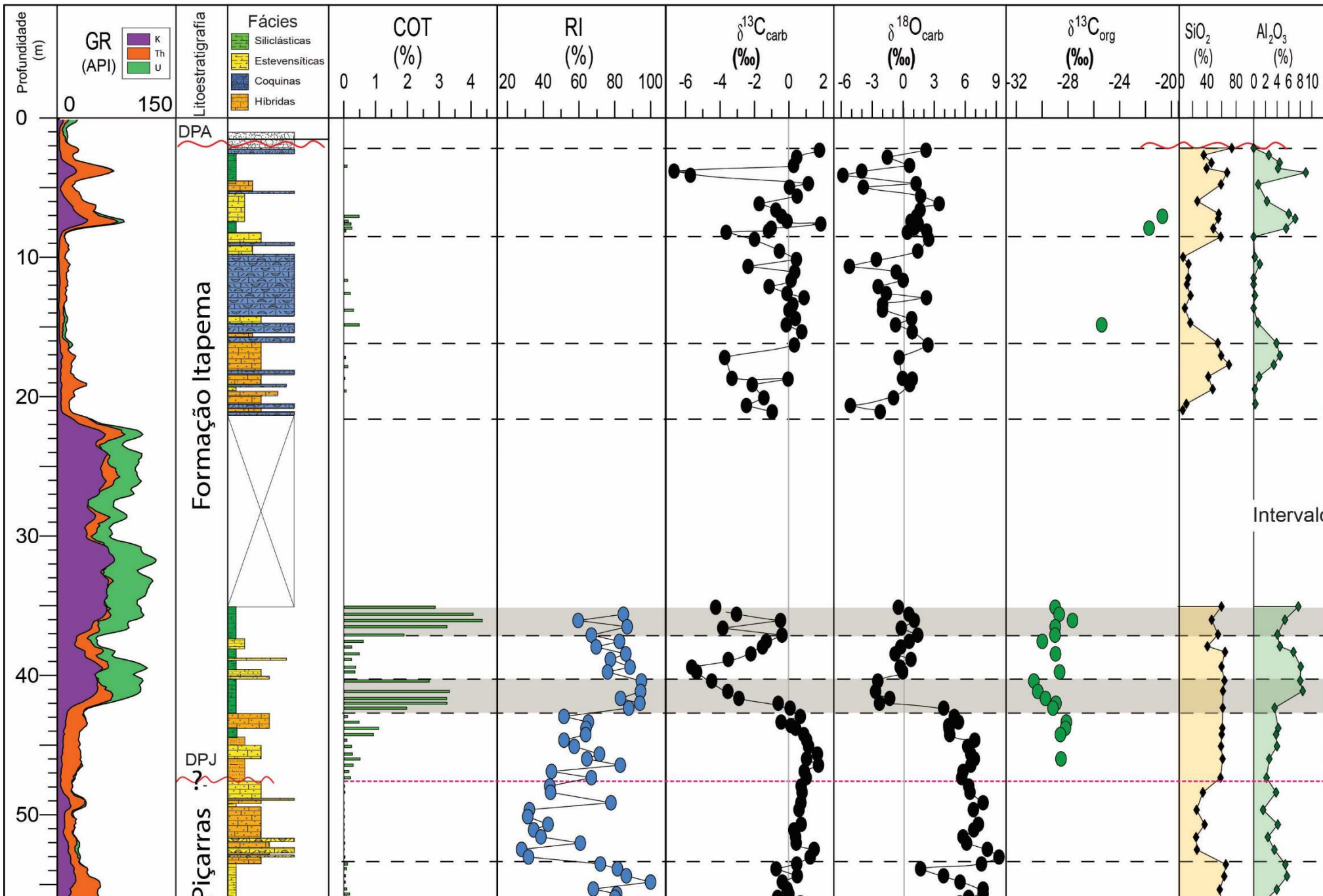
Tabela 5). Litologicamente, as fácies carbonáticas são ricas em talco estevensita (arenitos ligeiramente conglomeráticos), sob a forma de ooides, pelóides, intraclastos e, em menor proporção, bioclastos (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020). Os intervalos mais ricos em talco estevensita são facilmente detectadas pelos seus valores mais elevados em SiO_2 e MgO , diminuição de CaO e valores muito baixos de Al_2O_3 , K_2O e F_2O_3 , TiO_2 e Zr , que podem ser considerados indicadores de baixo aporte de detritos continentais (Figura 12 – Perfil geoquímico da seção estudada: Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3) e Fm. Itapema (C1, C2, C3, D1, D2 e D3)



). Destaque principal é o CaO por ocorrer geralmente em maiores concentrações (27,1% e 60,8%). No geral, os teores de Sr apresentam valores e semelhante ao CaO. O MnO praticamente está ausente em todo o intervalo. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ mostram um aumento de valores, passando de -1‰ na base a torno de 8‰ e 6‰, respectivamente na base e no topo.

5.2.2.2 Subunidade B2

Litologicamente é representada por uma fácies mais siliciclástica representada por intercalações de *mudstone* e siltitos de composição talco-estevensi intensa bioturbação, tipo *gutter cast* (RI entre 70 e 90%), com baixos teores de COT (entre 0,03 e 0,16%) e S (entre 0,04 e 0,12%). O SiO_2 é o mais abundante em outras subunidades. O aumento progressivo na concentração de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 e Zr para o topo (Figura 12 – Perfil geoquímico da seção Itapema (C1, C2, C3, D1, D2 e D3))



), enquanto os teores de CaO (8% -15,8%) e Sr mostram um comportamento inverso, sugerem um incremento substancial de aporte de detritos silisiclásticos, quando comparada com a unidade B1, subjacente (Figura 15). As concentrações de MgO, por sua vez, apresentam os valores mais elevados na base do intervalo com uma tendência geral de decréscimo de 26% a 18,4% e apresentam correlação positiva com SiO₂. O destaque principal é o incremento nos teores de Fe e Mn, que passam a associar-se a diferentes fases minerais (Figura 15). O limite superior desta subunidade é marcado por um aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, que passam de 0,45‰ para 1,23‰ e de 7,57‰ para 9,26‰, respectivamente (

Tabela 5).

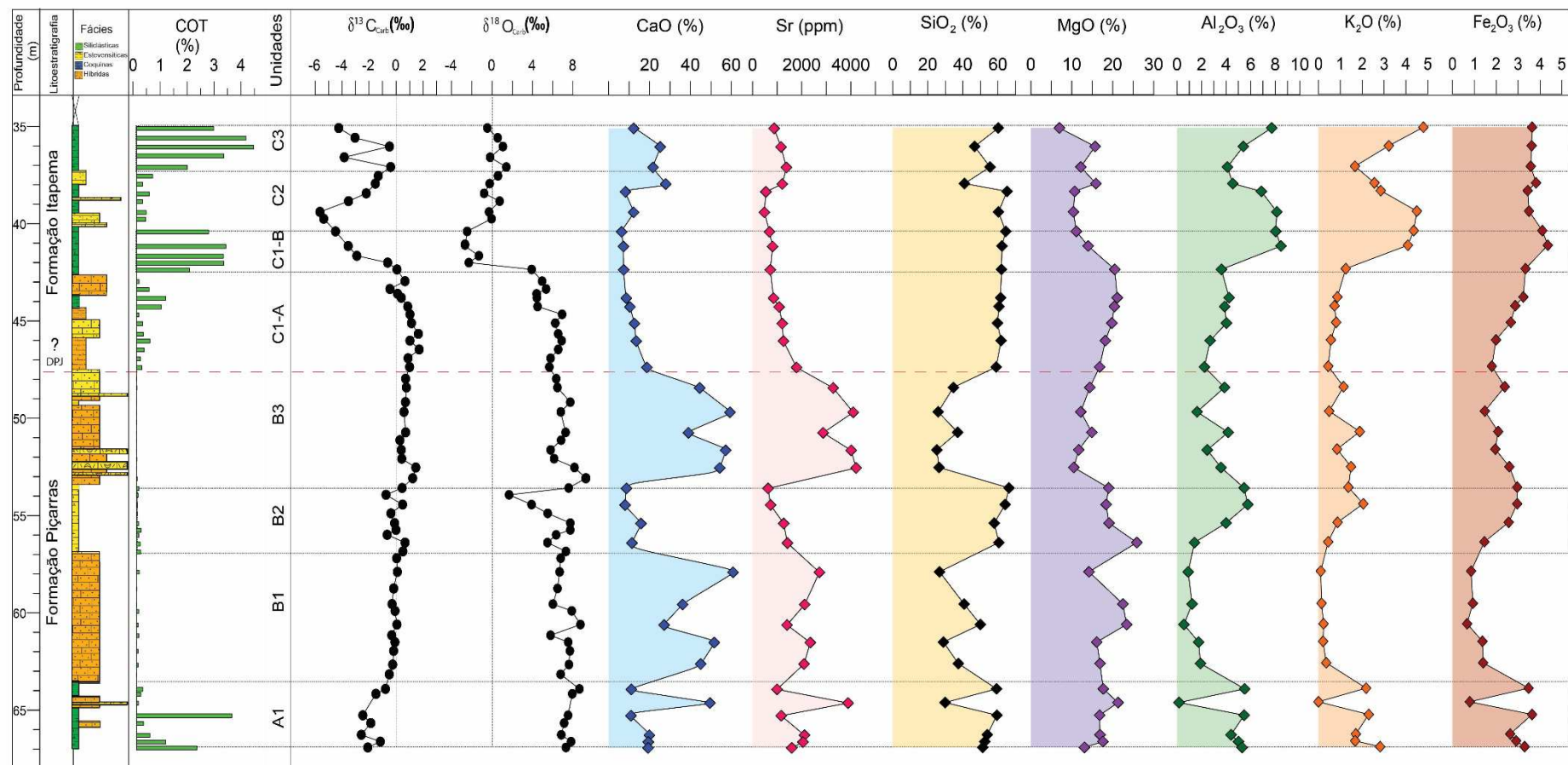
Tabela 5 – Resultados das análises de COT, S, RI, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ para as amostras da Fm. Piçarras, unidades B1, B2 e B3.

Unidade	Profundidade (m)	COT (%)	S (%)	RI (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (‰ VPDB)
B3	48,00	0,01	0,03	43,65	1,00	5,66
	48,45	0,02	0,16	44,09	0,71	6,33
	49,20	0,00	0,06	77,87	0,76	6,46
	49,70	0,00	0,03	32,27	0,69	7,73
	50,20	0,01	0,03	31,35	0,59	6,79
	50,75	0,00	0,08	42,69	0,71	7,27
	51,15	0,00	0,03	34,66	0,29	6,82
	51,65	0,00	0,15	38,74	0,39	5,78
	52,10	0,02	1,49	60,71	0,42	6,13
	52,55	0,00	0,25	27,89	1,46	8,14
	53,10	0,03	0,06	31,75	1,23	9,26
B2	53,60	0,10	0,05	71,94	0,45	7,57
	53,95	0,07	0,04	81,50	-0,75	1,68
	54,45	0,03	0,06	86,45	0,48	3,90
	54,90	0,03	0,12	100,00	-0,38	5,50
	55,40	0,08	0,04	68,00	-0,11	7,73
	55,75	0,16	0,05	81,03	-0,01	7,73
	56,00	0,09	0,07	80,08	-0,66	6,33
	56,45	0,13	0,08	78,80	0,67	5,48
	56,85	0,16	0,09	89,24	0,51	7,30
B1	57,90	0,10	0,08	41,60	0,04	6,78
	58,75	0,01	0,07	39,29	0,10	6,68
	59,55	0,01	0,07	49,41	-0,18	6,47

59,90	0,08	0,06	66,67	-0,30	6,01
60,60	0,07	0,11	33,46	-0,08	7,87
61,15	0,09	0,06	58,27	0,06	8,73
61,50	0,00	0,13	37,15	-0,32	5,78
61,95	0,06	0,09	35,18	-0,09	7,52
62,65	0,06	0,08	40,24	-0,18	7,69
63,15	0,01	0,15	38,10	-0,25	7,59

Fonte: A autora, 2022.

Figura 15 – Distribuição elementar de minerais da fase carbonática para as amostras das formações Piçarras e Itapema.



Legenda: Carbono orgânico total (COT); isótopos oxigênio em carbonatos (e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$);

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

5.2.2.3 Subunidade B3

Os dados de resíduo insolúvel mostram a predominância de fácies mais carbonáticas na base (RI~35%). Sua litologia para o topo é representada por intercalações de fácies híbridas, com fragmentos de rochas vulcânicas, ooides de argilas magnesianas e bioclastos representados por conchas de bivalves, desarticuladas, retrabalhadas e dispersas, além de fragmentos fosfáticos (vértebras, espinhas e escamas de peixes) na base da unidade. Os teores de RI estão entre 28% e 78%, e os de COT são <0,03%. O limite inferior desta unidade é facilmente visualizado pelo aumento marcante nas concentrações de elementos ligados à fase carbonática, Ca e Sr e pela queda acentuada na proporção do MgO, e dos elementos ligados à fase detrítica (Figura 15). Os dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, como na unidade B1, mostram a continuidade do aumento dos valores isotópicos para o topo desta unidade, passando 0,5‰ para 1,5‰. Já os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostram um comportamento inverso, diminuindo da base para o topo, de 9,26‰ para 5,66‰ (

Tabela 5).

5.2.3 Unidade C1

Considerando as diferenças observadas, foi possível subdividir a Unidade C1 em duas subunidades: C1-A e C1-B.

5.2.3.1 Subunidade C1-A

A subunidade C1-A reuniu as 10 amostras da base da Unidade C. Corresponde a uma seção de arenitos, siltitos estevensíticos e *mudstone* híbridos com fragmentos de rochas vulcânicas. Os teores de COT são normalmente baixos, mas é possível distinguir dois eventos de enriquecimento relativos: o primeiro com valores de COT máximo de 0,5% e o segundo intervalo com COT máximo de 1,08%). A concentração de elementos associados na fase detrítica refletem, a partir da base desta unidade, uma tendência de crescimento ascendente nas concentrações de Si, Al, K, Zr e Ti, assim como o Mg e Fe. Já os valores isotópicos de oxigênio, o Ca e o Sr mostram um comportamento inverso (Figura 15).

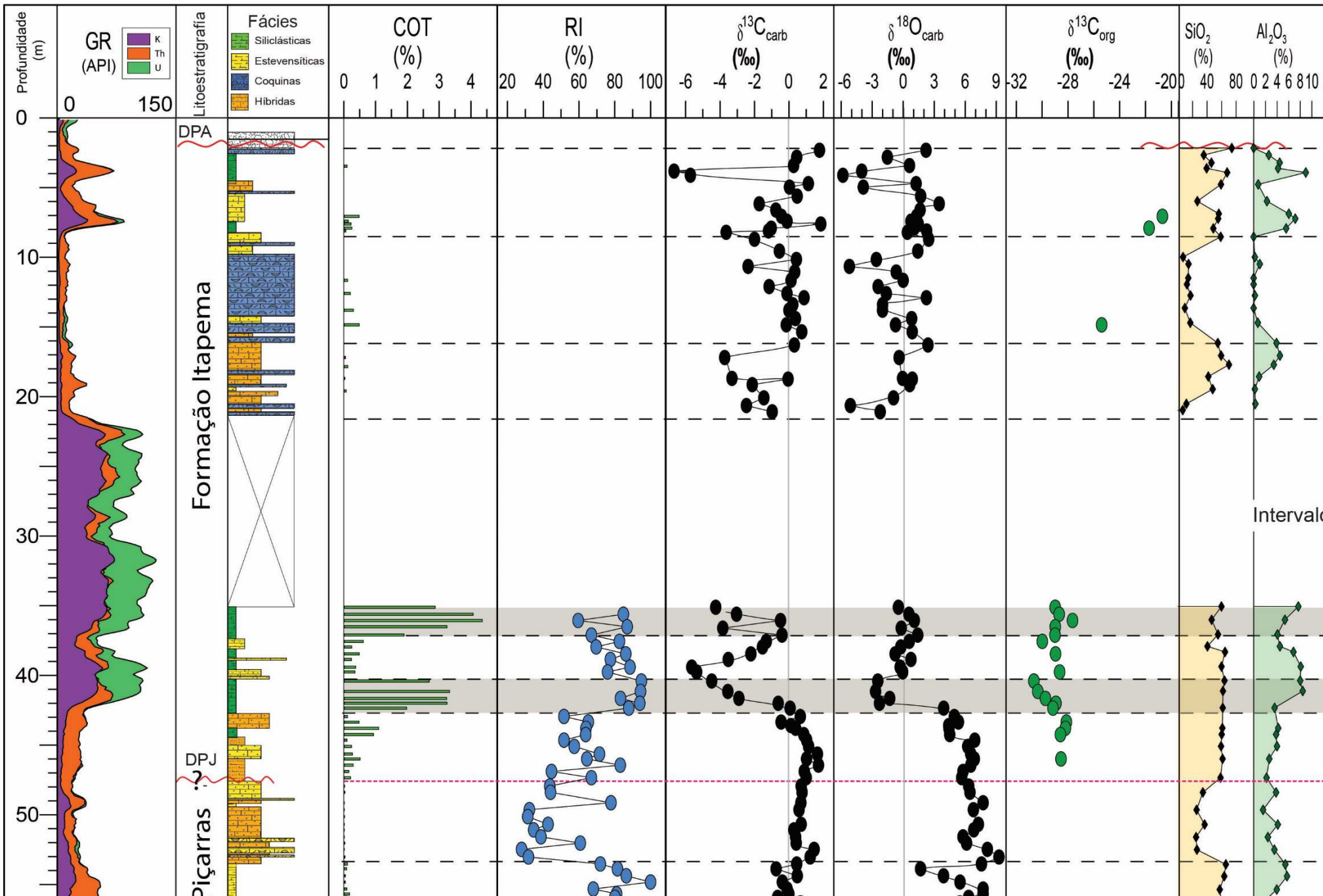
O contato inferior da unidade C1-A com a unidade B3 é marcado por variações abruptas nos dados de composição elementar de Si (de 16,2% para 27,6%), Ca (de 31,85 para 13,4%), Sr (de 3180 ppm a 1336 ppm), $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (de 6,9‰ para 4,4‰), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (de 1,02‰ para 0,39‰).

No segundo intervalo de máximo enriquecimento orgânico (COT 0,92 e 1,08%), onde as amostras foram analisadas, predomina o $n\text{C}_{19}$, mas com tendência de diminuir a proporção dos alcanos de mais alto peso molecular da base para o topo, conforme mostrado pelos dados da razão $n\text{C}_{19}/n\text{C}_{29}$. São feições características desta subunidade a tendência de imparidade entre os n -alcanos de mais alto peso molecular que $n\text{C}_{23}$ como observado na Figura 16. As razões P/F, $P/n\text{C}_{17}$ e $F/n\text{C}_{18} < 1$, valores mais elevados do índice de gamacerano, ($G/\text{C}_{30} \alpha\beta$ hopano =0,4 a 0,5), $i\text{-C}_{25}/n\text{C}_{22}$ (0,17 a 0,20) e a ampla predominância de $\text{C}_{30}\alpha\beta$ hopano em relação aos moretanos, norhopanos e homohopanos. Os terpanos tricíclicos praticamente estão ausentes, razões C_{27} (Ts/Tm 0,43/0,79), 412/Tm=0,44/0,73) (terpano de massa 412 entre o Ts e o Tm pertencente a uma série de terpanos com 17-35 átomos de carbono), menores valores das razões hopanos/esteranos $< 2,56$ e $\text{TPP}/\text{C}_{27}\beta\alpha\text{S}$ Diasterano $< 0,31$. Entre os esteranos predomina o $\text{C}_{27} \alpha\alpha\alpha\text{R}$ (72,19% / 63,8%) com tendência decrescente da base para o topo, enquanto os $\text{C}_{28} \alpha\alpha\alpha\text{R}$ (12,3% / 23,19%) e o $\text{C}_{29} \alpha\alpha\alpha\text{R}$ (17,11 a 18,25%) mostram tendência inversa (Figura 18).

5.2.3.2 Subunidade C1-B

A subunidade C1-B é uma seção constituída de folhelhos (RI= 83/95%) e seu contato com a subunidade subjacente é marcado por uma rápida mudança para -2,3‰, com enriquecimento dos isótopos mais leves. Também mostram diferenças acentuadas em todos os outros parâmetros descritos na unidade C1 (S1 (0,68%), S2 (18,43 - 22,95 mg HC/g rocha) e o IH calculado varia entre 679 e 712 mg HC/g COT (Tabela 6).

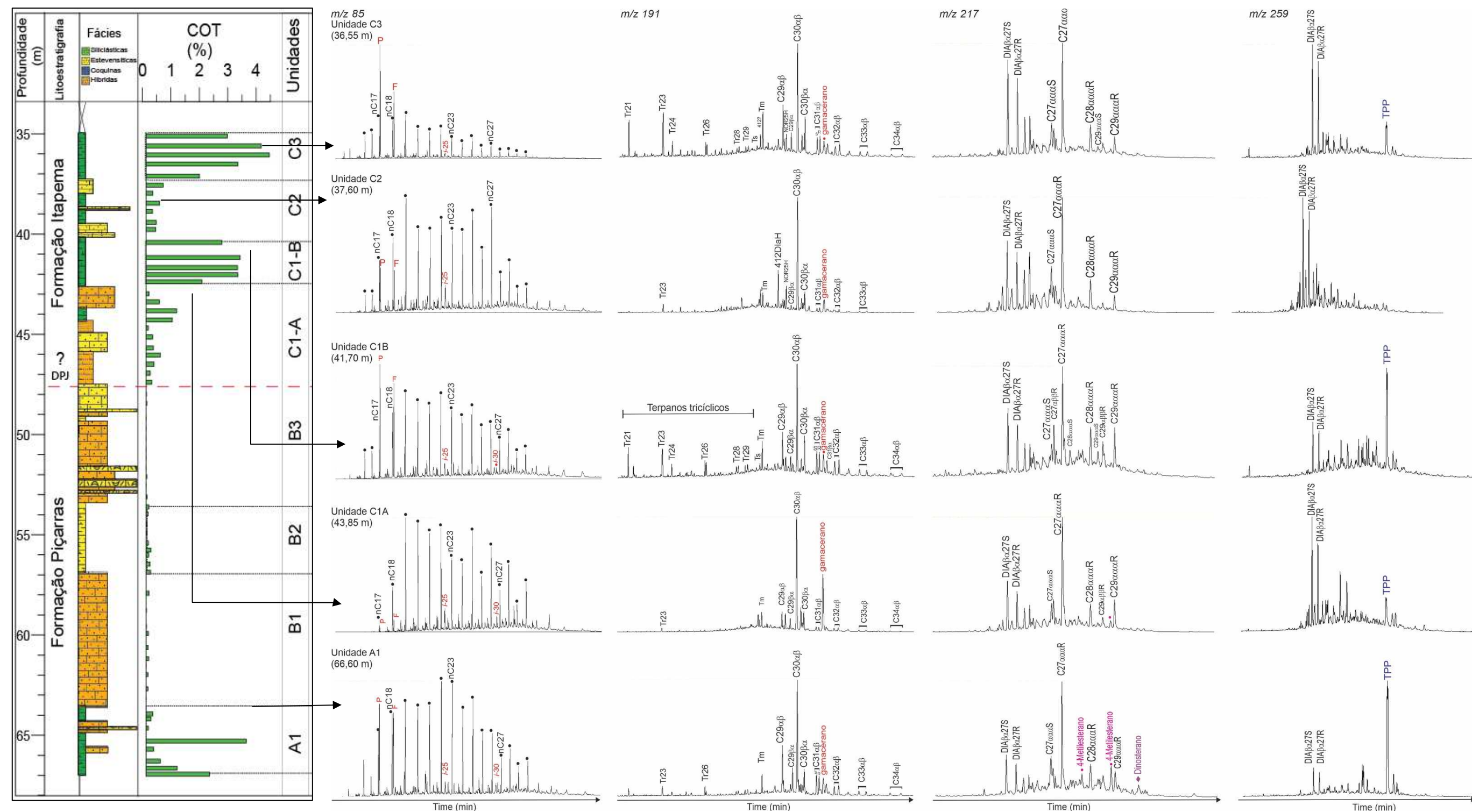
Os teores de SiO₂ se mantiveram constantes em função da profundidade, na média de 61%. Já os elementos Al, K, Ti, Fe e Zr se destacam por apresentarem maiores teores nas unidades subjacentes, coincidente com os maiores teores de COT e resíduo insolúvel. Embora com diferentes magnitudes e amplitudes de variação, estes elementos também se destacam na subunidade C1-B (Figura 12 – Perfil geoquímico da seção estudada: Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3) e Fm. Itapema (C1, C2, C3, D1, D2 e D3))



). O MgO tem um comportamento decrescente, valores máximos de 21% na base da unidade a 11% no topo. O Mn exibe elevada amplitude de variação, um conjunto de amostras apresentando enriquecimentos tênues e outro estão ausentes. Também é observado um aumento progressivo do Fe ao longo da subunidade, sugere associação entre o transporte de Fe reativo e de matéria orgânica para os sedimentos.

Entre os alcanos lineares, o nC_{19} é o mais abundante (razão nC_{19}/nC_{29} entre 2,0 e 3,20), mostrando menor imparidade entre os n-alcanos $> nC_{23}$, e as razões P/F, P/nC_{17} , $F/nC_{18} > 1$ (Figura 16). Entre os biomarcadores apresentam valores muito baixos o índice de gamacerano (ao redor 0,14) e aumento das razões moretanos, norhopanos e homohopanos em relação ao $C_{30}\alpha\beta$ hopano. Por outro lado, nesta unidade ocorrem os valores mais elevados das razões hopanos/esteranos (entre 4,89 e 8,18), TPP/ $C_{27}\beta\alpha$ Diasterano (2,03 a 4,31) diminuição das razões C_{27} (Ts/Tm), 412/Tm. Entre os esteranos predomina o $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos (56/42,8%), diminuindo da base para o topo, e de $C_{28}\alpha\alpha\alpha R$ (21/30%) e $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ (de 19,79 para 30,28%) aumentando em sentido inverso.

Figura 16 – Perfil litológico e cromatogramas íon m/z 85, 191, 217 e 259 para as amostras das formações Piçarras e Itapema.



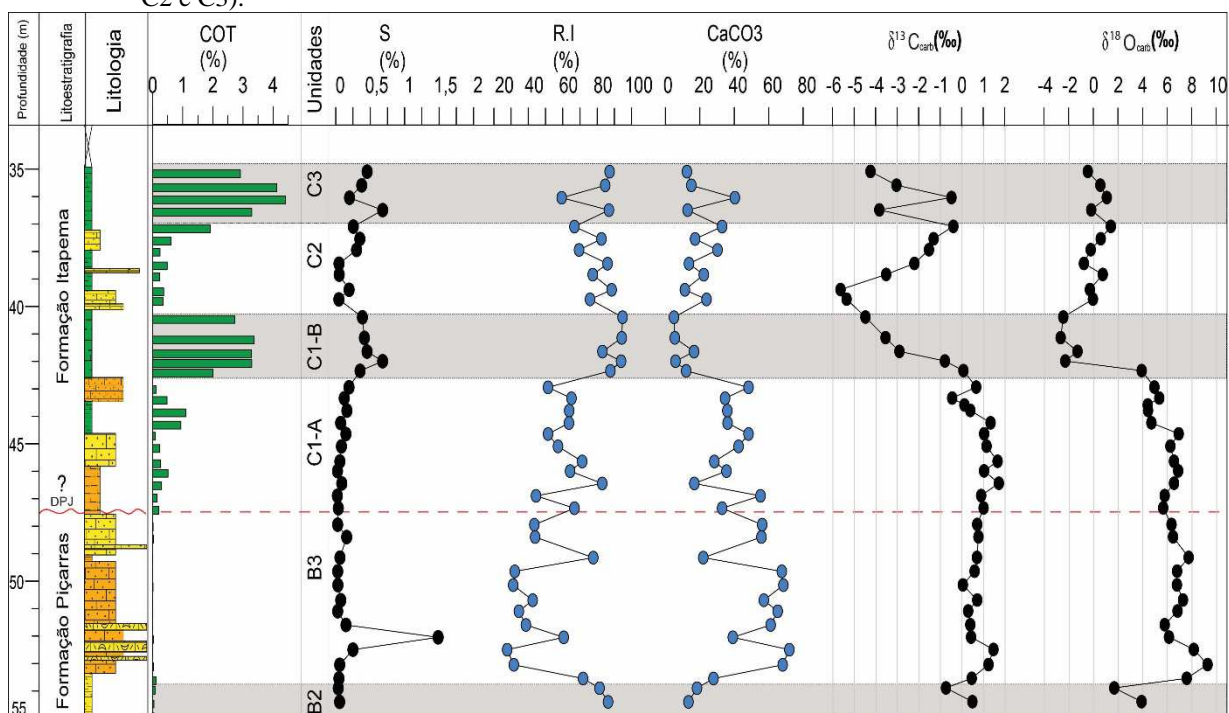
Legenda: carbono orgânico total (COT); Pristano (P); Fitano (F); nC17- a nC27 = $C_{17} - C_{27}$ n-alcenos; isoprenóides acíclicos (*i*-25; *i*-30) Terpano tricíclico (Trn); hopanos ($C_n\alpha\beta$; $C_n\beta\alpha$); diasteranos ($Dia\beta\alpha_n$); esterano ($C_n\alpha\alpha\alpha R$); $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico (TPP).

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

5.2.4 Unidade C2

A unidade C2 é formada por margas intercaladas com fácies híbridas (siltitos compostos por bioclastos, ooides e pelóides estevensíticos com fragmentos de rocha vulcânica), RI entre 70% e 89%, podendo tratar-se de ritmitos, representados por intercalações de litologias mais e menos carbonáticas, onde os teores de COT são maiores nos intervalos de RI mais elevados (Figura 17), mas com tendência de aumento dos teores de CaCO_3 , CaO , MgO e Sr nas amostras do topo. Na fase siliciclástica observou-se o mesmo padrão oscilante no SiO_2 , TiO_2 e Zr , enquanto o Al_2O_3 e K_2O mostram valores sistematicamente menos elevados para o topo. Esta variação litológica rítmica também produz modificação isotópica nos dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, onde as margas são enriquecidas no isótopo mais pesado (^{18}O) e os folhelhos no isótopo mais leve (^{16}O).

Figura 17 – Perfis quimioestratigráficos formações Piçarras (unidades B2 e B3) e Itapema (unidades: C1A, C1B, C2 e C3).



Legenda: carbono orgânico total (COT); enxofre (S); resíduo insolúvel (RI); Carbonato (CaCO_3); isótopos de carbono e oxigênio ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$).

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022

A principal característica desta unidade em relação a unidade C1-B são seus baixos teores de COT (entre 0,22 e 0,60%), a tendência decrescente nos teores dos elementos Al e K (entre 4,3 e 2,3%) e a reversão dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (de -2,47‰ para -0,05‰) e de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (de -5,36‰ para 1,32‰), aumentando da base para o topo da unidade C2, com enriquecimento dos isótopos mais pesado (C^{13} e O^{18}).

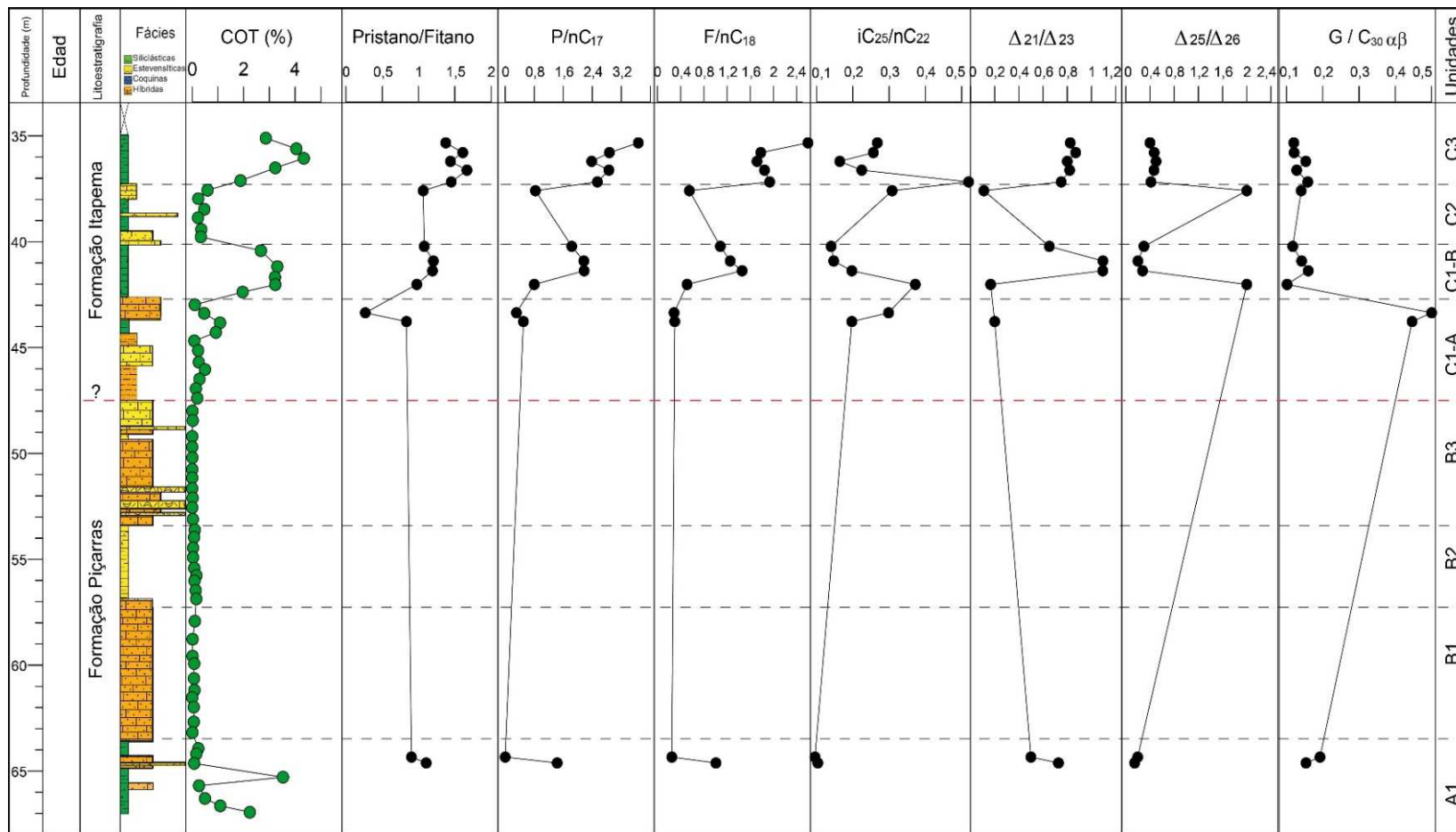
Devido aos seus baixos teores de COT, apenas uma amostra foi analisada para biomarcadores. Nos cromatogramas observa-se uma bimodalidade, com uma moda em $n\text{C}_{19}$ e outra em $n\text{C}_{27}$, razões P/F de 1,06 e $P/n\text{C}_{17}$ e $F/n\text{C}_{18} < 1,0$. Ressalta-se a presença de $i\text{-C}_{25}$, com uma razão $i\text{-C}_{25}/n\text{C}_{22}$ de 0,34, bem superior à observada na parte superior da unidade subjacente (Figura 18), associado a muito baixa proporção de terpanos tricíclicos ($\text{Tr}_{23}/\text{C}_{30}\alpha\beta$ hopano = 0,07) e o aumento da proporção de $\text{C}_{30}\alpha\beta$ hopano em detrimento dos moretanos, norhopanos e homohopanos. As razões $\text{TPP}/\text{C}_{27}\beta\alpha\text{S}$ Diasterano (0,05) e hopanos/esteranos (0,98) são muito baixas quando comparado com as unidades subjacentes.

5.2.5 Unidade C3

A Unidade C3 compreende, também, um intervalo com intercalações rítmicas de folhelhos calcíferos e margas (RI= 60% a 87%), com os teores elevados de COT (1,9% a 4,3%) e IH entre 689 e 789 (mg HC/g COT). Os valores S2 estão entre 13,69 e 34,27 mg HC/g rocha mostram uma muito boa correlação com os dados de COT. Já os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{cot}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{betume}}$, respectivamente com valores entre -29 ‰ e -27,7‰ e entre -30,2‰ e 29,7‰ mostram uma melhor correlação com os dados de COT (Tabela 6 e Figura 17).

Esta ritmicidade fica mais evidente quando se compara os dados isotópicos na fácies mais carbonáticas, uma vez que os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ aumentam nas amostras com os teores de carbonatos mais elevados. Os elementos que justificam este comportamento refletem valores flutuantes de Ca, Mg, e Mn, sendo teores mais altos nos níveis associados à fase carbonática. No entanto, os teores de SiO_2 predominam ao longo da unidade (entre 46% e 60%) mostrando também o mesmo padrão, mas com correlação negativa com relação ao CaO. Entretanto, o destaque principal é o incremento nos teores dos elementos Al, K, Zr, e Ti definindo a unidade C3, enquanto o Fe se mantém constante.

Figura 18 – Dados geoquímicos para amostras da Fm. Piçarras (unidade A1) e Itapema (unidades: C1A, C1B, C2 e C3).



Legenda: Carbono orgânico total (COT); razões: Pristano/nC₁₇ (P/ nC₁₇); Fitano/nC₁₈ (F/ nC₁₈); Terpanos tricíclicos C₂₁/C₂₃ (Δ₂₁/Δ₂₃); Terpanos tricíclicos C₂₅/C₂₆ (Δ₂₅/Δ₂₆); Gamacerano /C₃₀αβ hopano (G/ C₃₀αβ).

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

Tabela 6 – Resultados de COT, pirólise com o parâmetro calculado de IH e isótopos de carbono e oxigênio da Fm. Itapema, unidades C1, C2 e C3.

Unidade	Prof. (m)	COT (%)	S (%)	R.I (%)	S1 (mg HC/g rocha)	S2 (mg HC/g rocha)	Tmax (°C)	IH (mg HC/g COT)	d ¹³ C _{org} (‰)
C3	35,15	2,86	0,46	87,35	4,17	19,71	426	689,16	-28,992
	35,65	4,05	0,38	84,80	3,91	29,49	432	728,15	-28,685
	36,10	4,34	0,20	59,52	2,85	34,27	431	789,63	-27,651
	36,55	3,23	0,69	86,96	1,75	25,37	432	785,45	-28,984
	37,15	1,88	0,26	66,93	1,76	13,69	434	728,19	-29,007
C2	37,60	0,60	0,35	82,61	0,33	3,55	439	591,67	-29,99
	38,00	0,23	0,31	69,60	-	-	-	-	-
	38,50	0,47	0,05	86,17	0,09	2,30	444	489,36	-28,964
	38,90	0,22	0,05	77,56	-	-	-	-	-28,65
	39,45	0,35	0,20	88,54	-	-	-	-	-
	39,80	0,34	0,05	75,98	0,08	1,47	432	432,35	-
C1-B	40,45	2,67	0,39	94,88	1,45	18,43	430	690,26	-30,643
	41,20	3,31	0,42	94,40	1,81	22,48	431	679,15	-30,338
	41,70	3,22	0,46	83,20	2,27	22,95	429	712,73	-29,747
	42,05	3,23	0,68	94,00	1,93	22,18	432	686,69	-28,934
	42,40	1,96	0,36	87,80	1,6	13,16	430	671,43	-29,164
C1-A	43,00	0,10	0,20	51,59	-	-	-	-	-
	43,40	0,46	0,13	65,20	0,15	2,37	433	515,22	-28,126
	43,85	1,08	0,17	63,89	0,51	5,82	436	538,89	-28,203
	44,30	0,92	0,07	63,75	0,44	5,2	436	565,22	-28,587
	44,70	0,08	0,15	51,60	-	-	-	-	-
	45,15	0,23	0,09	57,37	-	-	-	-	-
	45,70	0,26	0,06	71,43	-	-	-	-	-
	46,05	0,50	0,03	64,40	0,16	2,56	440	512,00	-28,543
	46,50	0,28	0,09	83,07	-	-	-	-	-
	46,95	0,14	0,03	44,62	-	-	-	-	-
	47,40	0,20	0,04	66,93	-	-	-	-	-

Fonte: A autora, 2022.

De todas as unidades, a unidade C3 é a que apresenta os valores das razões P/F (1,4 e 1,71), P/nC₁₇ (2,41 a 3,65) e F/nC₁₈ (1,73 a 2,65) mais elevados. A amostra da base desta unidade é caracterizada por uma menor abundância de moretanos, norhopanos, homohopanos (maior proporção relativa de C₃₀αβ Hopano), do composto de massa 412 (entre o Ts e Tm) e de C₃₀ 17α-diahopano. Observou-se um leve incremento das abundâncias relativas do isoprenoide *i*C₂₅/nC₂₂ na parte media em direção ao topo, a razão C₂₉αβ/C₃₀αβ hopano com valores mais baixos, enquanto as abundâncias relativas do gamacerano mantêm-se baixas (Figura 18). Entre os terpanos, ressalta-se a abundância relativa dos compostos tricíclicos, com predominância do C₂₃, quando comparado com as demais unidades, a razão hopanos/esteranos se mantém entre 1,26 e 1,65 e a de TPP/C₂₇βαS Diasterano entre 0,22 e 0,3. Entre os esteranos predomina o C₂₇ αααR (65% a 71,82%) com menor contribuição do C₂₈ αααR (17,04% a 21,67%) e do C₂₉αααR (10,86% a 11,85%), enquanto os valores da razão C₂₇βαS Diasterano/C₂₇αααR esteranos aumentam, gradativamente, para o topo.

5.2.6 Unidade D

Este intervalo corresponde ao topo da Fm. Itapema e consiste principalmente por coquinas: *rudstone* e *grainstone* compostos por bivalves desarticulados, intercalados com níveis de arenitos estevensíticos, siltitos e argilas ricas em minerais magnesianos. A base deste intervalo foi definida pela queda acentuada da concentração de elementos radioativos (K, Th e U) no perfil de gama espectral e por seus baixos teores de COT (COT<0,5%). Com auxílio dos perfis de elementos maiores, isótopos estáveis de carbono e oxigênio, é possível subdividir a unidade D em três subunidades. Os elementos que justificam esta subdivisão refletem uma menor concentração nos componentes detríticos siliciclásticos na base, marcados pelo incremento nas concentrações de Si, Mg, Fe, Ti, Zr e Mn, definindo as unidades D1 e D3. Já as concentrações de fase carbonática estão representadas pelo aumento expressivo de CaO e Sr na unidade D2.

Os valores δ¹³C_{Carb} que variam principalmente entre -6,7‰ até 2,0‰, e se verificam três grandes perturbações negativas na curva de δ¹³C_{Carb} nas profundidades de 18 m (-3,8‰), 9 m (-3,6‰) e 2 m (-6,7‰) o que limitam as subunidades definidas.

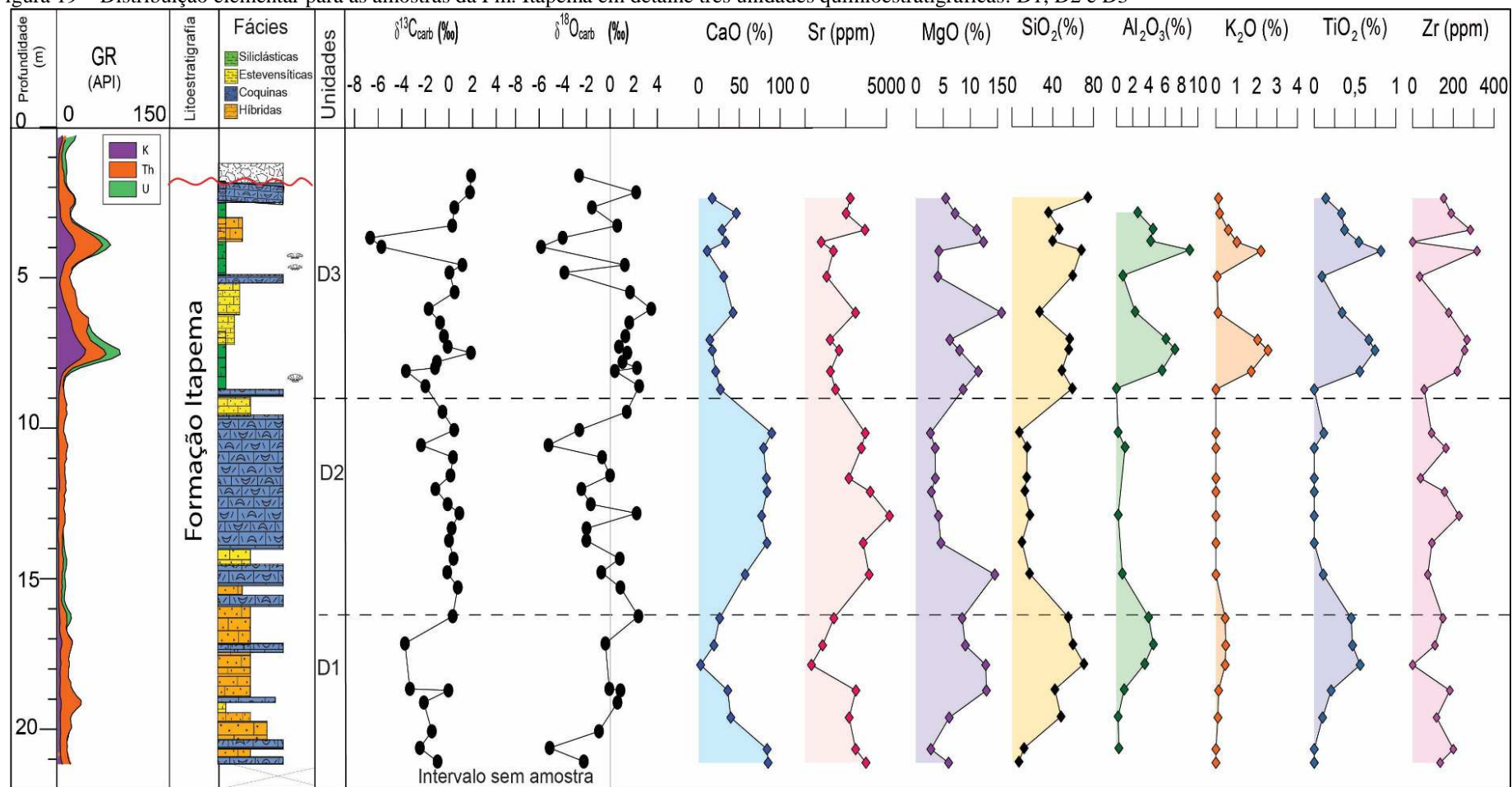
5.2.6.1 Subunidade D1

A subunidade D1 é constituída, em sua maior parte, por arenitos e siltitos estevensíticos, com níveis de *rudstone* bioclástico em sua base. Os baixos valores de GR no perfil gama espectral, refletem maior conteúdo de argila na base da unidade e um caráter mais homogêneo para o topo, principalmente quando comparada com o intervalo no recuperado do testemunho (Figura 19). O destaque principal é o Si com uma tendência crescente, com valores ao redor de 5% na base, aumentando para 33% na parte média da unidade e voltando a valores em torno de 25% para o topo da unidade, o mesmo padrão observado nos elementos Al, Ti e Fe. Já o CaO e o Sr mostram um comportamento inverso, coincidente com as coquinas presentes nesta unidade. O Mg se comporta de forma oposta, ora sugerindo a presença de dolomita, ora de estevensita quando apresenta correlação com SiO₂. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ iniciam em torno de -1‰ e assumem uma tendência negativa até -3,7‰, enquanto os valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostram um comportamento inverso, iniciam em torno -2‰ e desenvolvem uma trajetória positiva até valores próximos de 1‰ (Figura 19).

5.2.6.2 Subunidade D2

A subunidade D2 é caracterizada principalmente por coquinas (*rudstone* e *grainstone* bioclásticos). Esta unidade é mais homogênea em sua curva de raios gama e possui valores mais baixos, aparentando ser uma formação mais limpa do que a unidade D1. A concentração de CaO varia de 57% a 90%, enquanto os teores de Sr tem um comportamento variável entre 5192 ppm e 2698 ppm. Por outro lado, o Mg apresenta uma correlação negativa com relação ao Ca, e o perfil elementar mostra uma tendência decrescente de 24,4% para 4,5%. As concentrações de SiO₂ e Al₂O₃ também marcam uma queda constante nesta unidade, o K, Fe e Ti estão abaixo do limite de detecção (Figura 19). Os dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ são variáveis e flutuam entorno de 0‰ e -3‰. Por outro lado, os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostram variações em alta frequência, mas com tendência negativa de 1‰ na base para -5‰ no topo desta unidade. O topo da unidade foi definido pela queda nos teores de Ca, e os valores muito negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (-3,6‰) e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (-5,22‰).

Figura 19 – Distribuição elemental para as amostras da Fm. Itapema em detalhe três unidades quimioestratigráficas: D1, D2 e D3



Legenda: raios gama (GR); Carbono Orgânico Total (COT); Isótopos carbono em carbonatos ($\delta^{13}C_{carb}$); Isótopos oxigênio em carbonatos ($\delta^{18}O_{carb}$); Resultados dos elementos maiores em forma de óxidos: SiO₂, Al₂O₃; CaO; Sr; MgO, K₂O, TiO₂ e Zr.

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

5.2.6.3 Subunidade D3

A subunidade D3, representa a seção mais superior da Fm. Itapema em contato discordante com a Fm. Barra Velha. É constituída por siltitos híbridos siliciclásticos e *mudstone* (COT<0,5%) com intercalações de finas camadas de *rudstone* bioclástico. Ocorrem dois intervalos com valores de radioatividade mais elevados no perfil de raios gama espectral, chegando alcançar aproximadamente 80°API (U>Th>K). Estes dois eventos radioativos relacionados aos intervalos mais argilosos exibem o mesmo padrão de distribuição de elementos químicos como: SiO₂, Al₂O₃, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃ e Zr, considerados relacionados a fase detrítica, ou seja, oriundos da área externa da bacia de sedimentação e mostram muito boa correlação. O CaO e o Sr mostram um padrão de distribuição semelhantes, mas inversa ao dos elementos relacionados a fase detrítica. Enquanto Mg e Mn esboçam uma tendência de correlação negativa com o enriquecimento em Ca (Figura 19). Os valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ apresentam uma tendência geral de aumento em direção ao topo, passando de -1‰ na base para 1‰, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ são variáveis e mostram uma maior frequência, os valores flutuam entre 1‰ e 4‰. Na parte superior foi diferenciado pelos valores muito negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (-4,02‰ e -5,84‰) e de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (-5,72‰/-6,68‰) próximo do contato discordante com a Fm. Barra Velha.

6 DISCUSSÃO E ANÁLISE QUIMIOESTRATIGRAFICA DA SEÇÃO RIFTE

A principal motivação deste estudo estratigráfico integrado é abordar as condições de paleoclima, anoxia generalizada que afetaram o ciclo biogeoquímico do carbono nos lagos formados durante a fase rifte. Para isto avaliamos os registros preservados na matéria orgânica, suas implicações climáticas e a deposição de sedimentos ricos em argilas magnesianas durante o Cretáceo. A composição química dos sedimentos das formações Piçarras e Itapema fornece informações sobre o clima ao identificar componentes específicos que foram transportados para a bacia durante os períodos de clima úmido com uma tectônica ativa.

6.1 Estratigrafia de Sequências

Os depósitos lacustres são sistemas controlados principalmente pela dinâmica climática, períodos úmidos e secos influenciam diretamente no espaço disponível e no desenvolvimento da fábrica carbonática (CARROLL; BOHACS, 1999). Em outras palavras, pequenas mudanças ambientais levariam a mudanças na luminosidade, na química da água, na energia do fluxo de água e por conseguinte a uma sedimentação cíclica, produz uma sucessão vertical de camadas com características geoquímicas específicas. Portanto, a ciclicidade que ocorre em depósitos lacustres é principalmente controlada pelo balanço hídrico do mesmo, ou seja, pela taxa de entrada de água no sistema (precipitação, rede de drenagem e/ou águas subterrâneas) e taxa de evaporação. O suprimento sedimentar aparentemente ocorre interligado com a variação do nível do lago. Períodos úmidos controlariam a entrada de água na bacia através de cursos d'água que nela desaguam, sendo o principal mecanismo de aporte de siliciclástico no lago, elevando o seu nível de lâmina d'água do lago. Por outro lado, períodos áridos, as taxas de precipitação e de influxo de água pluvial são superadas pela evaporação, levando a um rebaixamento do nível do lago com menor aporte de clásticos (BOHACS et al., 2000).

Para a compreensão da ciclicidade presente na seção estudada, foi realizada a análise estratigráfica dos ciclos limitados por superfícies estratigráficas que possuam a mesma gênese, limitando, portanto, um ciclo completo. Os ciclos foram identificados em média

frequência (dezenas de metros) a partir de perfis elétricos até alta frequência (metro de escala) integrando dados geoquímicos. Embora os conceitos das superfícies estratigráficas tenham sido padronizados, o presente trabalho usou os conceitos adaptados à evolução do sistema lacustre a forma a caracterizar os ciclos em termos de estratigrafia de alta resolução proposto por Magalhaes *et al.* (2020), com nomenclaturas para as superfícies estratigráficas que respeitam a evolução dos lagos, com períodos úmidos e secos. As principais superfícies utilizadas nesta interpretação são: a superfície de máxima retração do lago (SMR) e a Superfície de máxima expansão do lago (SME).

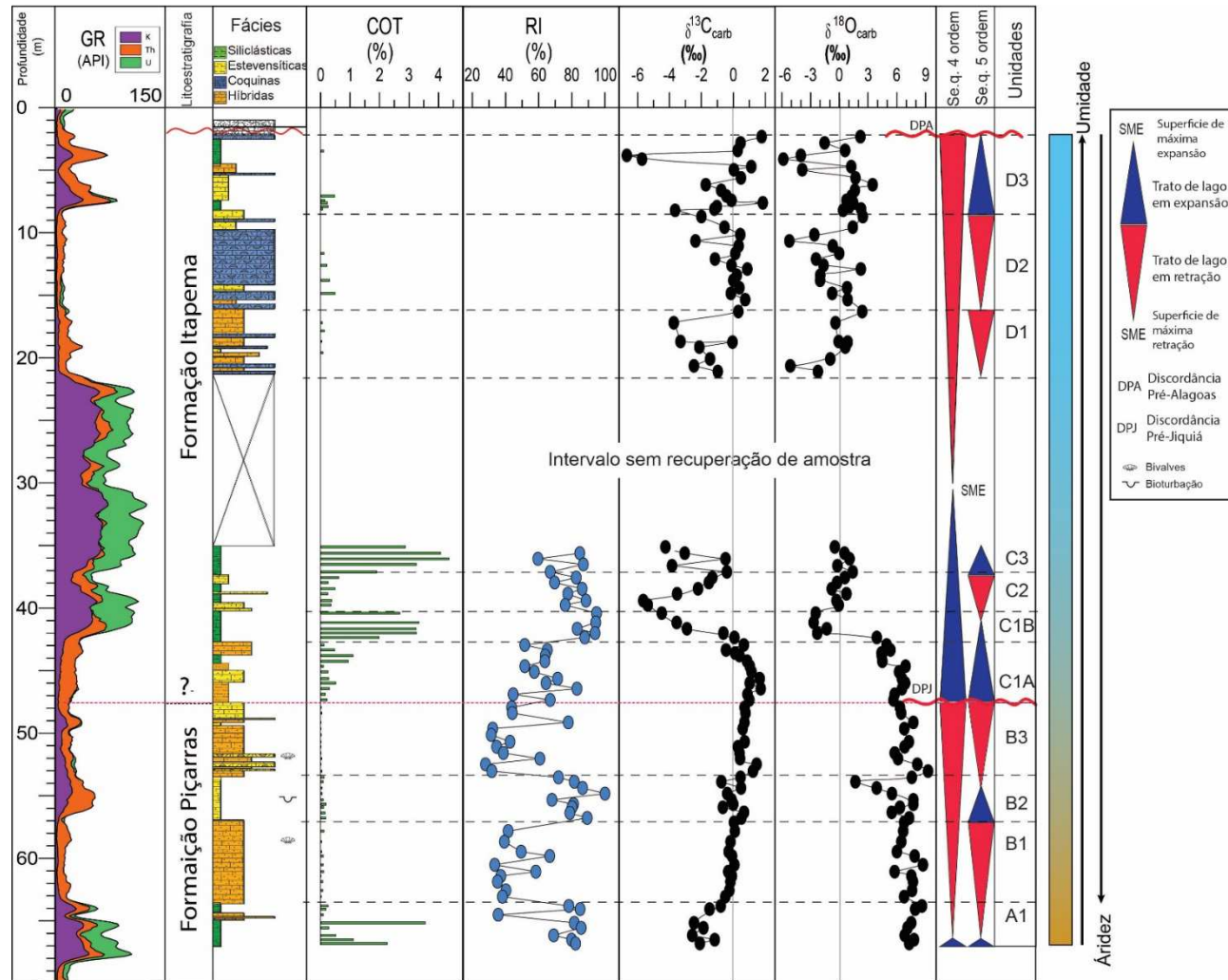
Na Figura 20 são apresentados ciclos em escala métrica (5ª ordem). As litofácies mostram ciclos que se repetem, interpretados a partir dos parâmetros que serviram como principais indicadores de condições de maior umidade: curvas do potássio e tório no perfil gama espectral, aumento dos teores de COT e RI, queda nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e composição elementar vinculados ao aporte de sedimentos siliciclástico. Já o período seco é marcado pelo maior desenvolvimento da fábrica carbonática, (bioclastos), aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ em condições mais rasas, maior salinidade e alcalinidade

A superfície de máxima retração do lago (SMR) marca o limite, até o qual se mantiveram as condições de lago baixo, ou seja, sob condições de maior aridez, tornando a água do lago mais salina e alcalina. Esta condição favoreceu a deposição *grainstone* híbridos ricos em argila magnésiana, topo da Fm. Piçarras, denominado informalmente unidade B3. A partir desse intervalo em direção ao topo da sequência se nota um gradativo aumento da porção siliciclástica, a qual marca a retomada progressiva do aumento do nível de base, caracterizando o início da fase transgressiva, ainda com fases de hipersalinidade. Com o contínuo aumento do espelho d'água, as fácies mais finas (siltitos e folhelhos) avançam em direção a plataforma carbonática. Interpreta-se como o início do predomínio da fase úmida a deposição de camadas mais espessas de folhelho, também facilmente identificadas no perfil de raios gama e pelo aumento nos teores de RI, COT e queda progressiva nos valores dos isótopos de carbono e oxigênio, mas que marca uma importante mudança no regime de sedimentação, uma vez que a partir dela, as fácies siliciclásticas começam a se desenvolver e a predominar. A água mais diluída (menos salina e alcalina), propicia a condições de produtividade orgânica, resultando nas unidades C1B e C3.

A superfície de máxima expansão (SME), que separa estes folhelhos daqueles de trato de lago alto, é reconhecida por representar os valores mais elevados no registro de raios gama e marca o momento que o nível do lago atinge seu máximo relativo para aquele tempo, onde as condições de umidade foram extremas e, portanto, favoreceram a sedimentação

siliciclástica em detrimento da carbonática. Como o intervalo entre 36 e 21 metros não houve recuperação de amostra, adotou-se, provisoriamente, a profundidade de 32 m como o ponto de máxima expansão do lago. A partir da profundidade de 22 m a sedimentação carbonática gradativamente passa a dominar em relação a sedimentação siliciclástica, os teores de COT diminuem rapidamente, representando o início de um lago em retração em períodos secos. Com a contínua diminuição do nível do lago, o corpo de água se torna progressivamente mais saturado em íons e, conseqüentemente mais salino e alcalino, caracterizando a unidade quimioestratigráficas D1. Na unidade D2 a predominância de intervalos ricos em *rudstone* e *grainstone* ricos em bioclastos sugerem condições de maior energia, águas rasas e menos alcalinas. Finalmente, na unidade D3, uma mudança rápida do nível do lago (enriquecimento da proporção dos elementos detríticos) colmata a plataforma carbonática. Por fim, com a retração máxima do lago, as porções mais altas da plataforma carbonática foi totalmente exposta, dando origem a denominada discordância erosiva Pré-Alagoas.

Figura 20 – Perfil isotópico das formações Piçarras e Itapema.



Legenda: raios gama (GR); carbono orgânico total (COT); Resíduo insolúvel (RI); Isótopos carbono em carbonatos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$); Isótopos oxigênio em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$); DPJ: Discordância Pré-Jiquiá; DPA: Discordância Pré-Alagoas.

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

6.2 Evolução do lago a partir da geoquímica

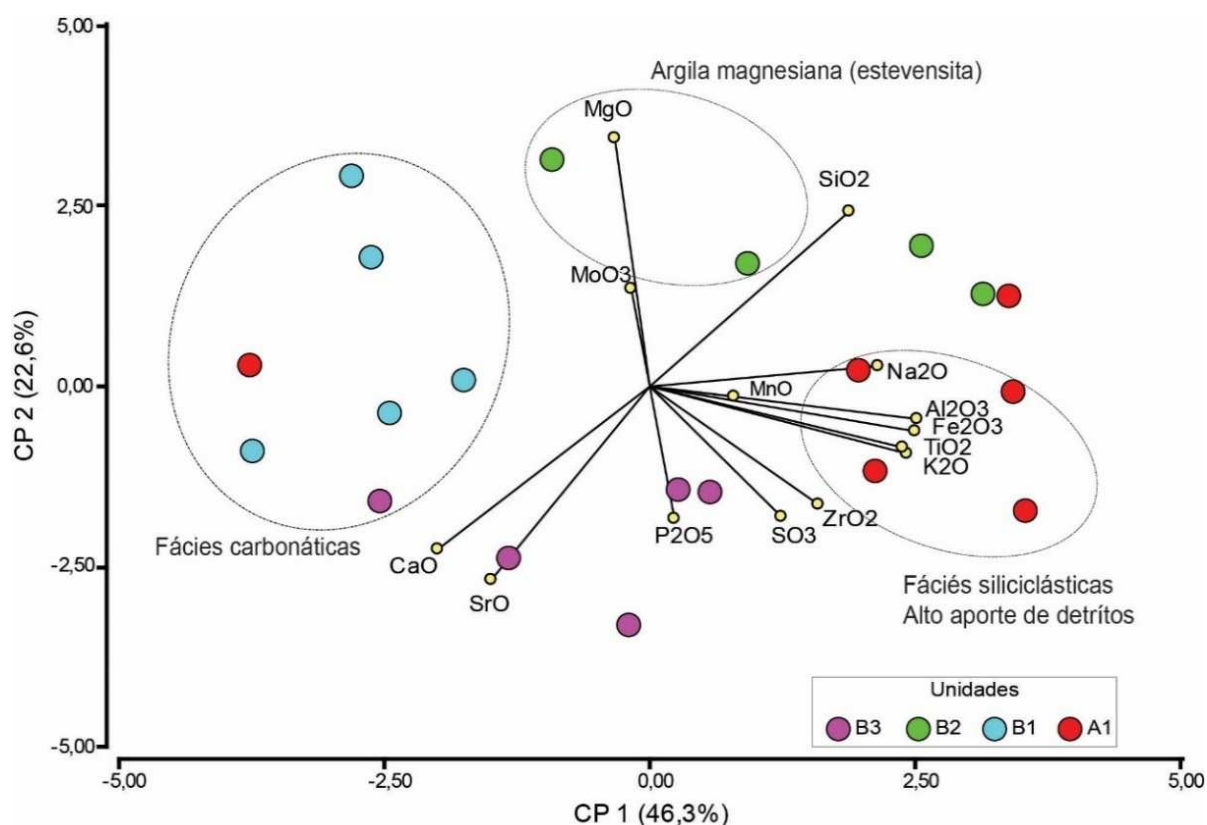
Muitos dos parâmetros da geoquímica orgânica e isótopos estáveis de carbono e oxigênio descritos para os depósitos da fase rifte da Bacia de Santos e Campos foram previamente apresentados exclusivamente na forma de avaliação de rochas geradoras principalmente lacustre (MELLO et al., 1988b, 2011; RODRIGUES; TAKAKI, 1987; TAKAKI; RODRIGUES, 1984; TRINDADE; DIAS; MELLO, 1995). Com a testemunhagem quase contínua, considerou-se esta seção como a principal referência para as discussões sobre a fase rifte. Com o objetivo de mostrar como este intervalo estratigráfico evoluiu verticalmente em termos de composição orgânica e de paleoambiente, desenvolvemos uma visão mais detalhada da evolução do lago na área do campo de Lula na Bacia de Santos.

Os dados geoquímicos referentes à rocha total e aqueles derivados do estudo da matéria orgânica solúvel possibilitaram reconhecer quatro intervalos principais com características geoquímicas distintas, que controlaram a evolução do lago e podem ser sugeridos para cada cenário geológico durante o final do Barremiano e o EoAptiano inferior. O ambiente tectônico distensivo da fase rifte condiciona o espaço de acomodação e a paleogeografia da bacia. Os ciclos do nível do lago e o potencial de exposição são expressos de acordo com a composição elementar, fácies e *proxies* geoquímicos.

6.2.1 Unidade A1

A unidade A1 representa a fase mais ativa da evolução do rifte, compreendendo uma sequência siliciclástica (altos teores de: Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , ZrO e TiO_2) com folhelhos ricos em matéria orgânica. Na análise dos componentes principais (PCA) para a Fm. Piçarras (Figura 21). Constatou-se na unidade A que os minerais detríticos têm maior peso no gráfico na componente principal 1 (CP1), indicando que os elementos Al, Si, K, Fe, Zr e Ti têm uma correlação direta entre si.

Figura 21 – Resultado de análises de componentes principais para as Unidades A, B1, B2 e B3 da Fm. Piçarras

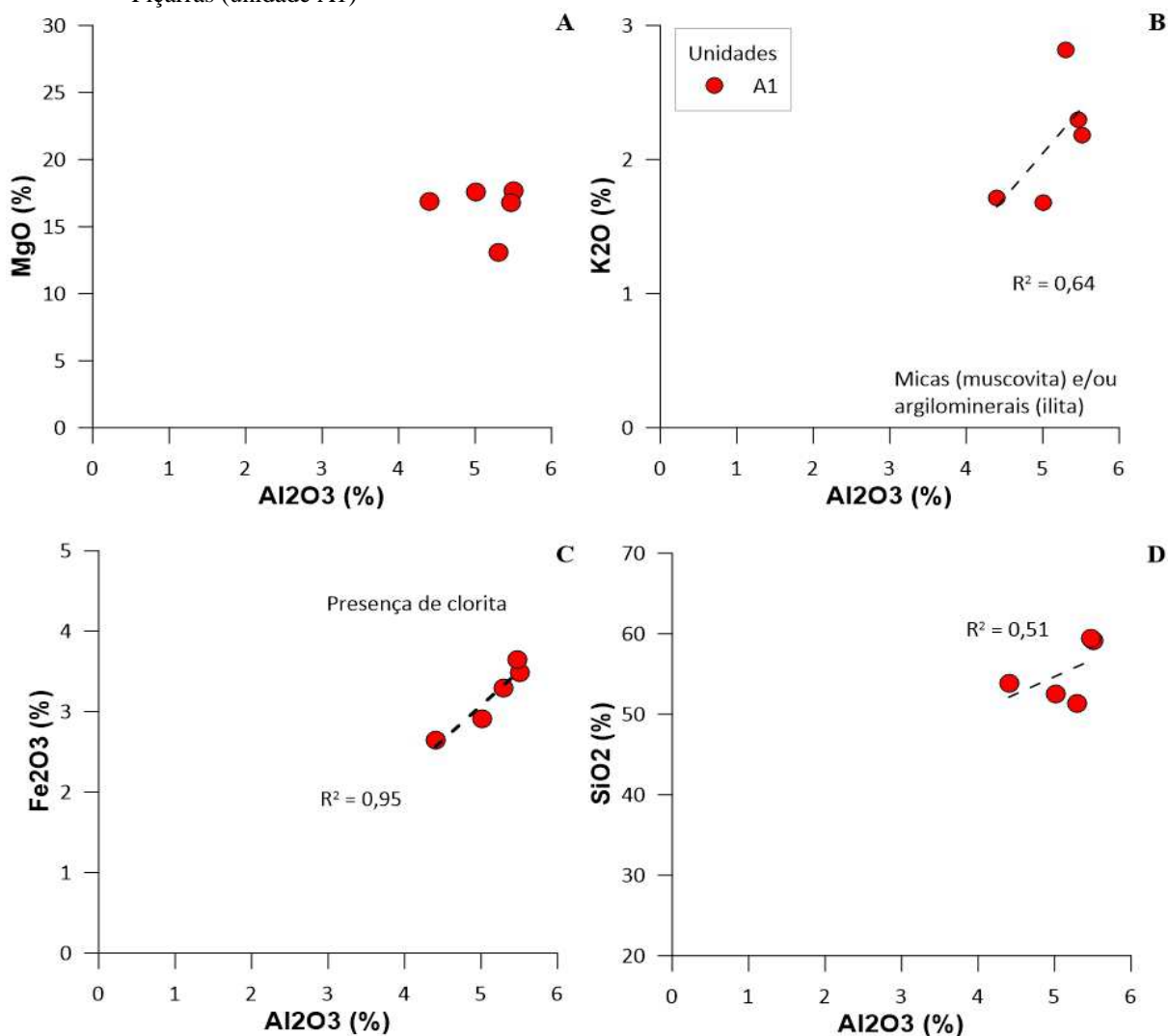


Legenda: componente principal (CP). Os números entre parêntesis indicam a proporção da variabilidade global explicada pelos respectivos eixos

Fonte: A autora, 2022.

Observa-se que o padrão do perfil de raios gama espectral mostra uma assinatura distinta, atingindo valores maiores (K, Th e em especial no conteúdo de U), pelo predomínio de fácies finas ricas em matéria orgânica. O alto conteúdo de siliciclásticos dado pelo comportamento nas curvas de K e Th no perfil de raios gama espectral (amostra 68 m, intervalo não testemunhado) marca a superfície de expansão máxima do lago. À medida que esta influência continental foi sendo atenuada, a tendência decrescente de material terrígeno siliciclástico (Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , ZrO e TiO_2) marca o início do trato no lago em retração (TLR). Já o comportamento semelhante entre o SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O estaria relacionado à presença de ilita e/ou feldspato potássico numa sequência principalmente argilosa (Figura 22).

Figura 22 – Relação entre elementos maiores MgO, K₂O, Fe₂O₃ e SiO₂ versus Al₂O₃ em amostras da Fm. Piçarras (unidade A1)

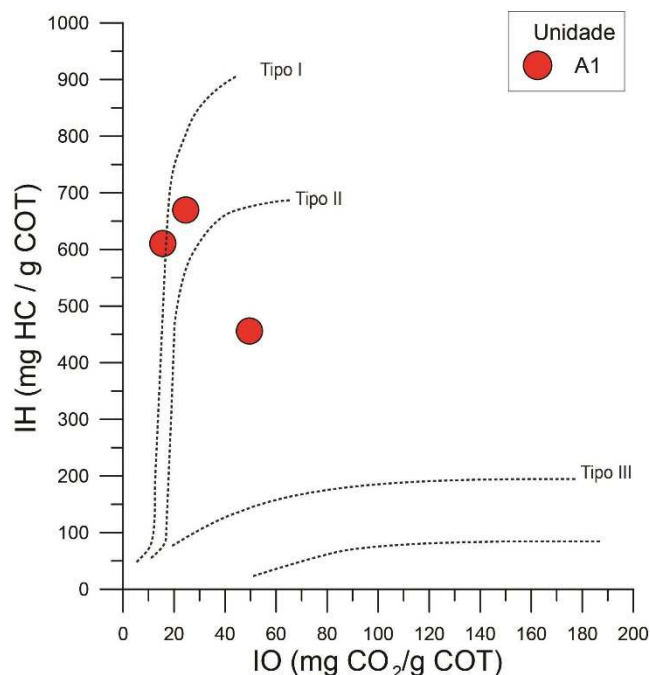


Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R²).

Fonte: A autora, 2022.

Dentro deste trato de sistema de lago alto, a variação dos tipos da matéria orgânica corresponde a marcantes diferenças composicionais, o que possibilita reconhecer uma ciclicidade de mais alta frequência com características geoquímicas distintas durante a evolução do lago. Nas amostras com teores de COT >1,0% a distribuição das mesmas no diagrama tipo Van Krevelen (IH versus IO) mostram diferenças marcantes, com as amostras entre a região dos tipos I/II e II/III (Figura 23).

Figura 23 – Diagrama modificado Van Krevelen das amostras da Fm. Piçarras, unidade A1



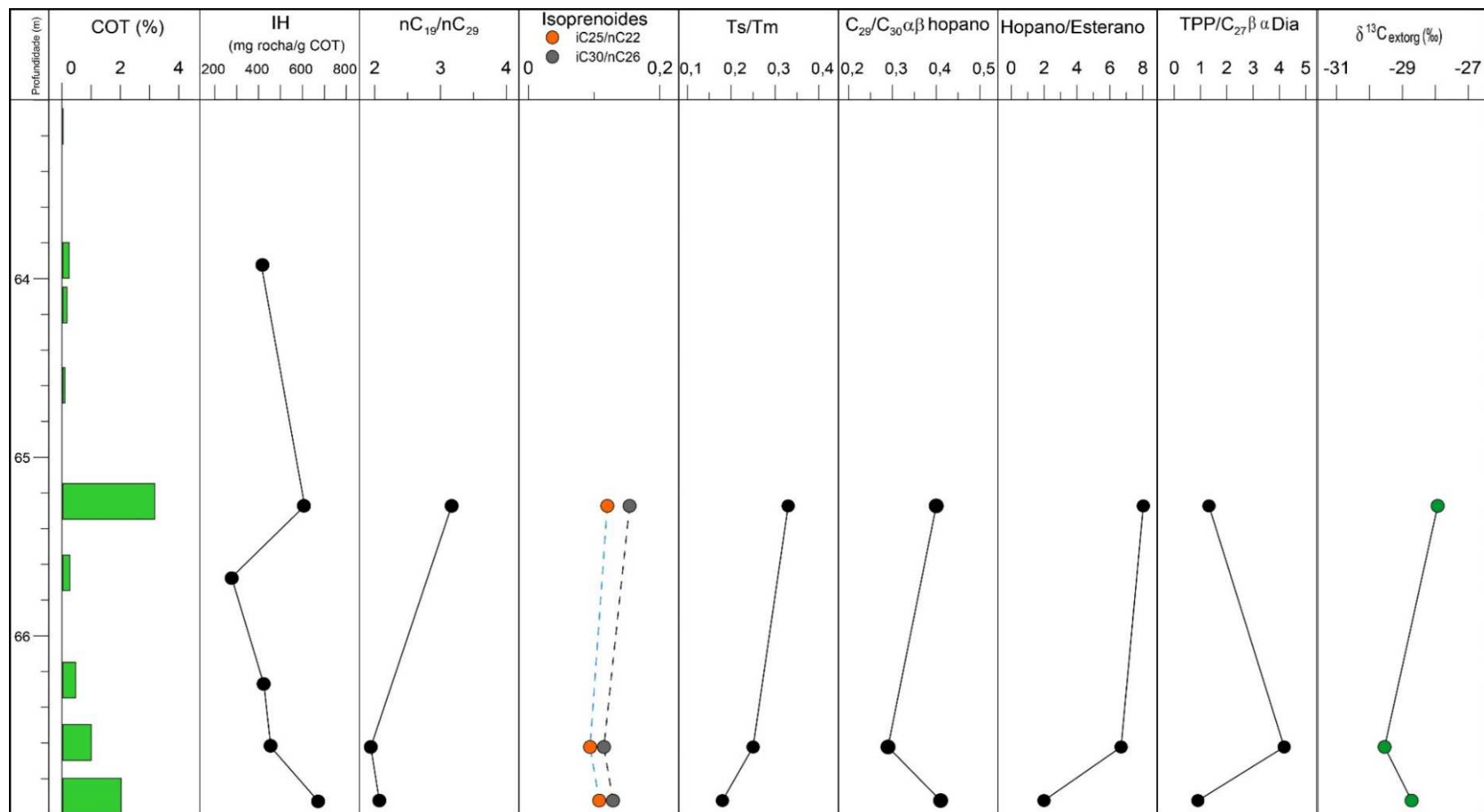
Legenda: Índice de hidrogênio (IH):índice de oxigênio (IO).
 Fonte: A autora, 2022.

A base da unidade com teores elevados de COT (>2%), IH (entre 669,6 e 456 mg HC/g COT) e S (>0.7%), aliados a presença de laminação plano-paralela nestes folhelhos sugere um ambiente mais redutor e/ou sedimentação em águas relativamente mais profundas. Estas características explicam a posição destas amostras no diagrama Van Krevelen como sendo do tipo I/II (Figura 23). A maior proporção relativa das razões C_{19}/C_{29} *n*-alcanos, pristano maior que o fitano, o predomínio de C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos sobre os C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ R esteranos, a maior quantidade relativa de $C_{27}\beta\alpha$ Diasterano, baixos valores das razões hopenos/esteranos e C_{23} Tri/ C_{30} $\alpha\beta$ hopano, denotando uma forte contribuição de algas de água doce na composição da matéria orgânica (HUANG; MEINSCHEIN, 1979; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; VOLKMAN, 2003). Os baixos valores da razão TPP/ $C_{27}\beta\alpha$ S Diasterano refletem uma menor contribuição terrígena durante a deposição da matéria orgânica, sugerindo condições de maior distalidade e provavelmente, maior profundidade. Onde os elevados valores $C_{27}\beta\alpha$ Diasterano poderia caracterizar um ambiente deposicional de folhelhos siliciclástico, corroborados pelos parâmetros mais elevados de C_{31} R homohopano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopenos, C_{26}/C_{25} Tric e $C_{29}/C_{30}\alpha\beta$ hopano, respectivamente (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Para o topo da unidade, observa-se uma diminuição da radioatividade no perfil de gama espectral, nos teores de COT (<1%) e nos valores de IH,

podendo indicar um ambiente de sedimentação gradativamente mais raso e menos redutor e, provavelmente mais salino, conforme indicado pelos valores mais elevados de Ts/Tm, G/C₃₀αβ hopano TPP/C₂₇βαS diasterano, hopanos/esteranos e C₂₉ 4-metilesterano/C₂₉αααR esterano;

Um novo evento de enriquecimento de matéria orgânica para o topo da unidade é evidenciado pelos maiores valores de COT (>3%), S (0,75%) e IH (610,5 mg HC /g COT), (Figura 24). Este nível de folhelhos caracteriza um novo evento episódico de influxo de água doce, promovendo o aumento da profundidade do ambiente deposicional, o que possibilitou a maior concentração de matéria orgânica rica em hidrogênio, como constatado pelo aumento da radioatividade no perfil de raios gama espectral e do valor de IH, e aumento de minerais da fase detrítica, quando comparada com as amostras com mais baixo teor de COT. Esta interpretação é igualmente sugerida pela predominância alcanos lineares ímpares de alto peso molecular (C₂₃ – C₃₁ n-alcanos), aumento nas proporções relativas de C₂₇ (Ts) trisnorneohopano, C₃₁αβR homohopano, C₂₇βα Diasterano, C₂₉ αααR esteranos e aumento da razão hopano/esterano, junto com valores mais positivos de δ¹³C_{ext} (Figura 24) corroborando a crescente contribuição de matéria orgânica continental e aumento de atividade bacteriana. No entanto, as bactérias que se desenvolveram nesta sequência não sintetizaram quantidades significativas de precursores de terpanos tricíclicos (J. MICHAEL MOLDOWAN (2), 1985; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Valores relativamente baixos de TPP/C₂₇βαS Diasterano, provavelmente são devido a uma menor entrada de matéria orgânica de origem algal (p. e. *Chlorophyta*) como evidenciado pela diminuição da razão C₂₇/C₂₉ αααR esteranos (HOLBA et al., 2003, 2000).

Figura 24 – Dados geoquímicos de carbono orgânico total e relação de biomarcadores da quimiounidade A1



Legenda: Carbono orgânico total (COT); índice de hidrogênio (IH); razões: alcanos lineares (nC₁₉/nC₂₉); isoprenóides (*i*C₂₅/*n*C₂₂ e *i*C₃₀/*n*C₂₆); Hopano/Esterano; C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS diasterano (TPP/C₂₇βαS Dia); δ¹³C_{extorg} = Isótopos do extrato orgânico.

Fonte: A autora, 2022.

As condições de salinidade deste paleolago são mais bem definidas por uma combinação de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$ mais positivos para o topo da unidade, conforme indicado pela razão P/F < 1 (0,87), com um leve aumento nas razões $i\text{C}_{25}/n\text{C}_{22}$, $i\text{C}_{23}/n\text{C}_{26}$, Ts/Tm, e G/C₃₀αβ hopano e marca a passagem de um ambiente mais úmido e profundo para gradativamente mais raso e salino devido ao aumento da evaporação em condições de clima seco predominantemente anaeróbico/disaeróbico com salinidade elevada (HAVEN et al., 1989; JIAMO et al., 1990; TULIPANI et al., 2015). Os C₂₉ 4-Metilesteranos se mantiveram dominantes em relação ao C₂₈ e C₃₀ 4-Metilesteranos, com valores da razão C₂₉ 4-metilesteranos/C₂₉αααR esteranos aumentando para o topo, típico de ambientes de lagos salinos (JIAMO et al., 1990), e sugerem a ocorrência de dinoflagelados dentro da coluna de água do lago, o que significa uma maior população de organismos fotossintéticos. É, portanto, razoável esperar uma queda na concentração de carbono ¹²C, juntamente com esgotamento do CO₂ reciclado derivado de uma matéria orgânica oxidada, o que pode explicar as variações bruscas dos valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{betume}}$ de -27‰ para -24‰, corroborando o trato do lago baixo.

6.2.2 Unidade B

A unidade B é marcada pelos baixos valores de resíduo insolúvel, aumento na concentração de CaO e dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$, demonstrando condições mais favoráveis à deposição de carbonatos em condições mais rasas e alcalinas. O registro sedimentar representa um período de lago em retração, está representada por depósitos de carbonatos de águas rasas (arenitos híbridos, conglomeráticos com bioclastos), que marcam a progradação/agradação da margem do lago (subunidades B1, B2 e B3), causando a progressiva retração e a queda no nível do lago (consequente diminuição do espaço de acomodação). A unidade B foi depositada sob estas condições, apresentando uma sucessão de dois ciclos de rasamento de alta frequência (Figura 21). Estes ciclos de alta frequência mostram valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ muito positivos (entre 6 a 9‰), sugerindo uma intensa evaporação e alcalinidade ao longo do intervalo (TALBOT, 1990). Os isótopos de carbono também têm relação direta com o clima. Valores mais positivos $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ tem sido associado com períodos de aridez e, possivelmente, estão associados a um balanço hidrológico negativo,

durante níveis mais baixos do lago. A entrada reduzida de água ou a intensa evaporação levam também a uma redução da concentração de CO₂ dissolvido (LI; KU, 1997; ZHANG; ZHANG; SHA, 2016).

6.2.2.1 Subunidade B1

Caracterizada pelo aumento geral da tendência $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, o que sugere uma maior produtividade fotossintética, típico em sistemas agradacionais, onde estão intercaladas situações de maior e menor aridez. As altas taxas de produção primária causam o esgotamento de CO₂ na zona fótica, limitando o grau de fracionamento isotópico e tornando o reservatório de carbono enriquecido no isótopo mais pesado. Tais fenômenos resultam em valores mais positivos $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ em carbonatos primários (HOLLANDER; MCKENZIE, 1991; LI; KU, 1997) e podem explicar o comportamento isotópico do carbono nesta unidade. Vale mencionar que a salinidade da água do lago também pode dar a origem a condições de limitação de CO₂ e a uma composição isotópica mais pesada (FREEMAN; HAYES, 1992). Sugere-se pelos altos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre 6‰ e 8‰) um lago de salinidade elevada em condições climáticas quentes e seca, com alta taxa de evaporação para o intervalo B1.

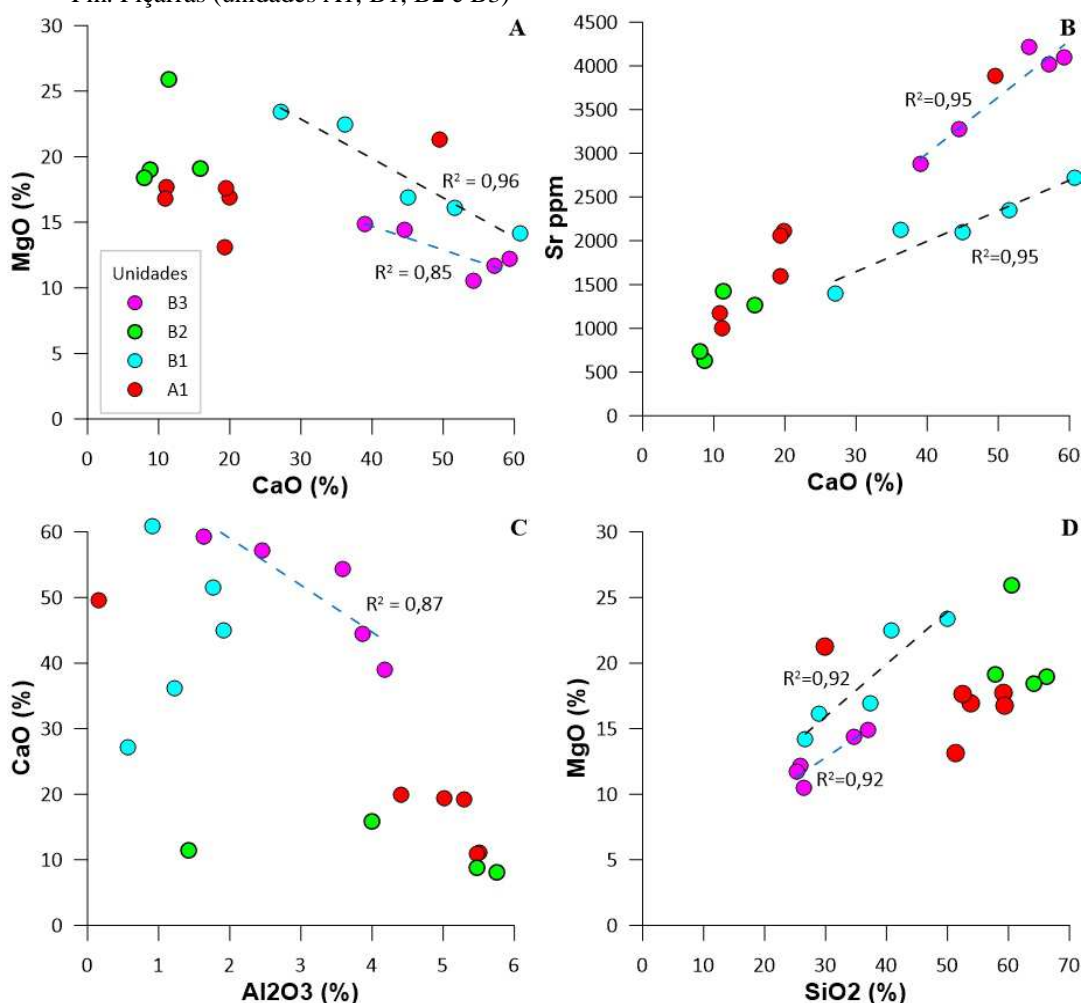
Entretanto, a ocorrência de bivalves sugere períodos de diminuição de alcalinidade relacionada a variações climáticas episódicas (alternando períodos mais úmidos nas condições áridas gerais) como observado por oscilações negativas nos valores isotópicos do oxigênio e carbono, aumento de CaO e Sr. Assim, as mudanças climáticas proporcionam um controle externo sobre os sedimentos e produtividade dos carbonatos. Desta forma, interpreta-se condições climáticas relativamente mais áridas quando comparado com a unidade A1, um sistema hidrológico com balanço negativo que teriam provocado a progressiva retração do lago. Esta combinação justificaria o menor aporte de elementos siliciclástico (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e TiO₂) como constatado nas curvas de composição elementar.

A relação inversa entre Ca e Al (Figura 25C) sugere que a maior parte do cálcio presente nesta unidade carbonática é proveniente da precipitação de carbonato e muito pouco da fase argilosa. A forte correlação positiva entre Ca e Sr (Figura 25B) confirma que a produção carbonática alcança seu auge, diminuindo o espaço de acomodação tanto pela queda do nível do lago quanto pela sedimentação carbonática devido ao menor aporte de sedimentos extrabaciais (BOHACS, 2000). Por outro lado, a relação inversa entre Ca e Mg, são

indicadores de processos de dolomitização durante a diagênese para esta unidade (Figura 25A).

A correlação positiva entre o MgO e SiO₂, provavelmente está relacionado à presença de estevensita (Figura 25D). As argilas magnesianas são precipitadas em condições de elevada alcalinidade (pH>9) e a concentração de íons, favorecendo sua precipitação, condições incompatíveis com a reprodução dos bivalves (LEITE, 2018; WRIGHT; TOSCA, 2016). Portanto, a presença de ooides e pelóides de estevensita misturados com bioclastos desarticulados nesta unidade podem ser explicadas como produto de oscilações frequentes do nível do lago, favorecendo o retrabalhamento pela ação de ondas e correntes durante tempestades atuando perto da linha de costa do lago (OLIVITO; SOUZA, 2020).

Figura 25 – Diagramas de dispersão de elementos maiores MgO, CaO, Sr, Al₂O₃, MgO e SiO₂, em amostras da Fm. Piçarras (unidades A1, B1, B2 e B3)



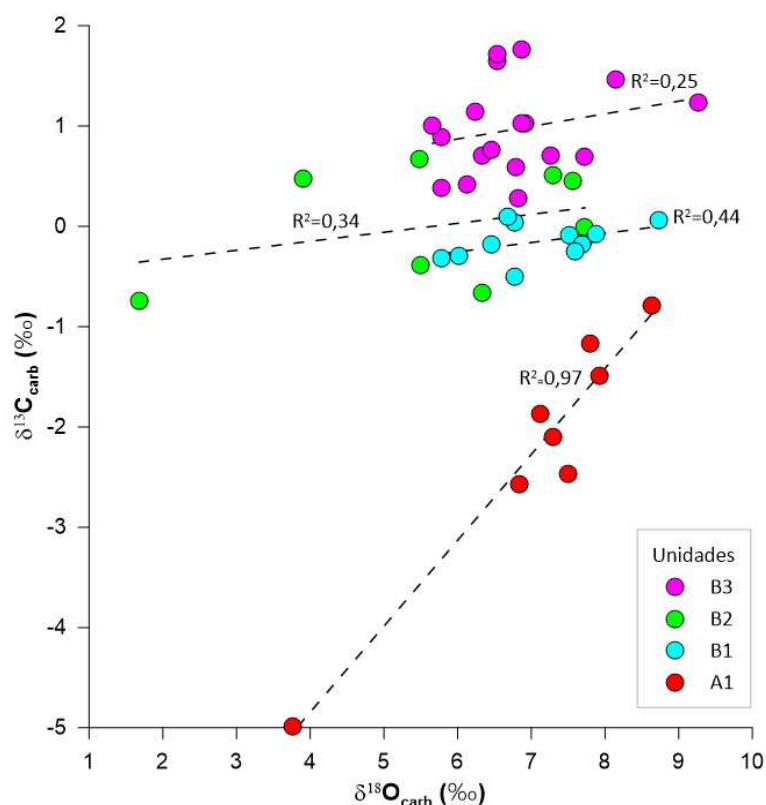
Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para as unidades B1 e B3.

Fonte: A autora, 2022

6.2.2.2 Subunidade B2

Definida por arenitos e *mudstone* ricos em estevensita, os teores de carbono orgânico são normalmente muito baixos, na base da unidade foi registrada níveis intensamente bioturbados, também reportados na Bacia de Campos, possivelmente *Planolites*? (MUNIZ, 2012). A bioturbação observada, incluindo o preenchimento dos *burrow*, fornece um mecanismo para explicar o aparente retrabalhamento, indicativo de um ambiente oxidante, menos adequado à preservação da matéria orgânica.

Figura 26 – Gráfico dos isótopos estáveis de carbono *versus* oxigênio da Fm. Piçarras.



Legenda: Isótopos carbono em carbonatos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$); Isótopos oxigênio em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$); Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2)
 Fonte: A autora, 2022.

A queda gradual nos valores de isótopos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ presentes nesta unidade indicam a entrada de água doce, confirmado pelo maior aporte de elementos detríticos (alta correlação entre K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , e Al_2O_3 , um pouco inferior com SiO_2 e ZrO_2 e altamente negativa com o MgO , (Figura 27A, B, C, D, E e F) num ambiente subaquoso pouco profundo, predominantemente oxidante, com águas mais quentes, hipersalinas e alcalinas. A ausência de

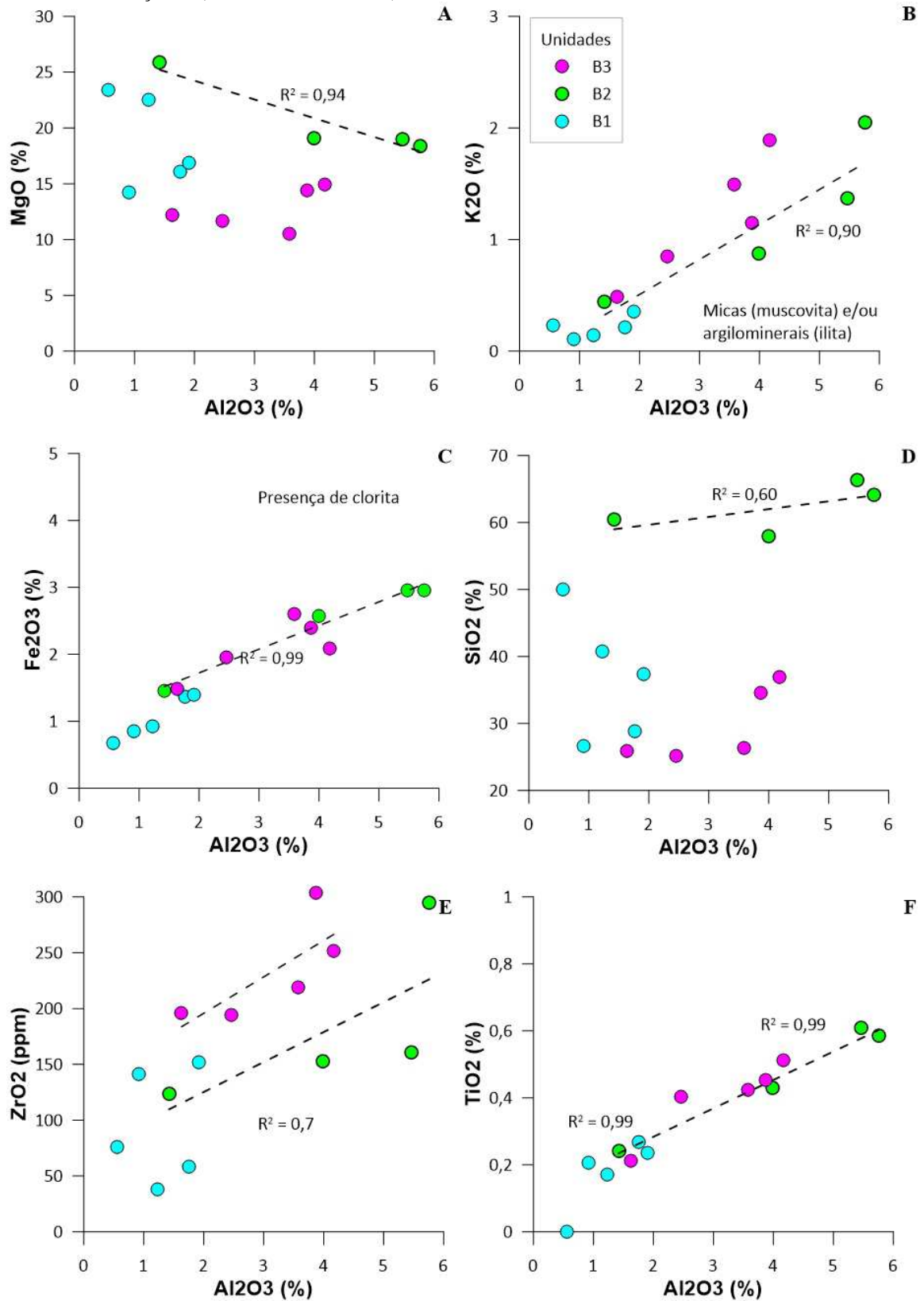
uma covariância ($R^2 = 0,34$) entre os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (Figura 26) sugere condições hidrologicamente abertas (TALBOT, 1990). No entanto, os valores $\delta^{18}\text{O}$ abrangem uma faixa de 6‰ (Figura 26), o que é mais amplo do proposto para lagos abertos (TALBOT, 1990). Mas grandes faixas como estas podem ser explicadas por variações sazonais produto da entrada de água, particularmente quando o volume do lago é pequeno e modifica a salinidade no lago onde o tempo de residência de água é muito curto (menos de um ano) para que as proporções de isótopos de carbono e oxigênio coevoluem e portanto não há equilíbrio entre as entradas de água e a evaporação observado em lagos modernos (LENG; MARSHALL, 2004).

A tendência crescente de minerais terrígenos marca a queda na fábrica carbonática para esta unidade, como também constatado pelo leve aumento no perfil de raios gama espectral (Th e K). O aumento de SiO_2 e MgO e o decréscimo de CaO e Sr , principalmente na base e parte superior desta unidade confirma a ocorrência de argila magnesianas (estevensita) (Figura 25D).

De maneira geral, admite-se que os ooides e pelóides de estevensita descritos na Fm. Piçarras sejam formados por precipitação química direta na água do lago, em áreas de moderada a baixa energia na interface água-sedimento (LEITE, 2018). Estes estão diretamente relacionados a fases de aumento da evaporação, já que a precipitação de estevensita é favorecida pela composição alcalina da água do lago e requer um alto pH (>9) (BURNE et al., 2014; TOSCA; WRIGHT, 2018). Contudo, sugere-se uma mudança paleoambiental no regime de sedimentação quando comparado com a subunidade B1. Isto se deve ao fato de que os controles climáticos em sistemas lacustres (regime hidrológico evaporativo) atuam sobre áreas regionalmente extensas, onde ocorrem lâminas d'água de menor profundidade (ALAN R. CARROLL, 2001; TOSCA; WRIGHT, 2018).

Por outro lado, as concentrações de Fe e Mn apresentam relação direta ($R^2=0,83$) e passam a se concentrar mais em minerais detríticos, provavelmente relacionados com as condições redox em lagos (COLE et al., 2004). O manganês requer a existência de condições que promovam um incremento da alcalinidade e oxigenação, como constatado pela presença de bioturbação, argila magnesianas e valores positivos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. O enriquecimento de Mn nesta unidade constitui um bom *proxy* como indicador de condições oxidantes ou períodos de oxigenação em bacias caracterizadas por estratificação da coluna de água (TRIBOVILLARD et al., 2006).

Figura 27 – Relação entre elementos maiores MgO, K₂O, Fe₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂ versus Al₂O₃ em amostras da Fm. Piçarras (unidades B1, B2 e B3).



Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para a Unidade B2.

Fonte: A autora, 2022.

6.2.2.3 Subunidade B3

Níveis de arenitos híbridos, compostos por ooides de estevensita, bioclastos de bivalves desarticulados, com orientação e caótica côncava para cima, junto com fragmentos vulcanoclásticos (fragmentos de basaltos da Fm. Camboriú), constituem presenças marcantes na subunidade B3. A mistura desses componentes incompatíveis durante a sedimentação foi interpretada como produto de fluxos turbulentos que poderiam ter depositado os bioclastos por suspensão e com rápido soterramento (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020). Este modelo de resedimentação com retrabalhamento está associado a processos gravitacionais, relacionados a eventos tectônicos na Bacia de Campos (GOLDBERG et al., 2017). No campo Lula a configuração do paleoalto Tupi, registra que a deposição destes sedimentos ocorreu durante a máxima atividade tectônica da fase rifte inferior (sismofácies com padrão divergente) (SILVA ADRIANO et al., 2022) portanto qualquer movimentação tectônica poderia provocar uma entrada de água na bacia, o que nos leva a interpretar que tenha havido uma mudança das características topográficas do lago. Uma geometria de lago com menor declividade é mais suscetível a variações climáticas (TALBOT, 1990), porém com variações do nível do lago de mais alta frequência. A mudança de comportamento da curva de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com valores gradativamente menores a partir da base da subunidade B3 representa o deslocamento na borda do lago controlada pelo influxo de água doce. No perfil de distribuição dos elementos com a profundidade nota-se duas entradas de detritos siliciclásticos em mais alta frequência, sinalizadas pelos aumentos de Al_2O_3 , KO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 e pelos coeficientes de correlação entre estes elementos (Figura 27).

A progressiva redução do volume aquoso num período árido promove as condições de alcalinidade e salinidade mais propícias para o desenvolvimento de fácies carbonáticas (BOHACS, 2000), como observado nas concentrações de elementos típicos da fábrica carbonática Ca e Sr. O CaO apresenta uma correlação negativa com SiO_2 e Al_2O_3 (Figura 27D), refletindo o efeito de diluição induzido pelos carbonatos sobre a componente detrítica dos sedimentos presentes nesta unidade. O aumento nas concentrações em MgO e SiO_2 com bom coeficiente de correlação ($r^2=0,92$) nas amostras da Unidade B3 (Figura 25) mostra um ligeiro enriquecimento e esboçam uma tendência de correlação positiva, assinalando a sua provável associação com a gênese de argilominerais magnesianos (TOSCA; WRIGHT, 2018).

A passagem entre as formações Piçarras e Itapema, conhecida como a discordância Pré-Jiquiá (DPJ) e é caracterizada por mudanças abruptas tanto do ponto de vista geoquímico, bem como do ponto de vista litológico. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostram uma tendência negativa para o topo, indicando uma mudança paleoambiental. Esta quebra nos valores isotópicos é indicativa de variações hidrológicas, tais como o início da umidificação da bacia ou recarga de água doce. Também marca o começo da sedimentação siliciclástica (perfil de raios gama, RI, COT) com o desenvolvimento de um corpo de água gradativamente mais profundo.

6.2.3 Unidade C

A base da unidade C1 corresponde a superfície de máxima retração, definida pelos valores elevados $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (6‰ a 8‰) e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (1‰ a 1,7‰) na unidade subjacente (Subunidade B3) nos carbonatos híbridos da Fm. Piçarras, sugere condições predominantemente alcalinas, clima árido, alta taxa de evaporação e águas rasas foram progressivamente afogados e substituídos por margas e *mudstone* mais ricos em matéria orgânica da Fm. Itapema.

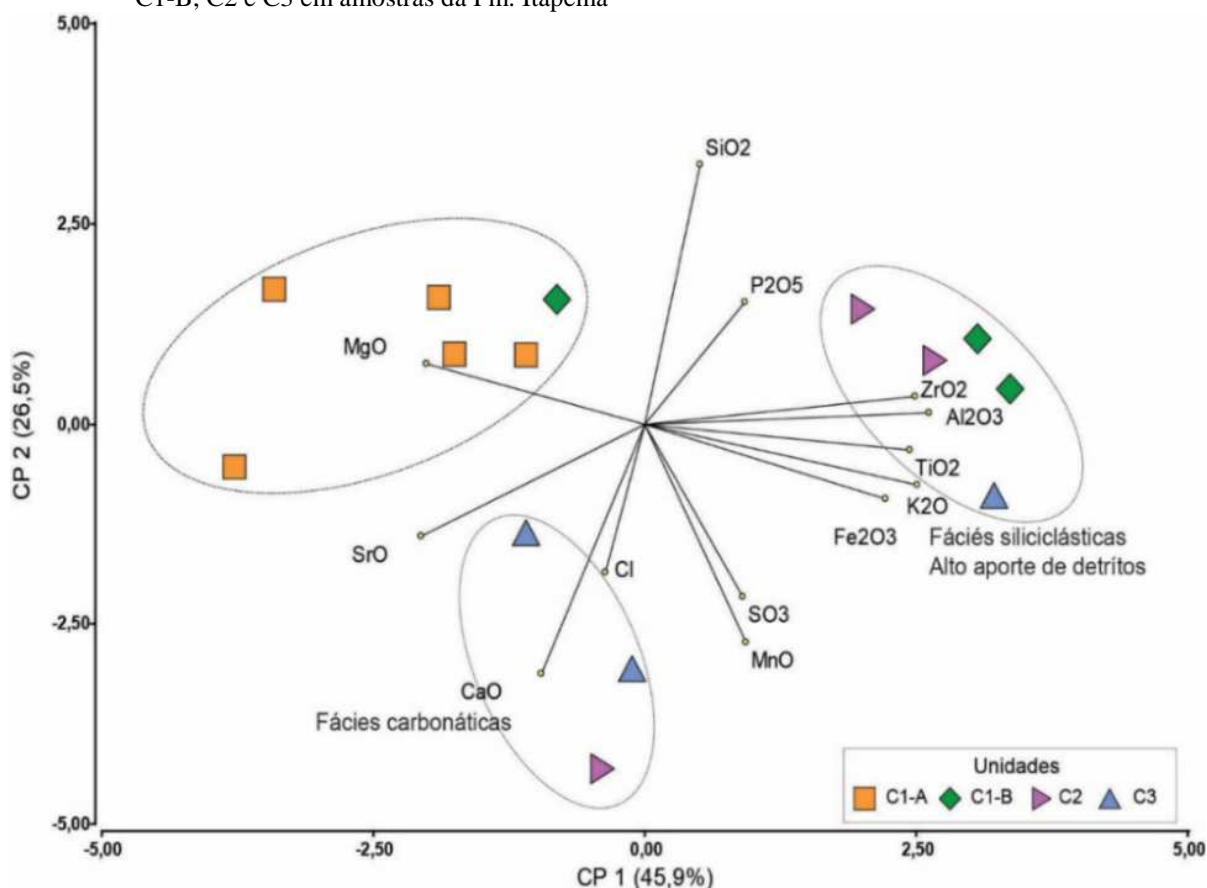
Apesar dos teores de carbono orgânico total serem inicialmente baixos, é possível reconhecer dois ciclos de enriquecimento orgânico, dois eventos com teores máximos de COT de 0,5% e 1,08 na subunidade

C1-A e máximos teores de 3,31% na subunidade C1-B (Figura 20). Os dados isotópicos do carbono da matéria orgânica total e do extrato orgânico, permitiram também limitar estas duas subunidades entre valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$. Esta proposta difere do modelo apresentado por Leite, De Assis Silva e De Ros. (2020). Os referidos autores, definem o contato discordante entre a Fm. Piçarras e Itapema a partir da quebra no perfil de densidade, teores de COT > 2% e uma anomalia isotópica negativa na curva $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, no ponto correspondente ao limite das nossas subunidades C1-A e C1-B.

6.2.3.1 Subunidade C1-A

As fácies calcoarenitos e calcisiltito estevensíticos, conforme mostrada pela relação positiva entre MgO e SiO₂ no diagrama PCA (Figura 28), ocorrem intercalados com margas com teores relativamente mais elevados de carbono orgânico total (COT) e do índice de hidrogênio (IH), que caracterizam os dois eventos de enriquecimento de matéria orgânica relacionada a episódios de influxo de água doce cada vez mais importante em direção a parte superior desta subunidade na bacia. Estes eventos de entrada de água doce, é indicado pela diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, que passam de 6,9‰ para 4,7‰ e de 1‰ para 0‰, respectivamente.

Figura 28 – Análise de componentes principais a partir dos dados de composição elemental das unidades C1-A, C1-B, C2 e C3 em amostras da Fm. Itapema



Legenda: componente principal (CP). Os números entre parêntesis indicam a proporção da variabilidade global explicada pelos respectivos eixos

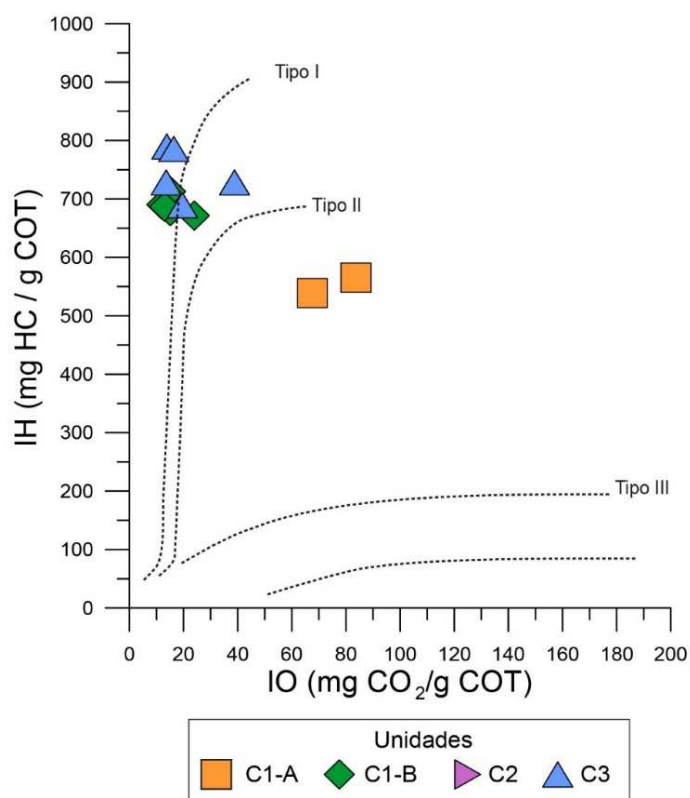
Fonte: A autora, 200.

Os resultados da análise do PCA, ainda mostram a predominância de condições ambientais propícias a formação de argilas magnesianas, sugerindo a ocorrência de um lago ainda alcalino e salino. A influência detrítica é apenas constatada pela covariação positiva entre os conteúdos de K_2O , F_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e Al_2O_3 (

Figura 36, Pag, 132) e pela distribuição destes elementos com a profundidade das amostras, que mostram um aumento de seus teores em direção ao topo da subunidade C1-A. Os valores relativamente baixos da razão hopano/esteranos (entre 2,0 e 2,56), as altas proporções relativas do C_{27} $\alpha\alpha R$ (~70%) demonstra uma maior influência de algas na composição da matéria orgânica (J. MICHAEL MOLDOWAN (2), 1985; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2004a; VOLKMAN, 2003).

Simultaneamente, com o aumento na concentração e preservação da matéria orgânica, e dos elementos indicativos de origem detrítica. Esta variação do regime de oxirredução e influência siliciclástica no ambiente deposicional, também está refletida no posicionamento das amostras como sendo querogênio tipo II/III no diagrama tipo Van Krevelen (Figura 29).

Figura 29 – Diagrama modificado Van Krevelen das amostras da Fm. Itapema

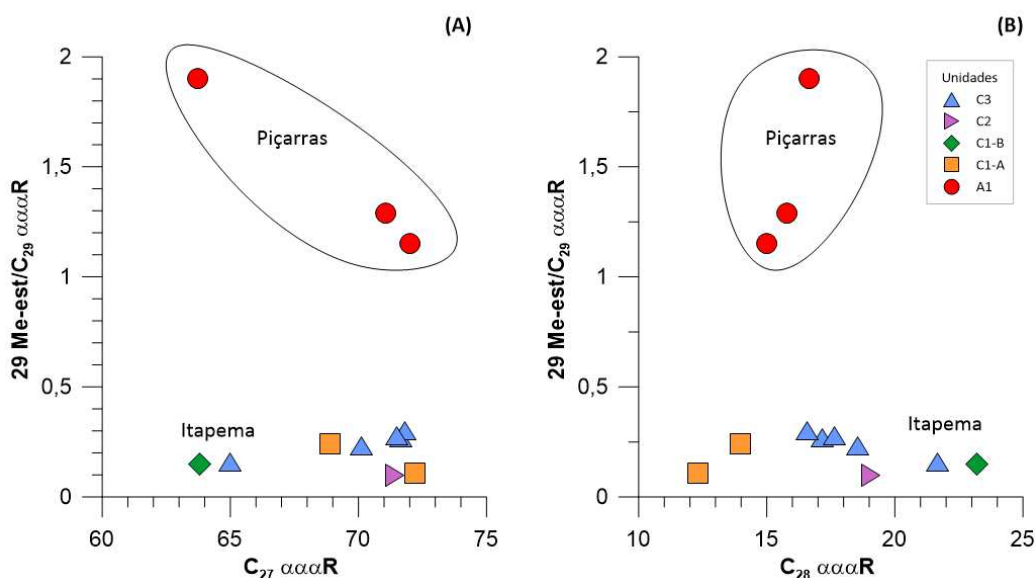


Legenda: Índice de hidrogênio (IH); índice de oxigênio (IO).
Fonte: A autora, 2022.

A base da Unidade C1-A coincide com o limite estratigráfico entre as formações Piçarras e Itapema e marca uma mudança significativa nos biomarcadores em relação às demais unidades. A diminuição de 4-metilestranos, dinosteranos (biomarcadores derivados de dinoflagelados e diatomáceas, respectivamente) (ABOGLILA et al., 2011; XU; GEORGE; HOU, 2019), o que corrobora

uma modificação no ambiente de deposicional do lago, significando uma maior população de organismos fotossintéticos, principalmente de bactérias e algas verde-azuis (MELLO; MAXWELL, 1990). Como pode ser observado na Figura 30A e B, a proporção de 4-metilesteranos na unidade A1, que representa a Fm. Piçarras, é acentuadamente maior quando comparado com as amostras da Fm. Itapema. Isto revela uma clara diferença entre as fontes de matéria orgânica e no ambiente deposicional entre as duas unidades.

Figura 30 – Relação entre os C₂₉ 4-metilesterano e esteranos em amostras das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)



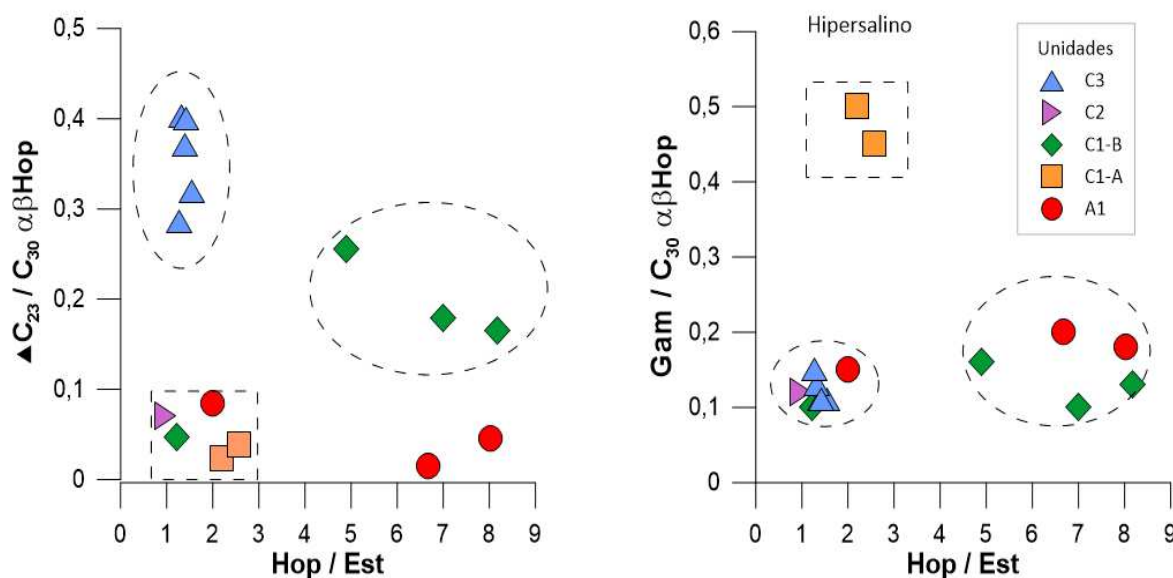
Legenda: esteranos: C₂₇ αααR, C₂₈ αααR e C₂₇αααR; C₂₉ 4-Metilesterano (29 Me-est).

Nota: observar o grupo da Fm. Piçarras.

Fonte: A autora, 2022.

Os indicadores de salinidades são mais evidentes nas amostras analisadas da unidade C1-A: a) presença marcante de gamacerano, biomarcador de organismos ciliados bacteriovorus que se alimentam de micróbios que vivem na interface abaixo da quimioclina em lagos estratificados (GRICE et al., 1998; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995; TULIPANI et al., 2015); b) a maior proporção de isoprenóides regulares *i*C₂₅ (pentametileicosano) e *i*C₃₀ (esqualano) biomarcadores indicativos de proliferação de bactérias e/ou algas tolerantes a elevada salinidade e águas mais densas (GRICE et al., 1998; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005); c) a razão P/F < 1, o aumento de C₃₀αβ hopano em detrimento dos terpanos tricíclicos, norhopanos, moretanos e homohopanos, assim como os baixos valores da razão TPP/C₂₇βαS Diasterano (Figura 31A e B e 32) sugere um ambiente com comunidades halofílicas (HOLBA et al., 2003; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; TEN HAVEN et al., 1988).

Figura 31 – Relações entre parâmetros geoquímicos de salinidade entre as razões de terpanos tricíclicos/hopanos e índice de Gamacerano *versus* hopanos/esteranos das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)

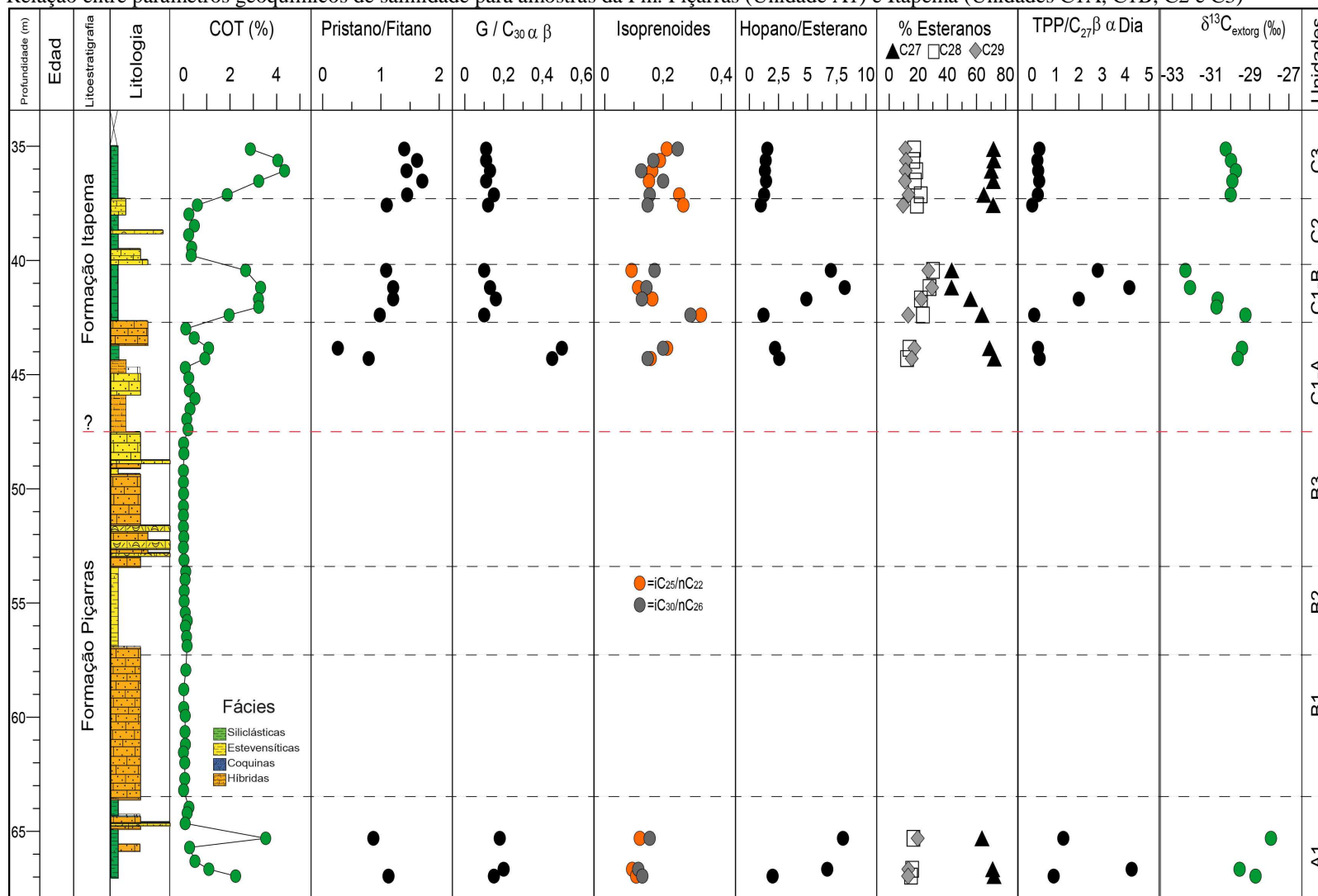


Legenda: terpano tricíclico C₂₃ ($\blacktriangle C_{23}$); Gamacerano/C₃₀ αβHopano (Gam/C₃₀ αβHop); hopanos/esternos (Hop/Est).

Fonte: A autora, 2022.

Os biomarcadores nesta unidade (C1-A) refletem um ambiente de sedimentação estressante e restrito com tendências hipersalinas, onde a taxa de evaporação ainda é superior a entrada de água doce (equilíbrio hidrológico negativo) (ALAN R. CARROLL, 2001; BOHACS, 2000). Estas características estão acompanhadas por valores isotópicos da matéria orgânica ao redor de $\delta^{13}C_{ext}$ -28‰ e valores mais negativos $\delta^{18}O_{carb}$ e $\delta^{13}C_{carb}$ na parte superior desta unidade seriam um indicador de influxos cíclicos de água doce, que provavelmente produziram à estratificação da coluna d'água, e intensificaram a anoxia da unidade proporcionando condições de melhor preservação da matéria orgânica.

Figura 32 – Relação entre parâmetros geoquímicos de salinidade para amostras da Fm. Piçarras (Unidade A1) e Itapema (Unidades C1A, C1B, C2 e C3)



Legenda: carbono orgânico total (COT); razões: Pristano/Fitano; Gamacerano /C₃₀αβ hopano (G/ C₃₀αβ); isoprenóides (iC₂₅/nC₂₂ e iC₃₀/nC₂₆); Hopano/Esterano; % Esteranos (%Cn= Cn/C₂₇+C₂₈+C₂₉); C₃₀R poliprenóide tetracíclico/C₂₇βαS Diasterano (TPP/C₂₇βαS Dia); δ¹³C_{org} = Isótopos da matéria orgânica total.

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: a autora, 2022.

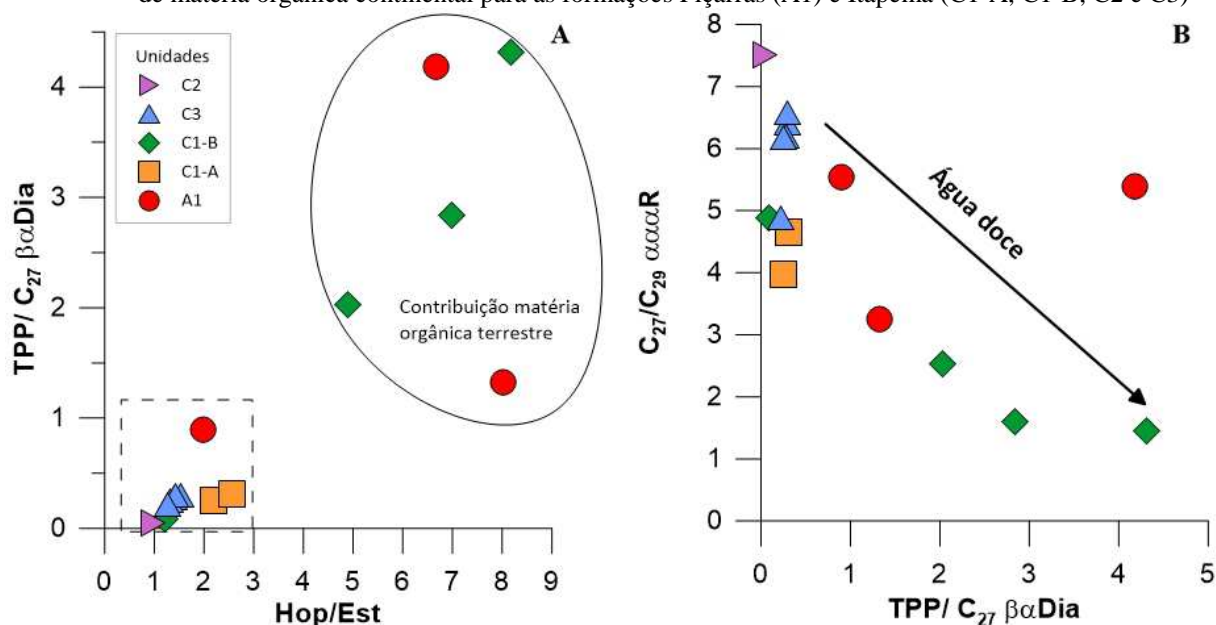
6.2.3.2 Subunidade C1-B

A subunidade C1-B representa uma mudança significativa de fácies, passando de um lago restrito de água rasa evaporativo, unidade C1-A, com calcoarenitos e siltitos estevensíticos para folhelhos laminados com teores de carbono orgânico mais elevados (entre 1,96% e 3,31%) da unidade C1-B. A matéria orgânica presente nesta unidade é bastante homogênea, comportando-se como tipo I, quando colocada num gráfico tipo Van Krevelen (Figura 29).

Este fato também é corroborado pela forte excursão negativa nos isótopos de carbono e oxigênio ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$), sugerindo que o mesmo ocorreu em condições climáticas mais úmidas com diminuição da alcalinidade, salinidade devido a entrada de água doce. Provavelmente, essa anomalia isotópica seja devido a uma maior umidificação climática, gerando um balanço hidrológico positivo acelerado, que intensificou o intemperismo e a erosão na área continental (BOHACS et al., 2000), com o consequente transporte de sedimentos e CO_2 derivado da oxidação da matéria orgânica no solo para dentro da bacia. É importante mencionar que as modificações tectonicamente induzidas durante a fase rifte também poderiam ter afetado o regime hidrológico do lago ou alterar a área de captação e a geometria do mesmo, com o aumento de espaço de acomodação. O caráter mais siliciclástico desta unidade é confirmado pelos teores mais elevados de minerais detríticos (Figura 28) e alta correlação entre Al, K, Ti, Zr, Fe e Si para este intervalo.

A base da unidade C1-B foi deposita inicialmente em condições de salinidade mais elevada, conforme indicado pela maior proporção relativa dos isoprenóides i-C₂₅ (i-C₂₅/nC₂₂) e i-C₃₀ (i-C₃₀/nC₂₆), valor baixos da razão P/F (<1), e aumento da proporção C₃₀αβ hopano em detrimento de terpanos tricíclicos (praticamente ausentes), moretanos, norhopanos e homohopanos e a razão 412/Tm. A alta salinidade também seria responsável pelos muito baixos valores das razões TPP/C₂₇βαS Diasterano, hopanos/esteranos (Figura 33A). Em consequência de maior restrição do ambiente de sedimentação. Como esperado, esta salinidade, também está refletida no predomínio de *n*-alcanos lineares de baixo peso molecular (<nC₂₃) e a maior proporção relativa C₂₇ αααR esterano e baixo valor da razão hopano/esterano, o que denota uma influência marcante algas na composição orgânica (HUANG; MEINSCHIN, 1979; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; VOLKMAN, 2003).

Figura 33 – Relações entre parâmetros geoquímicos de origem e a concentração relativa de esteranos, indicador de matéria orgânica continental para as formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)



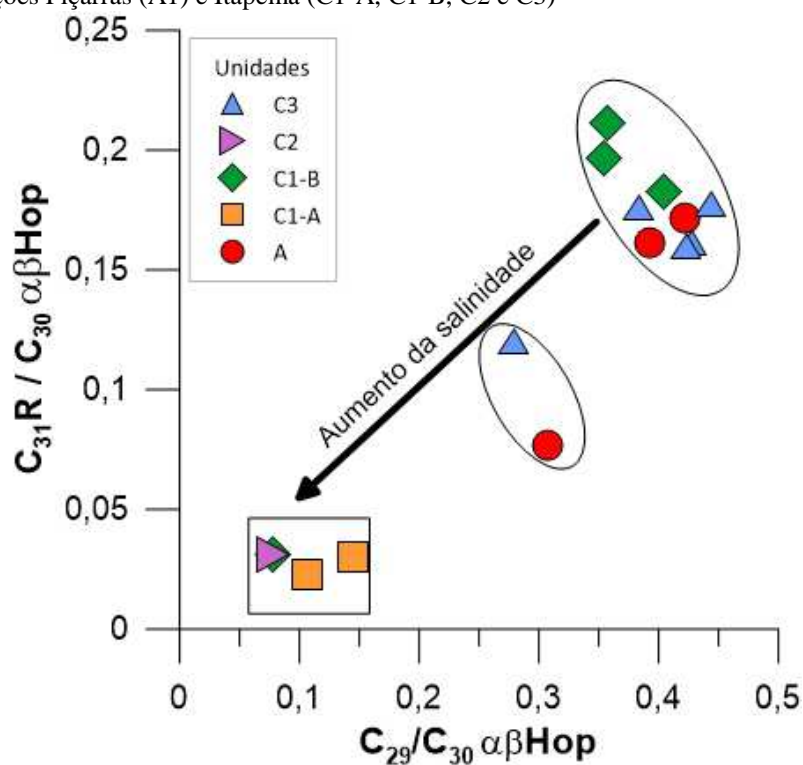
Legenda: $C_{30}R$ poliprenóide tetracíclico/ $C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano (TPP/ $C_{27}\beta\alpha S$ Dia) versus razão hopanos/esteranos (Hop/Est).

Fonte: A autora, 2022.

As amostras em direção ao topo da unidade C1-B mostram um comportamento inverso em relação a amostra da base, ou seja, é marcado por um forte aumento das razões hopanos/esteranos e TPP/ $C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano, elevadas proporções relativas de terpanos tricíclicos, norhopanos, moretanos em detrimento ao $C_{30}\alpha\beta$ hopano. O $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos diminui sua proporção nas amostras com teores mais altos de matéria orgânica, em função do aumento de C_{28} e $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos. Todos estes dados estão relacionados a um maior influxo de água doce e, conseqüentemente, uma maior contribuição de algas verdes e bactérias (D. W. WAPLES & T. MACHIHARA, 1991; GRANTHAM, 1986; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; VOLKMAN et al., 1998). Os vegetais superiores e microalgas verdes de água doce como *ulvophyte* e *prasinophyte* são precursores de esteróis $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$, enquanto o $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ deriva do fitoplâncton, tendo como fonte algas vermelhas (KODNER et al., 2008; VOLKMAN, 2003, 2005; VOLKMAN et al., 1998). Este fato indica que a bacia recebeu uma ampla renovação de água a partir de períodos mais úmidos, o que também pode explicar uma abundância elevada da razão TPP/ $C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano e a sua forte correlação positiva $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos, o que suporta um aumento da contribuição de algas verdes, possivelmente *Clthorophyta*, considerada precursora do TPP (HOLBA et al., 2003, 2000; KODNER et al., 2008; SCHWARK; EMPT, 2006) (Figura 33B e 35).

Já, a presença de bimodalidade nos alcanos lineares, predominância ímpar entre nC_{22} - nC_{27} , estão principalmente associados a ceras de plantas superiores ou mesmo aporte de microalgas unicelulares de água doce (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Estas características são acompanhadas por valores isotopicamente mais negativos do extrato orgânico $\delta^{13}C_{extorg} < -30\text{‰}$, provavelmente derivam de processos metanogênicos e metanotróficos durante a sulfato redução bacteriana, que contribuem para a redução de $\delta^{13}C$ de rochas geradoras lacustres, diagnosticado pela redução de $^{13}C/^{12}C$ dos hopanos (VAZ DOS SANTOS NETO; HAYES; TAKAKI, 1998).

Figura 34 – Variação da salinidade a partir da relação C_{31} 22R homopano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano e $C_{29}/C_{30}\alpha\beta$ hopano das formações Piçarras (A1) e Itapema (C1-A, C1-B, C2 e C3)



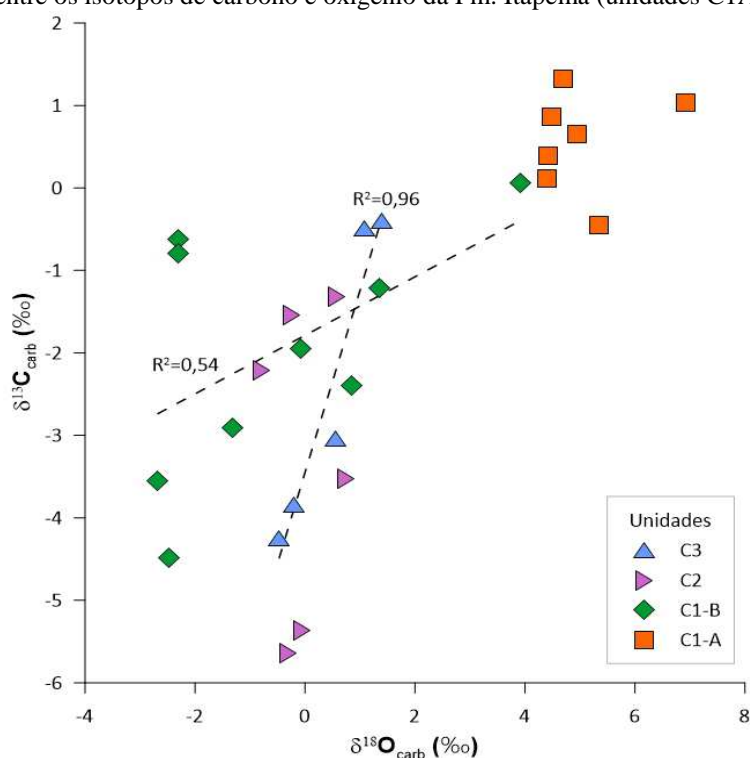
Legenda: C_{31} 22R homohopano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano ($C_{31}R/C_{30}\alpha\beta$ Hop); $C_{29}/C_{30}\alpha\beta$ hopano ($C_{29}/C_{30}\alpha\beta$ Hop).
Fonte: A autora, 2022.

6.2.4 Unidade C2

O sistema lacustre mudou de um sistema com condições hidrológicamente abertas de água doce na unidade C1-B para um sistema mais restrito e evaporativo na unidade C2, conforme registrado pelo aumento dos valores isotópicos de $\delta^{13}C_{carb}$ e $\delta^{18}O_{carb}$ (Figura 35). As

intercalações de fácies calcarenitos e siltitos híbridos intercalados com camadas de margas também refletem um ambiente evaporativo de águas rasas, sendo interpretados como ritmitos lacustres. Esta unidade revela outro período de diminuição da lâmina d'água produto do aumento da evaporação e menor influxo de água doce, condições climáticas sazonais que permitiram a alternância de sedimentação clástica e química. A concentração de minerais detríticos K_2O , TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 são mais elevadas na base da unidade, mas diminuem para o topo com o aumento de carbonato (Ca, Mg e Sr). Condições típicas de um lago em período de retração, controlado pelo clima cada vez mais quente que permite preservar as variações do nível do lago em mais alta frequência (ALAN R. CARROLL, 2001; BOHACS, 2000).

Figura 35 – Relação entre os isótopos de carbono e oxigênio da Fm. Itapema (unidades C1A, C1B, C2 e C3)



Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) das unidades C2 e C3.

Fonte: A autora, 2022.

Os teores de carbono orgânico são um pouco mais elevados nas intercalações mais argilosas chegando a 0,6%, e correspondendo a uma matéria orgânica tipo III. O aumento relativo de $C_{30}\alpha\beta$ hopano, em detrimento dos terpanos tricíclicos, norhopanos, moretano e homopanos, bem como o aumento das razões $i-C_{25}/nC_{22}$, $412/Tm$, Ts/Tm e C_{30} diahopano e os valores muito baixos das razões hopanos/esteranos (0,98) e $TPP/C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano (0,05), apontam para um aumento da salinidade (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; TEN

HAVEN et al., 1988; TULIPANI et al., 2015) com fontes limitadas de organismos que sintetizam o composto TPP devido a salinidade do sistema (HOLBA et al., 2003) (Figura 31 e 32). Na fração carbonática, os dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ vão de valores muito negativos para outros menos negativos (de -5,6‰ para -1,3‰), variação está podendo ser causada pelo aumento de produtividade de organismos fotossintéticos devido ao aumento da temperatura d'água e um esgotamento do CO_2 rico ^{12}C na zona fótica, resultando em um reservatório de carbono mais pesado (RODRIGUES et al., 2019). A restrição do corpo aquoso, as altas taxas de evaporação e o balanço hidrológico negativo levaram ao aumento da salinidade e alcalinidade, conforme também indicado pelo enriquecimento em ^{18}O nos valores mais positivos $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$.

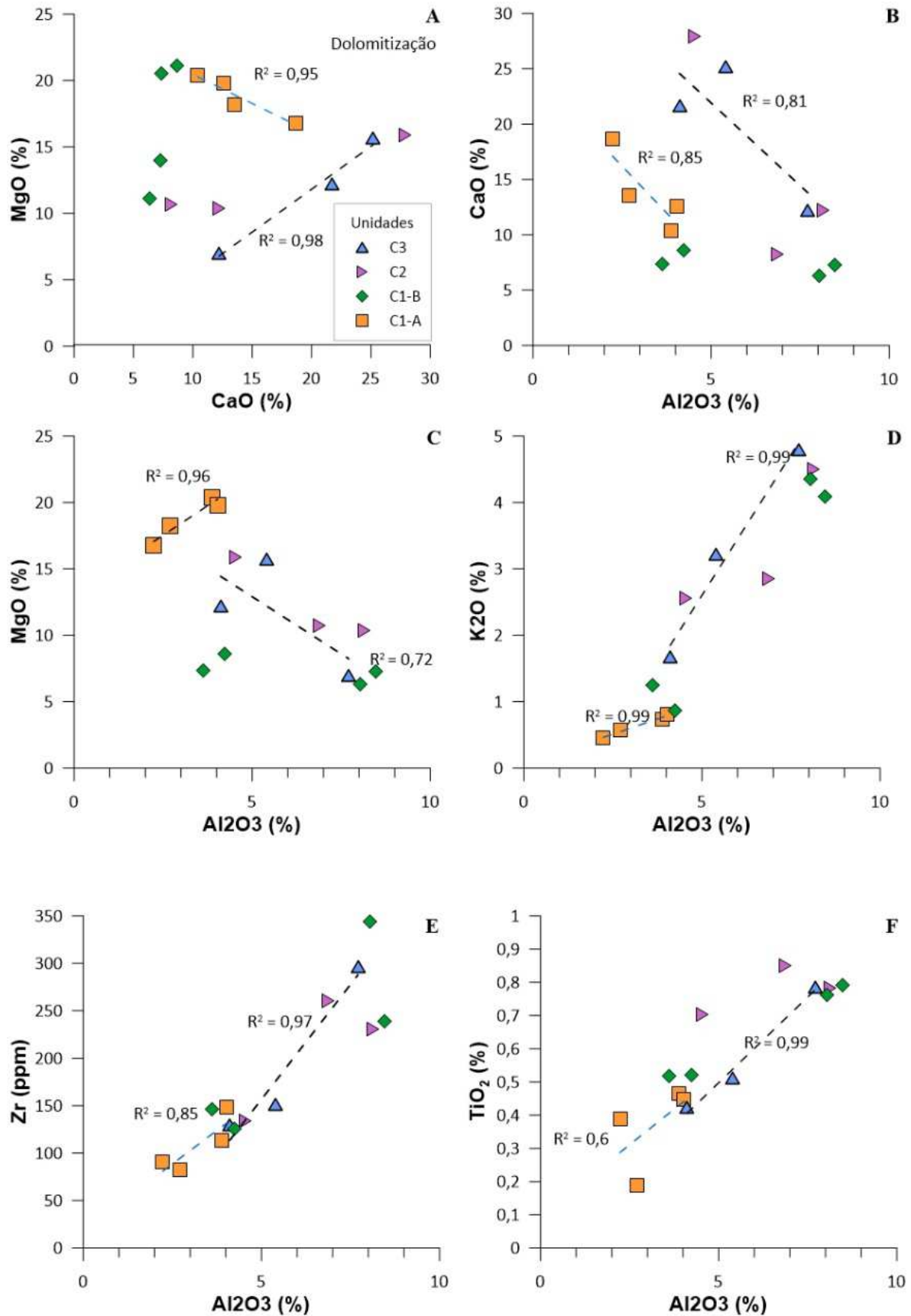
6.2.5 Unidade C3

Após as condições de salinidade da unidade C2, ainda percebidas na base da unidade C3, um novo influxo progressivo de água doce foi o responsável pelas condições de menor salinidade e alcalinidade, identificadas pela diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com a maior entrada sazonal de água doce ao lago, com o conseqüente incremento do influxo de elementos detríticos (forte correlação positiva entre ZrO_2 e Al_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 , K_2O e Al_2O_3) nas fácies siliciclástica (

Figura 36 D, E e F). Comparado com o intervalo C2, os teores médios de carbonatos são mais elevados, tendendo a aumentar da base para o topo (Figura 37), mantendo um padrão de ritmicidade. É importante mencionar que o efeito digenético não pode ser descartado neste intervalo, considerando a covariância entre CaO e MgO e a correlação negativa entre MgO e Al_2O_3 , típicas de fases carbonáticas ricas em magnésio e/ou presença de dolomita (

Figura 36 A e C).

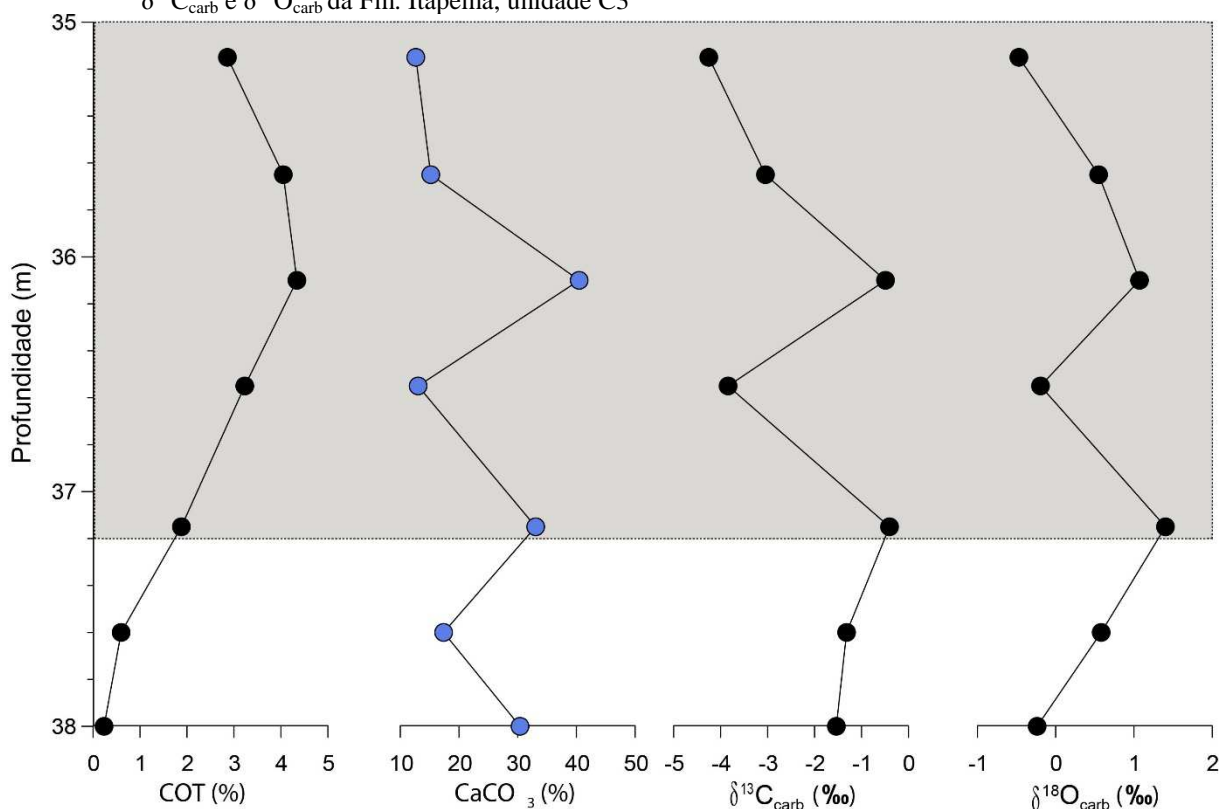
Figura 36 – Relação entre elementos maiores em amostras da Fm. Itapema (unidades C1-A, C1-B, C2 e C3)



Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para as unidades C1-A- e C3.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 37 – Relação entre os teores de carbono orgânico total, carbonato de cálcio e os dados de isótopos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ da Fm. Itapema, unidade C3



Fonte: A autora, 2022.

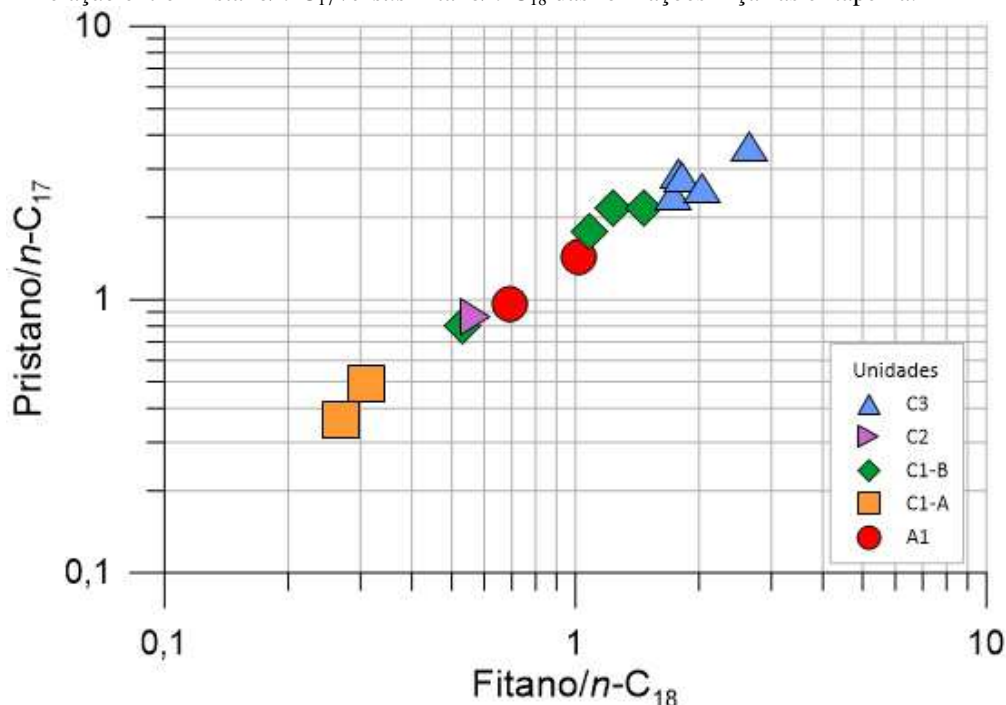
Os dados de isotópicos dos carbonatos mostram uma covariância entre si (Figura 37), característica essa frequentemente associada a um sistema lacustre ainda fechado (TALBOT, 1990). À associação de fácies profundas intercaladas com fácies rasas representam uma combinação de um padrão agradacional e progradacional típico em rochas geradoras lacustres e marcam o início de um trato de lago em expansão (ALAN R. CARROLL, 2001), levando a um aumento da profundidade do lago até atingir a superfície de máxima expansão (SME) na profundidade de 31,5 m definida pelos folhelhos radioativos, identificados na curva do perfil de raios gama (intervalo não recuperado na testemunhagem). Os dados são consistentes com os dados mineralógicos que indicam uma sazonalidade significativa, a ritmicidade com aumento de elementos de origem siliciclástica para o topo da unidade C3 que apontam para um controle litológico paleoambiental.

O comportamento dos valores de COT e IH aparece sob a forma de um evento anóxico, começando com baixos valores, atingindo os valores mais elevados (COT= 4,34% e IH >700 mg HC/g COT) e retornando aos baixos valores, o que indica um ambiente deposicional redutor (subóxico), com boa produtividade orgânica e adequada preservação da

matéria orgânica (Figura 39). Os altos valores de HI sugerem uma matéria orgânica amorfa e podem estar relacionados de matéria orgânica de origem algal ou bacteriana (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Esta hipótese é corroborada por um estudo em andamento em petrologia orgânica realizado na mesma seção (Reis, em fase de elaboração)²

O perfil dos alcanos lineares muda drasticamente na unidade C3. Não há mais a predominância dos alcanos lineares, e sim dos ramificados segundo os valores das razões de pristano/ nC_{17} e fitano/ nC_{18} >1 . As abundâncias relativas dos isoprenóides iC_{25} , iC_{30} é interpretado como sendo uma característica da matéria orgânica aquática em ambientes lacustres salobros em condições mais redutoras (Figura 38) (MARTINS et al., 2020; MELLO et al., 1988b; OLIVEIRA, L.C.V., RODRIGUES, R., DUARTE, L.V., LEMOS, 2006; TULIPANI et al., 2015). Os elevados valores da razão C_{27}/C_{29} $\alpha\alpha R$ esteranos e baixos valores da razão hopano/esterano nesta unidade são produto de uma contribuição proeminente de algas vermelhas (KODNER et al., 2008; SCHWARK; EMPT, 2006), e de muito menor atividade bacteriana e de influência de vegetais superiores na composição da matéria orgânica.

Figura 38 – Relação entre Pristano/ $n-C_{17}$ versus Fitano/ $n-C_{18}$ das formações Piçarras e Itapema.

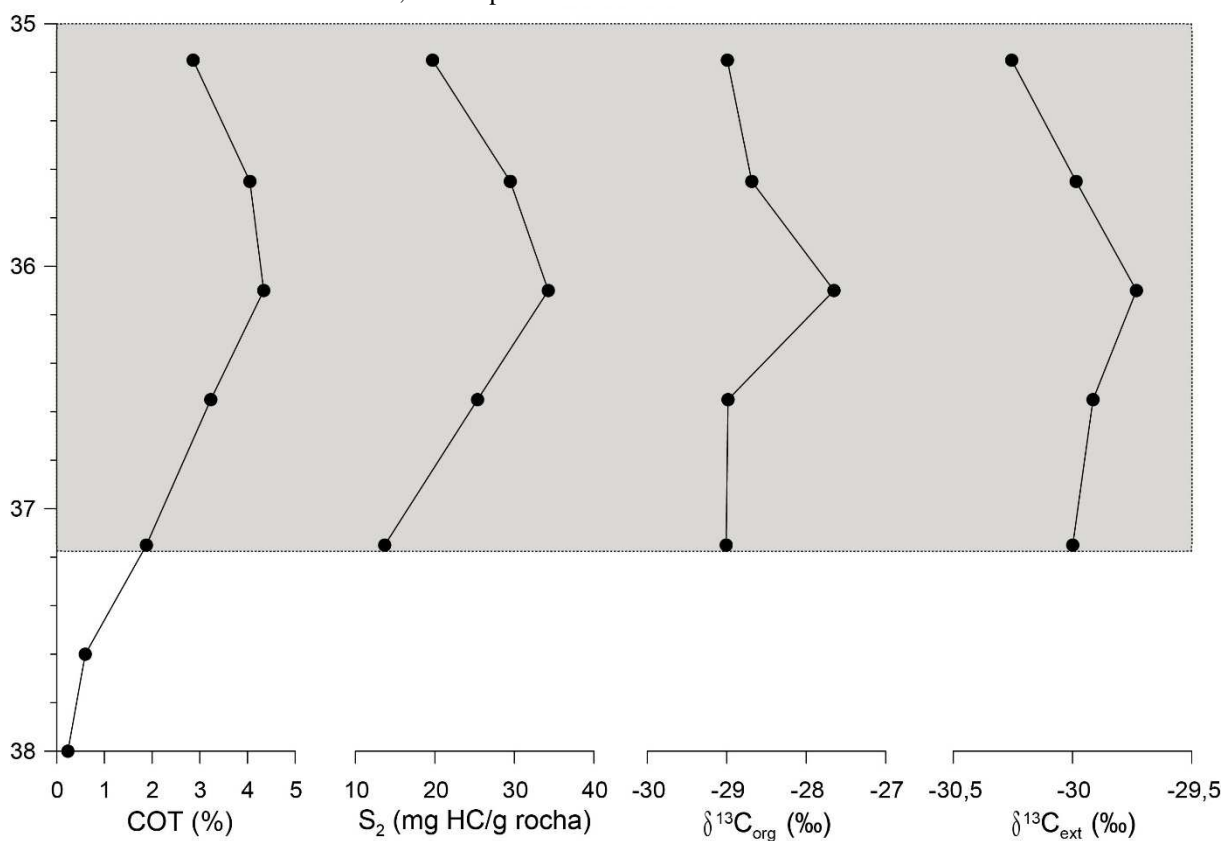


Fonte: A autora, 2022.

² Reis, E. Palinofacies fase rifte no campo Tupi. A ser publicado em 2022

No perfil $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, é possível observar uma ligeira excursão positiva, onde os valores estão cerca de -28‰ ocorrem associados a um maior enriquecimento de COT e IH. Esta excursão pode estar associada a uma mudança na composição da matéria orgânica devido ao aumento de profundidade do ambiente deposicional, o que possibilitou a maior concentração da matéria orgânica rica em hidrogênio (matéria orgânica tipo I). Neste nível encontra-se a maior proporção de marcadores biológicos derivados de algas vermelhas, indicando fontes lipídicas para a matéria orgânica, uma matéria orgânica geralmente enriquecida em ^{12}C (Figura 39).

Figura 39 – Evento anóxico a partir dos dados de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica total e do extrato orgânico para as amostras da unidade C3, Fm. Itapema.



Legenda: carbono orgânico total (COT); hidrocarboneto (HC); isótopos da matéria orgânica total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$); isótopos do extrato orgânico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ext}}$).

Fonte: A autora, 2022

Com relação aos dados isotópicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e dos alcanos lineares, ramificados e cíclicos, observa-se um bom relacionamento com os valores de resíduo insolúvel, confirmando uma sedimentação rítmica, indicando uma sazonalidade significativa reflexo das variações periódicas de clima mais seco (maior salinidade) e mais úmido (menor

salinidade): a) nas fases secas aumentam os teores de carbonatos, que correspondem aos aumentos dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, das razões gamacerano/ $\text{C}_{30}\alpha\beta$ hopano, 412/Tm e com a diminuição dos valores das razões P/F, P/nC₁₇, P/nC₁₈, C₃₁ 22R homohopano/ $\text{C}_{30}\alpha\beta$ hopano-TTP/ $\text{C}_{27}\beta\alpha\text{S}$ diasterano e hopanos/esteranos; b) nas fases de maior umidade, com o aumento de resíduo insolúvel, ocorre o inverso. Desta forma, interpreta-se que o fator controlador da biota autóctone é atribuído às condições de salinidade no corpo d'água e por sua vez refletem na distribuição dos biomarcadores.

6.2.6 Unidade D

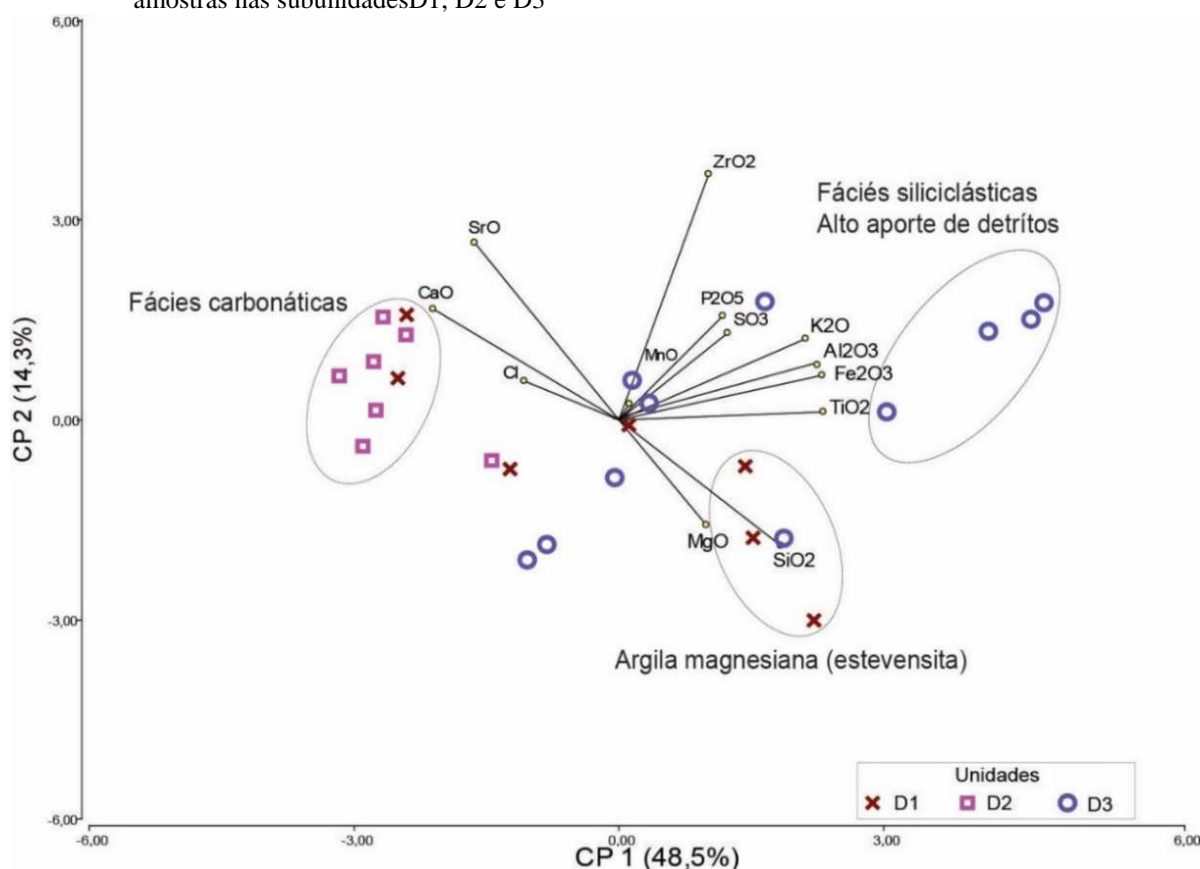
A unidade D corresponde à sedimentação da fase final do andar do andar local Jiquiá nesta área da bacia. A presença de argilominerais magnesianos na base da unidade sugere a formação de pequenos lagos desconectados que propiciou uma mudança na composição química da água, atingindo condições alcalinas por evaporação. Subindo estratigraficamente, aparecem as rochas mais carbonáticas (coquinas) indicando uma diminuição geral da alcalinidade que permitiu o desenvolvimento da biota, que por sua vez, são sobrepostas por fácies siliciclásticas, com a supressão dos carbonatos durante a etapa final da Fm. Itapema. A sedimentação desta unidade é interpretada como um produto da queda relativa do nível do lago, limitada no topo pela discordância regional Pré-Alagoas, que marca a passagem para fase pós-rifte da bacia (MOREIRA et al., 2007). Estes três ciclos de maior frequência subdividem a unidade D em três subunidades D1, D2 e D3.

6.2.6.1 Subunidade D1

O predomínio de minerais da fase carbonática CaO e Sr, associados com a presença de coquinas logo acima da camada de folhelhos (intervalo não amostrado), sugerem condições favoráveis na química d'água para precipitação de carbonatos em condições de lago alto e maior energia (COSTA DE OLIVEIRA et al., 2021; LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020).. As taxas de influxo de detritos clásticos são reduzidas como constatado na curva de composição elementar e no perfil de raios gama espectral na base da unidade. O posterior

aumento de ^{18}O nos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sugere condições de maior evaporação, com aumento da salinidade e alcalinidade na parte média da unidade, proporcionando condições para a precipitação de argilas magnesianas (diminuição de CaO e Sr e aumento de SiO_2 e MgO , Fe_2O_3 e TiO_2), que teriam provocado a progressiva retração do lago. Da parte média para o topo ocorre uma inversão na tendência, com aumento gradativo de CaO e Sr e decréscimo MgO e SiO_2 . Significando uma nova entrada gradativa d'água doce, diluição da alcalinidade, o que propiciou a formação do banco de carbonatos da unidade D2, sobrejacente. Este influxo de água também é identificado pelo aumento dos elementos Al , Si , K e Ti de origem detrítica nesta parte da unidade D1. Estas tendências também são refletidas na análise dos resultados de PCA, que colocam as amostras da unidade D1, nas fácies carbonáticas e de argilas magnesianas, que predominam nesta unidade Figura 40

Figura 40 – Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras nas subunidades D1, D2 e D3



Legenda: Componente principal (CP).

Fonte: A autora, 2022.

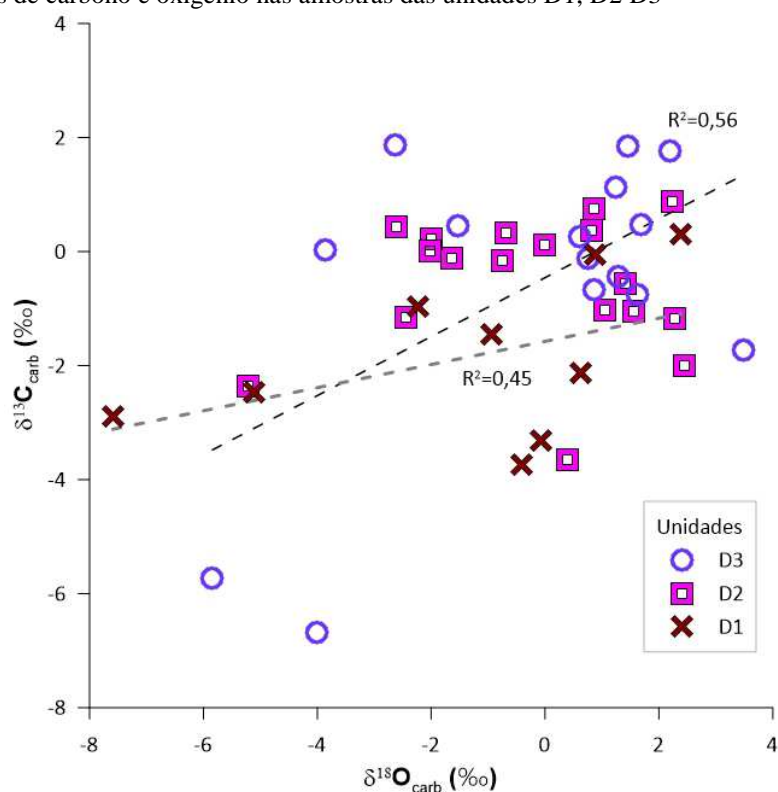
6.2.6.2 Subunidade D2

Caracterizada somente pelas espessas camadas de *rudstone* e *grainstone* bioclástico sem matriz ou baixo conteúdo de lama, reflexo dos altos valores de CaO e Sr, são interpretados como locais de alta energia e pouco profundos, depositadas durante o trato do lago alto típico de sequências progradacionais (OLIVITO; SOUZA, 2020; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015). As condições ambientais de luminosidade e temperatura foram estáveis durante um certo tempo e menos estressantes (em termos de alcalinidade), permitindo o desenvolvimento de bivalves (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020).

As variações negativas e rítmicas de alta frequência nos isótopos de oxigênio e carbono poderiam estar relacionados ao clima, com os baixos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ associados a períodos de maior umidade, e valores mais elevados atribuídos a fase climática mais secas (GONÇALVES, 2002; LENG; MARSHALL, 2004). A ausência significativa de entrada de sedimentos clásticos indica uma fase menos perturbada pela influência extrabacinal, como também verificado na análise dos dados de PCA, que posicionam esta unidade totalmente na fácies carbonática (Figura 40).

As alterações diagenéticas no carbonato não podem ser excluídas, mas parecem prováveis considerando a heterogeneidade dos dados isotópicos. A ampla dispersão dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ podem ser explicados pela razão entre elementos presentes nas amostras estudadas (Figura 412). Se houver interação do sedimento com fluidos isotopicamente mais leves, como água meteórica pode ocorrer a diminuição de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$. Já, os *grainstones* e *rudstones* dolomitizados estão demarcados pelo aumento da razão Mg/Ca na base da unidade, e fica claro que a maior parte da fase carbonática é constituída principalmente por calcita. A dolomita constitui a fase mineral carbonatada subordinada descrita por petrografia para estas fácies (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020).

Figura 41 – Isótopos de carbono e oxigênio nas amostras das unidades D1, D2 D3



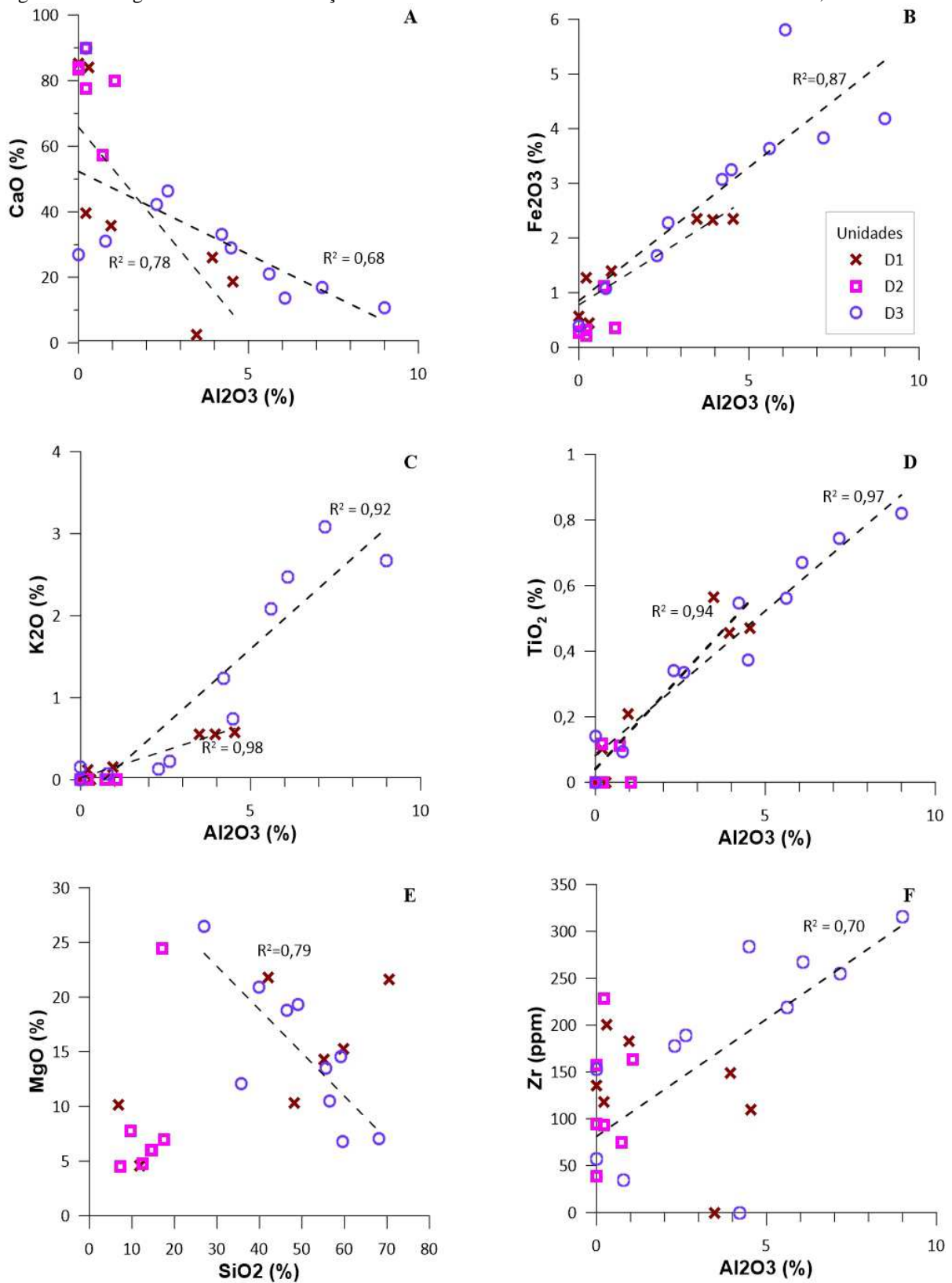
Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para as unidades D1 e D3.

Fonte: A autora, 2022.

6.2.6.3 Subunidade D3

A subunidade D3 apresenta variações em alta frequência devido às flutuações climáticas. Esta unidade é marcada por dois picos de raios gama (aumento abrupto de K, Th e U) que apontam para um teor de aluminossilicatos mais elevado, constituídos por siltitos e *mudstones*, constatado com o aumento de constituintes de natureza detrítica: alta correlação positiva entre: Al_2O_3 e Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 e ZrO (Figura 42B, C, D e F). Uma vez que as comunidades de bivalves desaparecem para serem substituídas por intervalos de argilitos em condições de maior umidificação e profundidade.

Figura 42 – Diagramas binários de relação entre elementos maiores em amostras das unidades D1, D2 e D3



Legenda: Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para as unidades D1 e D3 mostrando uma maior influência detrítica extrabacial.

Fonte: A autora, 2022.

A descarga de água no lago modificou a dinâmica de sedimentação da subunidade D3 e marca o início de um novo período úmido (trato de lago em expansão) com fácies finas (packstones e mudstones com grãos micritizados) e representa o retrocesso da plataforma carbonática, e marca a fase final dos depósitos da Fm. Itapema (COSTA DE OLIVEIRA et al., 2021). Este comportamento é interpretado como marcadores de duas grandes flutuações do nível do lago em alta frequência, eventos episódicos de água doce que afogaram os bancos carbonáticos de coquinas da subunidade D2. Provavelmente, estão associados com o aumento da subsidência, controlado pela tectônica na fase final do rifte. Vale a pena mencionar que o padrão de picos duplos de raios gama (GR) são reconhecíveis na Bacia de Santos, nos campos de Búzios e Mero, denominados folhelhos Jiquiá (COSTA DE OLIVEIRA et al., 2021; DE CASTRO, 2019).

Já em direção no topo da subunidade há um declínio geral de minerais da fase detrítica, retornam as condições de aridez valores isotópicos mais positivos $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, constatado pelo aumento de elementos formadores de rochas carbonáticas como o Ca, Mg e Sr promoveu a precipitação de calcário magnesiano ou em processo de dolomitização. Estes depósitos retrabalhados, *rudstone* bioclasticos, após os eventos de afogamento aqui reconhecidos no campo de Lula, por sua vez, estão limitados por uma superfície erosiva, a discordância Pré-Alagoas.

A discordância Pré-Alagoas geralmente é interpretada como o registro de um período de exposição subaérea da plataforma carbonática e erosão nos altos estruturais, com feições cársticas o que promoveu o aumento de porosidade e diagêneses freática na Bacia de Santos (BARNETT et al., 2021; COSTA DE OLIVEIRA et al., 2021; MOREIRA et al., 2007). Em nosso caso, esta discordância é marcada por valores muito negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ - 6‰ e -6,7‰ respectivamente, sugerindo uma diagênese meteórica.

Esta discordância marca a mudança para um ambiente mais estressante e hipersalino em lagos rasos, o que implica também uma exposição muito prolongada do topo da Fm. Itapema que culminou com uma regressão regional correlacionada em diversas bacias da margem continental brasileira (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; MIZUNO; MIZUSAKI; LYKAWKA, 2018)

6.3 Análise estatística da variabilidade composicional da matéria orgânica

Os resultados das diversas análises realizadas nas seções rifte no campo de Lula revelaram um significativo grau de variabilidade geoquímica. Conforme foi discutido e apresentado no capítulo 5.2, a composição molecular do extrato orgânico das fácies ricas em matéria orgânica reflete as condições paleoambientais e o tipo da matéria orgânica acumulada e preservada no ambiente deposicional.

Com o propósito de integrar os resultados obtidos e reduzir a dimensão da matriz de parâmetros geoquímicos orgânicos, facilitando sua interpretação e integração com o arcabouço estratigráfico durante a evolução do lago, e compreender melhor as mudanças no paleoambiente deposicional ao longo da Fm. Itapema empregou-se a análise de estatística multivariada denominada análise de agrupamento hierárquico (*Hierarchical cluster analysis - HCA*)

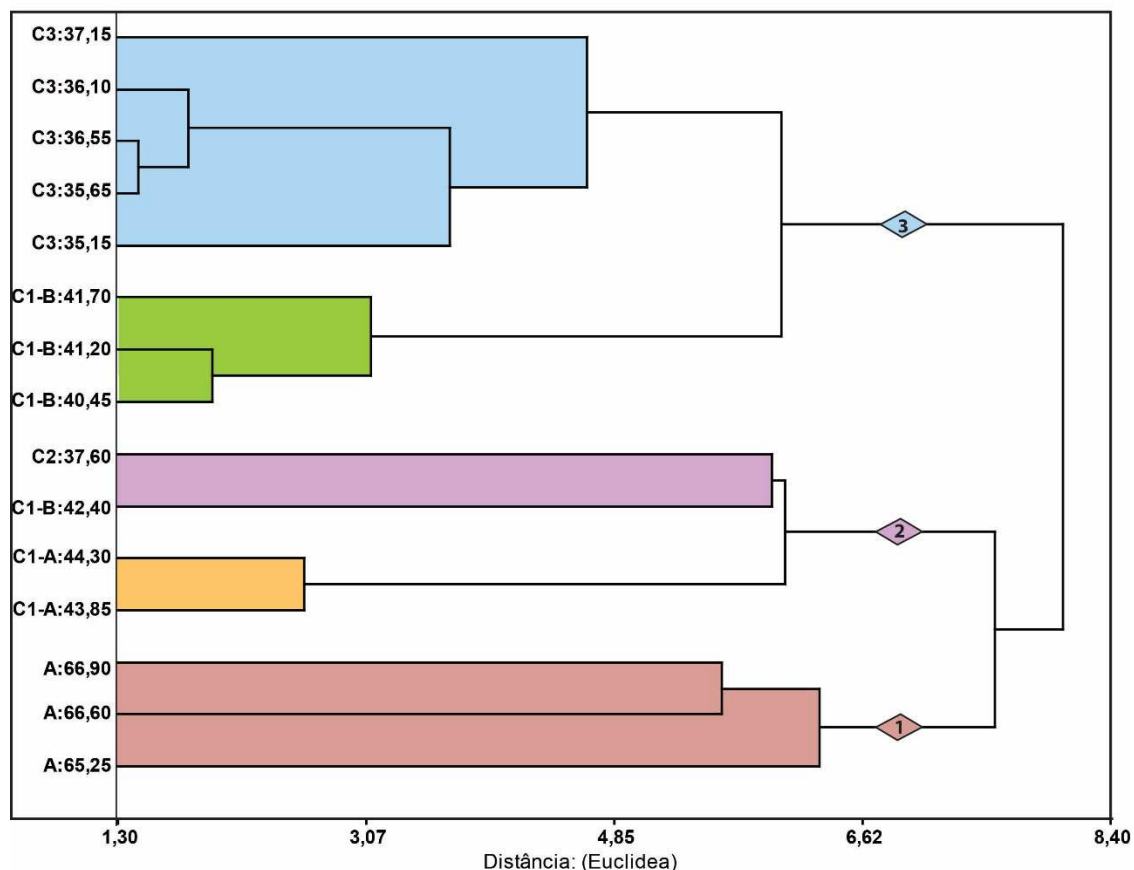
A análise HCA sobre um conjunto de 18 parâmetros de biomarcadores indicativos de origem (tipo de matéria orgânica e ambiente deposicional) e dados de COT, pirólise *Rock-Eval* e isótopos de carbono da matéria orgânica, das 15 amostras. Adotando-se uma distância de corte igual ou superior a cinco, obteve-se um dendrograma no qual foi possível distinguir uma série de grupos e subgrupos de amostras com características moleculares distintas (Figura 43).

O grupo 1 caracteriza-se pelo predomínio de C_{29} 4-Metilesteranos em relação ao C_{28} e C_{30} 4-Metilesteranos, abundância relativamente alta da razão hopano/esterano, baixos índices de $TPP/C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano, predomínio do $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ esteranos e a presença de dinosteranos. Estas características sugerem uma matéria orgânica rica em algas (dinoflagelados e diatomáceas) com menor contribuição de matéria orgânica continental e/ou bactérias se depositou em um ambiente predominantemente anaeróbico/disaeróbico.

As unidades C1-A, C1B e C2 estão representadas pelo grupo 2 e apresentam um alto grau de similaridade, conforme indicado pela menor distância de ligação no dendrograma (Figura 43). As características comuns entre estes grupos incluem: razão P/F <1, maior proporção de isoprenóides regulares iC_{25} (pentametileicosano) e iC_{30} (esqualano), terpanos tricíclicos praticamente ausentes, e muito baixos valores das razões C_{27} (Ts/Tm), hopano/esterano e $TPP/C_{27}\beta\alpha S$ Diasterano. Tais características são claramente distintas as apresentadas pelo grupo 1 e indicam que estas fácies se depositaram em um ambiente carbonático com variações de salinidade e biomassa predominantemente algálica. A presença marcante de gamacerano na unidade C1-A provavelmente se deu sob condições de coluna

d'água estratificada por hipersalinidade, atingindo condições disóxicas/óxicas com contribuição restrita de matéria orgânica continental e predomínio de biomassa algálica sobre a bacteriana. Já no segundo subgrupo, engloba um número reduzido por unidade. As unidades C1-B e C2 indicam um caráter de afinidade em conformidade com um ambiente menos salino com um aporte significativo de siliciclástico.

Figura 43 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento hierárquica, individualizando três grandes grupos.



Legenda: Quimiounidades: A, C1-A, C1-B, C2 e C3.

Fonte: A autora, 2022.

O grupo 3 engloba dos subgrupos com um alto grau de similaridade, conforme indicado pela menor distância de ligação no dendrograma (Figura 43). As características comuns entre estas unidades incluem: razões P/F, P/nC₁₇, F/nC₁₈ >1, muito baixos valores do índice de gamacerano e aumento das proporções relativas de terpanos tricíclicos, norhopanos, moretanos em relação ao C₃₀αβ hopano. Tais características indicam que a matéria orgânica se depositou em um cenário deposicional sob maior influxo de água doce com maior entrada terrígena, porém com algumas diferenças importantes. Os biomarcadores observados indicam que a unidade C1-B provavelmente se deu em condições mais redutoras, uma matéria

orgânica mais homogênea constituída pelo aporte de plantas superiores e bactérias, ou mesmo um aumento da contribuição de algas verdes, enquanto a deposição da unidade C3 ocorreu sob condições mais redutoras de sedimentação carbonática com aumento de salinidade dada pela abundâncias relativas dos isoprenóides iC_{25} , iC_{30} gamacerano/ $C_{30}\alpha\beta$ hopano, e elevados valores da razão C_{27}/C_{29} $\alpha\alpha\alpha R$ esteranos como a baixa proporção da razão hopano/esterano nesta unidade são produto de uma contribuição proeminente de algas vermelhas

Com tudo, as condições paleoambientais apontadas pelos parâmetros de biomarcadores, as unidades quimioestratigráficas definidas neste estudo foram interpretadas tentativamente sob o ponto de vista de variações do nível do lago e/ou profundidade da lâmina d'água e o posicionamento de sua borda dentro de um contexto de uma bacia lacustre. Embora a tectônica determine a rede de drenagem e o espaço de acomodação, o clima controlou em alta frequência o suprimento de água e sedimentos. O mesmo controle pode ser exercido sobre as características químicas da matéria orgânica, uma vez que esses fatores também afetaram a circulação e estratificação da massa d'água, a quantidade e a proximidade do aporte continental e a entrada de nutrientes (CARROLL; BOHACS, 1999).

Conforme discutido acima (discussão item 5.1), as características geoquímicas da Fm. Itapema apresentam uma forte correspondência com a sucessão sedimentológica (LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020). A alternância de fácies siliciclástica e carbonáticas, por exemplo, certamente refletem variações climáticas. As fases de clima seco propiciaram a implantação de um ambiente de sedimentação carbonática, enquanto em períodos de clima úmido, o maior influxo de água aumentaria o aporte siliciclástico propiciando as condições de maior concentração e preservação da matéria orgânica.

6.4 Potencial petrolífero das rochas geradoras

Dentro da seção Pré-sal da Bacia de Santos, foi reconhecida como a principal geradora os folhelhos ricos em matéria orgânica da Fm. Itapema, depositados na fase rifte (ABELHA; PETERSOHN, 2018; CARLOTTO et al., 2017; DE FREITAS et al., 2022; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019). Outro intervalo estratigráfico proposto inicialmente na literatura como o gerador provável é a Fm. Piçarras. A possibilidade de que a Fm. Piçarras seja a geradora dos óleos de afinidade lacustre ganha importância na medida em que seus intervalos correlatos com a Bacia de Campos e Espírito Santo têm sido propostos em diversos

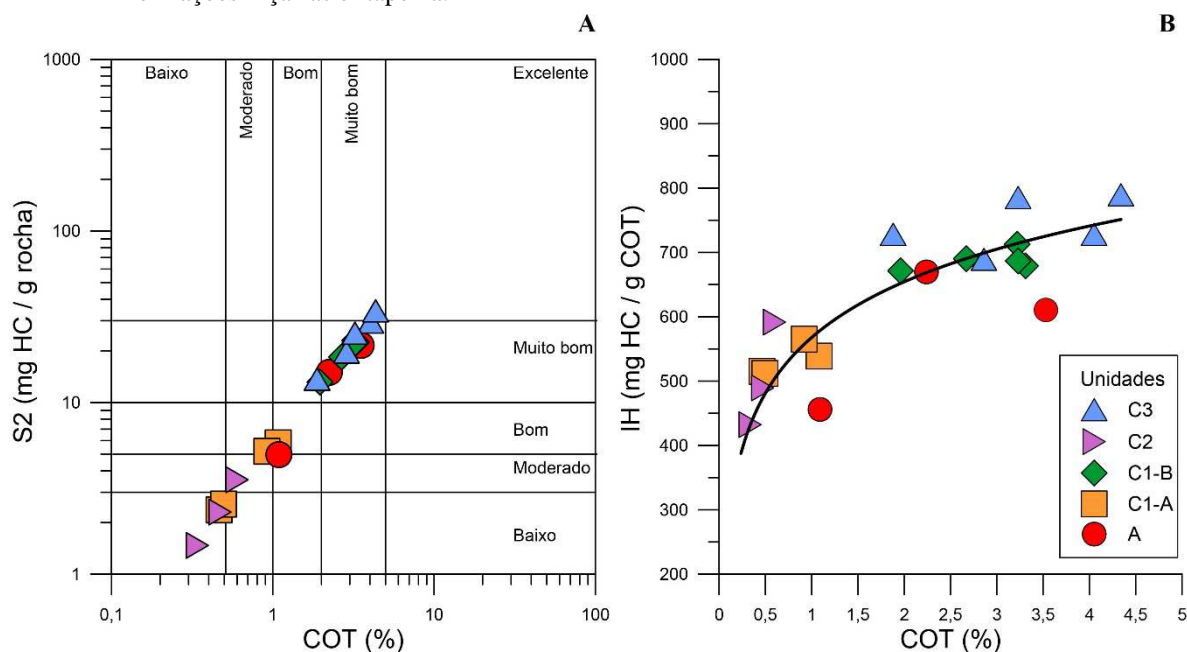
trabalhos (MELLO et al., 2013; MOHRIAK et al., 1990; TRINDADE; DIAS; MELLO, 1995) como a fonte do óleo com características lacustres salobras.

Três intervalos de folhelhos radioativos se destacam: o intervalo inferior, correspondente à unidade A1; e na parte média destacam-se dois intervalos radioativos com teores consistentemente superiores a 2% da Fm. Itapema representados pelas unidades C1-B e C3. As margas e folhelhos fora dos intervalos radioativos são unidades com maior teor de carbonatos, C1A e C2, apresentaram teores de COT inferiores a 1%.

Os folhelhos radioativos da Fm. Piçarras (unidade A1) apresentam teores de COT normalmente superiores a 1% com valores máximos de S2 entre 5-20 (mg HC/g rocha) e o índice de hidrogênio acima de 400 mg HC/g COT, e possuem um bom a muito bom potencial gerador para óleo. Já as amostras com teores de COT inferiores a 1% dentro desta unidade apresentam baixo potencial gerador (S2 = entre 0,7 e 2,8 mg HC/g rocha) principalmente para óleo (IH de 276 a 425 mg HC/g COT).

Nos folhelhos da Fm. Itapema constata-se uma correlação linear positiva entre os teores de COT e os teores de S2, mostrando que quanto maior o teor de carbono orgânico maior é o potencial gerador (Figura 44). A unidade mais carbonática C1A, referente ao primeiro evento do trato do lago em expansão, também apresenta valores compatíveis com um moderado potencial de geração de hidrocarbonetos líquidos com teor de carbono orgânico ao redor a 1%, S2 entre 2,5 – 5 (mg HC/g rocha) e o índice de hidrogênio maior 500 mg HC/g COT.

Figura 44 – Avaliação do potencial gerador a partir dos dados de pirólise *Rock-Eval* e COT para amostras das formações Piçarras e Itapema.

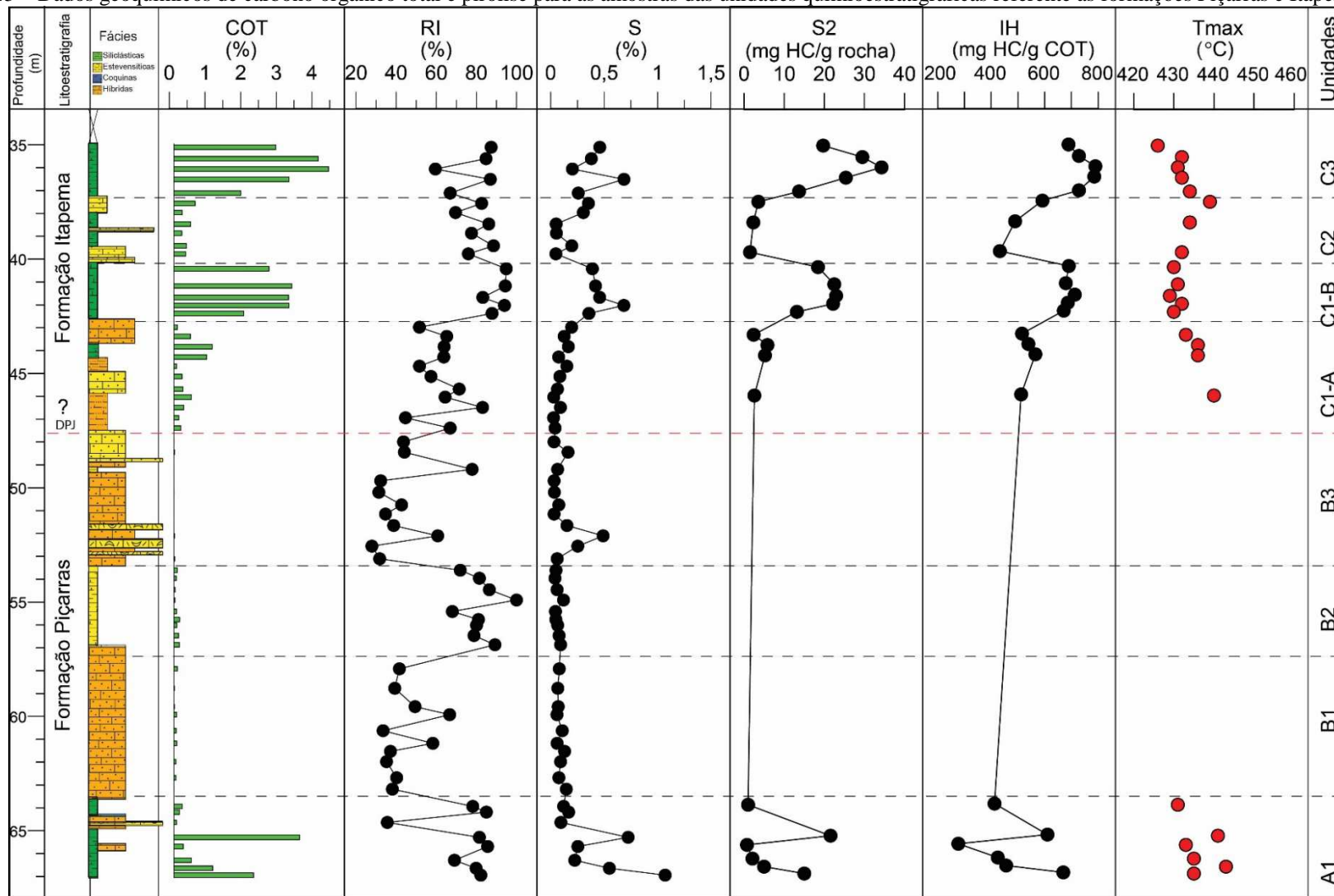


Legenda: A) Diagrama de avaliação do potencial gerador (S2) e carbono orgânico total (COT) utilizando a classificação da qualidade da matéria orgânica de Peter e Cassas (1994); B) relação índice hidrogênio (IH) versus carbono orgânico total (COT).

Fonte: A autora, 2022.

Sendo assim, os folhelhos betuminosos da Unidade C1-B possuem muito bom potencial gerador (S2 entre 13 e 23 mg HC/g rocha) para geração de óleo (IH > 670 mg HC/g COT). Pelos dados da Figura 44 observou-se que a matéria orgânica dos folhelhos da Unidade C3, referente ao primeiro evento de maior expansão do lago, possuem um excelente potencial gerador (S2 > 20 mg HC/g rocha) para geração de óleo (IH > 700 mg HC/g COT). Os valores de Tmax, inferiores a 440°C (Figura 45), indicam que todas as amostras são termicamente imaturas nesta localidade. Porém, pode-se considerar nas interpretações como uma matéria orgânica termicamente pouco evoluída.

Figura 45 – Dados geoquímicos de carbono orgânico total e pirólise para as amostras das unidades quimioestratigráficas referente as formações Piçarras e Itapema



Legenda: Carbono orgânico total (COT); resíduo insolúvel (RI); enxofre (S), potencial gerador (S2); índice de hidrogênio (IH) e temperatura máxima (Tmax).

Fonte: Perfil litológico: Da Silva, 2020; Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1]. Adaptado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: A autora, 2022.

7 QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO BARRA VELHA

7.1 Litofácies

As principais litofácies da Fm. Barra Velha observadas correspondem a cinco grupos principais: fácies *in situ*: arborescências calcíticas (*Shrubs*) bem desenvolvidas e incipientes, argila com esferulitos, *mudstone* com laminação lisa e crenulada, crostas, e fácies retrabalhadas (*grainstone* e *packstone* siliciclástico e intraclástico). As caracterização macroscópica e microscópica do intervalo em estudo foram publicadas anteriormente por (ARTAGÃO, 2018). A seguir, uma breve descrição das principais litofácies na Tabela 7.

Tabela 7 – Principais fácies identificadas na Fm. Barra Velha com suas características (continua).

Litofácies		Caracterização macroscópica
In situ	<i>Mudstone</i> com laminação lisa	Caracterizada pela alternância de laminações plano-paralela de coloração clara (sugere uma composição carbonática) e granulação fina (lamosa) que varia de coloração entre castanho a verde (material orgânico ou siliciclástico). Na parte superior do poço os níveis são altamente silicificados com geometria tabular (centimétricos) e nódulos são frequentes deformando as laminações.
	<i>Mudstone</i> com laminação crenulada	Caracterizada por laminações micríticas sinuosas de coloração castanha a esverdeada, regulares a descontínuas, alternadas com níveis crenulados de composição carbonática, níveis contínuos dispostos em forma tabular. Esta fácies engloba rochas com geometria tipo crosta, foram observadas estruturas indicativas de exposição tipo <i>tepee</i> . Fortemente deformados por nódulos de quartzo ou níveis estratiformes de quartzo.
	Argilito com esferulitos	Esferulitos de composição calcítica numa matriz de material argiloso de coloração acastanhada a esverdeada. Essa fácies pode apresentar variação na porcentagem da matriz, a proporção dos esferulitos pode ser variável, podendo ir a raros até níveis de concentração onde eles se amalgamam e coalescem. Os tamanhos dos esferulitos variam de diâmetro ao longo dos intervalos, com morfologia esférica a subesférica, incluindo esferulitos assimétricos, alongados, dispersos por vezes aglutinantes em arranjos densos (Figura 46). As fácies apresentam uma estrutura levemente laminada (marcada por argilominerais), localmente deslocada e deformada pelo crescimento de esferulitos.

Tabela 8 – Principais fácies identificadas na Fm. Barra Velha com suas características (conclusão).

Litofácies		Caracterização macroscópica
In situ	Arborescência incipiente	Intercalação de camadas centimétricas de esferulítico na base passando para arborescência calcítica arbustiforme de forma gradual (<2 mm) com espessuras entre 10 e 5 cm. Apresenta uma estrutura laminada e bandada com geometria tabular, ocasionalmente apresenta uma leve ondulação. Os esferulitos podem-se amalgamar até formar uma gradação à arborescência pouco desenvolvida.
	Arborescência bem desenvolvida	Esta fácies é caracterizada pelo predomínio de elementos arborescentes (> 2 mm) com crescimento <i>in situ</i> ascendente. Macroscopicamente podem apresentar bandeado ondulante limitando o crescimento dos níveis de arborescências, podendo mostrar contatos abruptos com fácies finas. Localmente o acamamento é caracterizado pela alternância de camadas centimétricas de arborescência calcítica com níveis de esferulitos. As arborescências chegam a ter as seguintes variações de morfologia, a partir da razão comprimento/largura podem ser classificados: arborescente, arbustiforme e dendriforme. A geometria dos pacotes varia entre tabular a dômico, apresentando variações de espessuras em suas camadas internas. Eventualmente são observadas feições de exposição, por vezes níveis com dissolução. Ocorrem nesta fácies níveis silicificados e nódulos de quartzo.
Retrabalhadas	<i>Grainstone</i> e <i>packstone</i> intraclástico	Compostos principalmente por intraclastos, formados por fragmentos de esferulitos, fragmentos de arborescências e esferulitos, com granulometria de areia média até seixo, tendo como litotipos mais frequentes areia grossa a muito grossa, com seleção moderada a pobre, por vezes gradação normal. Observam-se estruturas sedimentares, estratificação cruzada tabular de baixo ângulo, com predomínio de intervalos de aspecto maciço. Os clastos argilosos quando presentes estão geralmente deformados pela compactação.
	<i>Grainstone</i> e <i>packstone</i> siliciclástico	A subdivisão destas fácies corresponde principalmente pelo conteúdo de litoclastos de rochas vulcânicas (maior de 10%) e presença de material siliciclástico. Apresentam granulometria areia média a grossa e pobremente selecionada, pode apresentar estratificação cruzada tabular de baixo ângulo, maciço, com presença ocasional de gradação inversa.

Fonte: Renato da Silva (2020) Relatório interno descrição de testemunhos [BRSA1] e Renato da Silva (2023) (em fase de elaboração) adaptado pela autora, 2022.³

³ Renato da Silva. Petrografia fase rifte no campo Tupi. A ser publicado em 2023.

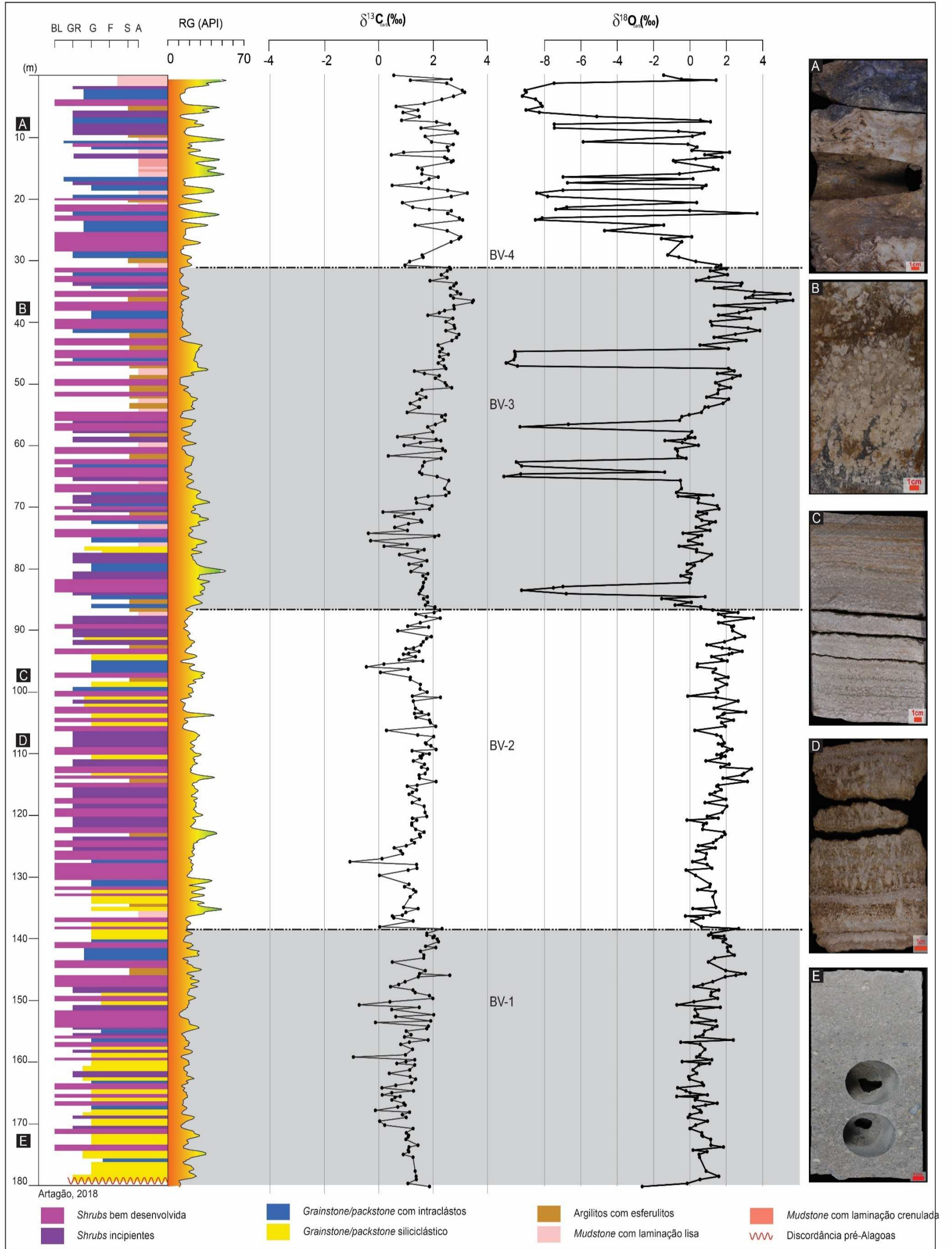
7.2 Estratigrafia Química

A Fm. Barra Velha carece de uma datação bem estabelecida ou mesmo de uma diversidade faunística de ostracodes ou de qualquer outro tipo fóssil que seja viável para uma datação relativa, levando a incertezas significativas sobre a idades das sequências chaves dentro da estratigrafia. Esta ausência poderia induzir as pesquisas a incluírem o uso de diversas ferramentas geoquímicas que possibilitem correlações com outras seções cronocorrelatas (LAWSON et al., 2022; PIETZSCH et al., 2018, 2020; TEDESCHI et al., 2017). Recentemente, Lawson et al., (2022) forneceu dados geocronológicos da Fm. Barra Velha Superior, baseada em datação U-Pb e isótopos de $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, e sugerem uma idade $115,83 \pm 1,56$ Ma reafirmando uma idade do Albiano para esses depósitos.

Desta forma, os isótopos de carbono e oxigênio, associados à sedimentologia, são bons instrumentos estratigráficos que permitem uma reconstrução climática e ambiental, tais como precipitação, evaporação e produtividade em sequências carbonáticas e siliciclásticas com base nas curvas de variação temporal global de $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (JONES; JENKYNS, 2001; RODRIGUES, 2005; RODRIGUES et al., 2019; WEISSERT; JOACHIMSKI; SARNTHEIN, 2008).

Para as análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio (rocha total) em todas as amostras, a separação de calcita e dolomita não foi viável, essencialmente devido aos pequenos tamanhos dos cristais e seu padrão de distribuição na rocha. Os cristais de dolomita estão substituindo completamente a argila magnésiana, parcialmente as arborescências calcíticas e os esferulitos, assim como está presente com pequenos romboedros de dolomita preenchendo a porosidade em diferentes estágios diagenéticos ao longo da seção (ARTAGÃO, 2018). As amostras do presente estudo apresentam forte semelhança com as amostras que preservaram a fábrica primária da Fm. Barra Velha na Bacia de Santos nos intervalos correlatos nas bacias de Campos e Kwanza, como constatado pela comparação das litofácies aqui descritas com as apresentadas em diversos trabalhos publicados (AZERÊDO; DUARTE; SILVA, 2021; CARRAMAL et al., 2022; GOMES et al., 2020a; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; PIETZSCH et al., 2018; SALLER et al., 2016).

Figura 46 – Perfil isotópico Fm. Barra Velha. Unidades quimioestratigráficas: BV1, BV2, BV 3 e BV 4



Legenda: RG = Raios Gama; $\delta^{13}C$ = Isótopos de carbono; $\delta^{18}O$ = Isótopos de oxigênio. Fotografia de detalhe do testemunho segundo a classificação de litofácies; A) *mudstone* crenulado com crostas apresentando feições indicativas de exposição: tepee; B) shrubs bem desenvolvidos; C) argilito com esferulítico; D) shrubs incipientes; E) grainstone siliciclástico. Os diferentes tons de cinza são os limites das quatro subunidades.

Fonte: Perfil litológico Artagão, 2018. Modificado pela autora, 2022. Dados geoquímicos: A autora, 2022.

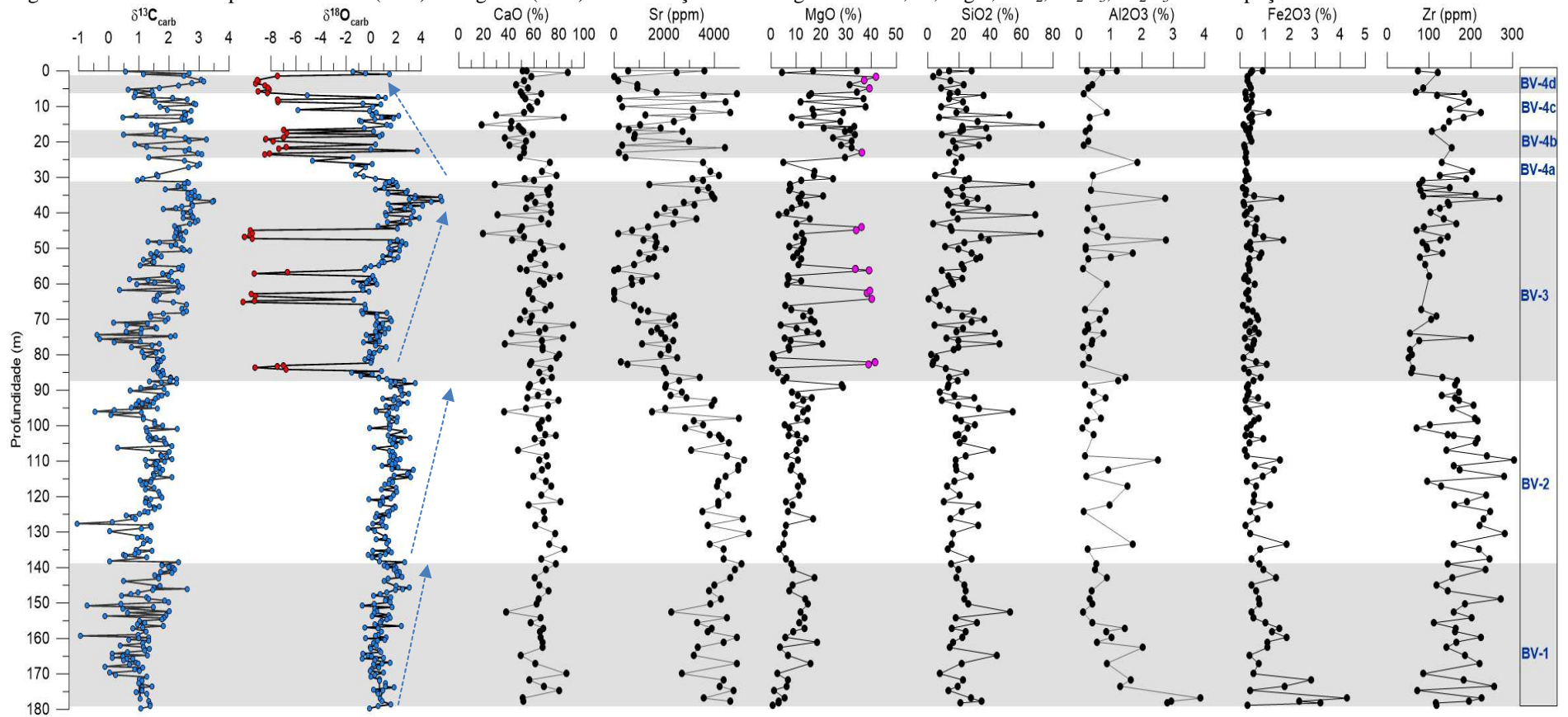
A Fm. Barra Velha é predominantemente composta de rochas carbonáticas e, portanto, as concentrações de CaO são elevadas, variando de 17,9 a 91,3% (média 61,3%). Uma avaliação cuidadosa deste intervalo, somados a distribuição elementar e a variabilidade nos valores de isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) ao longo do perfil, permitem sugerir as mudanças paleoambientais nesta seção. Os dados plotados no perfil isotópico mostram que a mesma pode ser dividida em 4 grandes intervalos quimoestratigráficos distintos: BV-1, BV-2 BV-3 e BV-4(Figura 46).

7.2.1 Intervalo BV-1

O intervalo BV-1 corresponde aos primeiros 40 m da Fm. Barra Velha (178 a 138 m), limitado na base pela discordância Pré-alagoas. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ oscilam entre -2,47‰ a 2,61‰ (média 1,09‰, mediana 1,13‰ e n=87) e os de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre -2,73‰ e 3,05‰ (média 0,81‰, mediana 0,70‰ e n=87) dentro do intervalo estudado. Apesar da variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de aproximadamente 2‰, em detalhe observa-se dois intervalos de maior frequência, uma tendência de valores mais negativos na base da unidade (entre as profundidades 178 a 165m), seguido de uma reversão à valores crescentes em direção ao topo quando plotados em relação à profundidade. Este intervalo é composto pelas litofácies de *grainstone* e *packstone* siliciclástico, principalmente ricos em fragmentos de rochas vulcânicas, intercaladas com finos níveis de arborescências calcíticas e menor proporção de camadas de esferulitos para o topo do intervalo.

Esta seção é principalmente carbonática e marcada pela concentração de CaO (média de 63,44%, mediana 65,20%, n=28). O destaque principal é o Sr por ocorrer geralmente em altas concentrações (2040 a 6020 ppm). Na base da unidade, próximo ao contato discordante com a Fm. Itapema as fácies siliciclástica mostraram-se predominantemente mais enriquecidas em SO_3 e Fe_2O_3 com valores entre 0,01e 6% nos níveis ricos em fragmentos vulcânicos. Os intervalos com presença de níveis argilosos mostraram variações significativas em SiO_2 ao longo do intervalo com teores entre 0,76 e 52,5% (média 21,88%). O MgO apresenta tendência geral de aumento da base para o topo com valores entre 0,72 e 18,3% (média 8,22%). O contato com a unidade BV-2 é marcado por uma anomalia de urânio no perfil gama espectral na profundidade 142 metros (Figura 48).

Figura 47 – Razões isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e distribuição mineralógica de CaO, Sr, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e Zr no poço BRSA-1 da Fm. Barra Velha



Legenda: unidades quimioestratigráficas ressaltadas pelos diferentes tons de cinza: BV-1, BV-2, BV-3 e BV-4 (subunidades BV-4a, BV-4b, BV-4c e BV-4e) A concentração elemental ao longo do testemunho (obtida por FRX) acompanha a distribuição isotópica de carbono e oxigênio. A curva isotópica de oxigênio exibe ciclos de crescimento e declínio (seta). As anomalias positivas de MgO (destacadas em rosa) ocorrem nos valores isotópicos mais negativos do oxigênio (destacadas em vermelho).

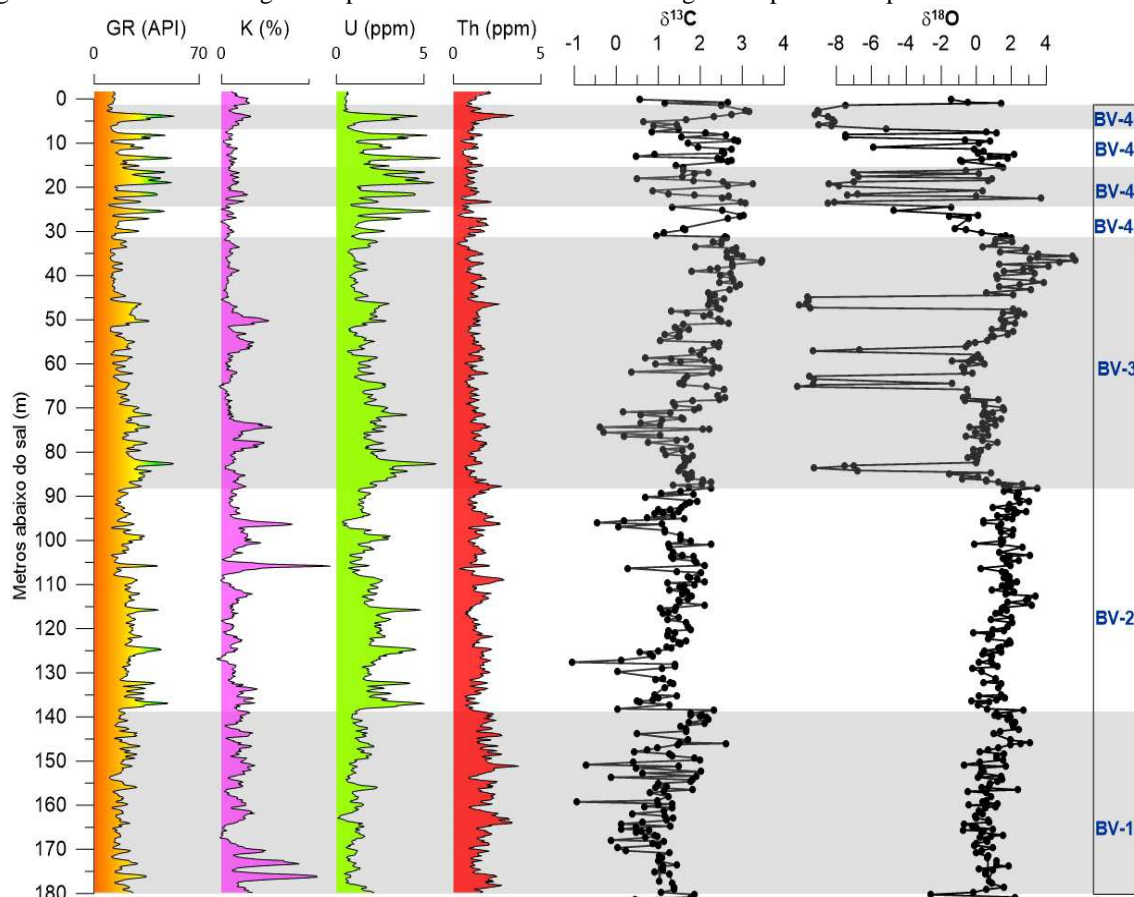
Fonte: A autora, 2022.

7.2.2 Intervalo BV-2

A unidade BV-2 é caracterizada, em sua parte inferior, por valores de radioatividade mais elevados, coincidindo com os teores mais altos de urânio no perfil gama espectral quando comparado com sua parte superior, abrange o intervalo entre 138 a 86 m (Figura 48). Esta unidade mostra flutuações de baixa amplitude tanto para os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, (principalmente entre 0‰ a 2,27‰; média 1,30‰, mediana 1,36‰ e n=104), quanto de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ variam na ordem entre 0 a 3‰ com relação aos valores médios ao redor de 1,53‰. Em alguns casos, há mudanças negativas na ordem de 2‰ para o registro de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ nas fácies *grainstone* e *packstone* intraclástico e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ na base desta unidade, onde as litofácies predominantes correspondem a *grainstone* e *packstone* siliciclástico, também marcada pelo aumento de radioatividade, conforme mostrado pelo perfil gama-espectral. A tendência observada entre 115 m e 86 corresponde à parte superior da associação de fácies arborescências calcítica e esferulitos com matriz argilosa e valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostrando um comportamento positivo até valores próximos de 3,49‰.

As concentrações de CaO para os carbonatos deste intervalo variam entre 36,1 e 84,1% (média 66,04%, n=36). Mostram-se predominantemente mais enriquecidos em Sr na base da unidade com em torno 4000 ppm decrescendo gradativamente em direção ao topo para valores ao redor de 2000 ppm. As concentrações de MgO, por sua vez, mostram uma tendência inversa com seus valores aumentando da base de 3,32% para 15% no topo, onde são encontrados dois valores anômalos de 28,60% (Figura 47).

Figura 48 – Perfil de raios gama espectral da Fm. Barra Velha integrado o perfil isotópico da Fm. Barra Velha



Legenda: perfil de raios gama espectral (GR); potássio (K); urânio (U) e tório (Th). Os diferentes tons de cinza são os limites das quatro subunidades.

Fonte: A autora, 2022.

7.2.3 Intervalo BV-3

Corresponde ao intervalo entre 86 e 30 m com valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de rocha total entre -0,39‰ e 3,48‰ e -10,24‰ a 5,66‰, respectivamente, mostrando um valor médio de 1,86‰ para $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e -0,48‰ para $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (n=108), mostrando uma tendência a valores mais positivos para o topo, o que permite definir três ciclos de raseamento, coerentes com as variações no perfil de composição elementar observada e no grau em que as variações são correlativas entre as fácies ao longo da unidade BV-3.

Os perfis de concentração elementar são caracterizados por outras grandes flutuações. A tendência geral na curva do Sr é caracterizada por uma trajetória negativa da base até a parte média onde atinge valores próximos a zero. A partir daí, a tendência inverte até atingir

os seus valores máximos no topo da unidade. As anomalias de SiO_2 , com correlação negativa com o Ca, ocorre na base e no topo desta unidade.

Nesta unidade ocorrem quatro anomalias fortemente negativas na curva de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre -10,24 e -6,8‰) em relação aos valores médios, coincidindo com as amostras com razão $\text{Mg}/\text{Ca} > 0,5$ e concentrações de $\text{MgO} > 30\%$, refletindo a substituição de calcita pela dolomita. Estes níveis com espessura entre 1,0 e 3,0 metros, correspondem, também, aos intervalos onde são observados os menores teores de Sr (próximo a 0,0 ppm).

Na subunidade BV-3a, é uma seção constituída de esferulitos numa matriz argilosa e níveis de *grainstone* intraclástico na base, seu contato é marcado por uma rápida mudança isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de 2,26‰ para 1,35‰, com enriquecimento dos ^{12}C em direção ao topo da unidade, onde os valores assumem uma tendência negativa até valores próximos de 0‰. Por sua vez, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ é marcado por uma queda abrupta nos dados e iniciam com valores ao redor de 2‰ até valores mais negativos de -2‰. A partir de aí, os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ assumem uma tendência positiva até 1,6‰, para as fácies *Shrub* bem desenvolvidos e *granistone* intraclástico.

Neste intervalo predomina a concentração de CaO (entre 36,7 e 91,3%, média 66,21%, $n=19$). A tendência decrescente na concentração de SrO com teores mais elevados na base do intervalo 4030 ppm até 1120 ppm em direção ao topo, acompanhado também pelo ZrO_2 é uma característica marcante para esta unidade. O MgO tem uma correlação negativa com CaO, mas o perfil de composição elementar mostra um comportamento flutuante na proporção do MgO entre 0,4 e 19%. Por outro lado, nesta unidade o MgO se destaca por apresentar concentrações significativamente mais elevadas (ao redor de 40%) quando associado aos intervalos anormalmente mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Os elementos típicos da fase siliciclástica mostram teores inferiores a 0,25% (Al, K, Fe e Ti) e apresentam uma correlação positiva entre si, sendo estes elementos concentrados na parte média da subunidade BV-3a como constatados com as fácies *grainstones* siliciclástico menos abundantes ao longo do intervalo. Em geral a unidade tem um baixo teor de ferro (<1,3%), mas as fácies ricas em argilas magnesianas têm um fator de correlação maior quando comparada com as associações de fácies carbonáticas.

Na subunidade BV-3b, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ variam principalmente entre 0,35‰ e 2,45‰, já os dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ como na subunidade BV-3a mostram a continuidade do aumento dos valores isotópicos para o topo. Duas anomalias isotópicas no $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ são observadas (entre -10,24‰ e -9,35‰). Ambos intervalos exibem uma excelente correlação com o aumento da razão $\text{Mg}/\text{Ca} > 0,5$ (dolomita) e mostram os menores teores de SrO (<194

ppm) o que sugere ser o resultado de uma alteração pós-deposicional mais intensa, quando comparada com a subunidade BV-3a. Uma característica marcante nesta unidade é a queda nas concentrações de SrO seguindo a mesma tendência observada na subunidade BV-3a, enquanto as concentrações de CaO apresentam variações flutuantes entre 48,8 e 80,7% ao longo da subunidade. Observa-se também, concentrações muito baixas (<0,25%) de Al₂O₃, Fe₂O₃ e SO₃, o que sugerem pouca influência de material detrítico e a predominância de carbonatos para este intervalo.

A subunidade BV-3c é composta principalmente pela fácies de arborescências bem desenvolvidas com intercalações de argilitos com esferulitos. O destaque principal é a tendência a valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ entre 1,04‰ e 3,48‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ que passam de 0,55‰ a 5,66‰, em aumento para o topo da unidade. Por outro lado, um comportamento crescente é observado na concentração de CaO com teores entre 19,1 e 82,7% (média 58,5%), também constatado no aumento progressivo na concentração de SrO para o topo varia de 1180 a 4740 ppm. As intercalações de fácies esferulitos com matriz argilosa refletem relação entre TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e K₂O indicando um aporte de material detrítico, embora com teores menores ao 3%. Há uma componente adicional que exibem um comportamento diferente no topo da unidade, o aumento na concentração de SiO₂ sem correlação com o MgO, indicando a presença níveis silicosos nas fácies de calcita fascicular (*shrubs*).

Como observado nas subunidades subjacentes, às anomalias negativas no perfil $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ foram observadas na base da subunidade com valores entre -10,11 e -9,61‰ e mostra uma correlação positiva com o aumento nas concentrações da razão Mg/Ca e uma queda marcante nos teores de SrO.

7.2.4 Intervalo BV-4

Corresponde a porção superior da Fm. Barra Velha, com espessura de 31 m e situado abaixo da camada do sal. Abrange a seção conhecida informalmente como Marco Lula, cujas fácies principais correspondem a uma predominância de *mudstone* com laminação lisa ou crenulada e crostas em associação com fácies de arborescências incipientes e *grainstone/packstone* intraclásticos. No perfil de raios gama espectral, este contato é marcado pelo forte aumento nos sinais de elementos radioativos (K, Th e U), mostrando um padrão de nove ciclos bem definidos (Figura 48). Os dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ revelam uma rápida

diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ de 2,6‰ para 0,96‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de 2,0‰ para 0,32‰ na base desta unidade. Uma característica marcante no perfil é uma mudança significativa de fácies em comparação com a unidade subjacente BV-03.

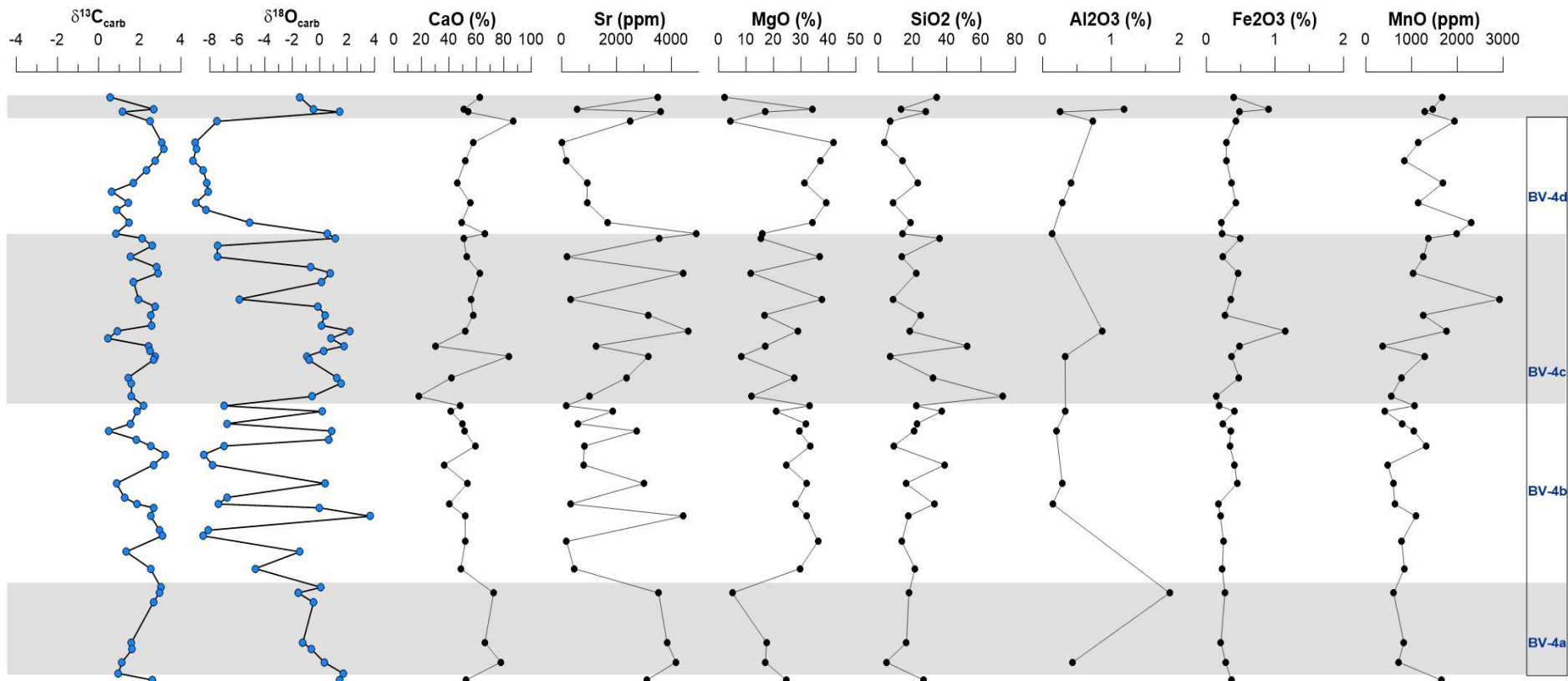
Em relação a unidade BV-3, os perfis de composição elementar mostram diferenças acentuadas em CaO, MgO Sr e Mn. Os teores de CaO se mantiveram relativamente constantes, mas com uma média de 53,42%, inferior ao observado na unidade subjacente. Por outro lado, o Sr mostra um padrão flutuante, enquanto as concentrações dos elementos Mg e Mn, se destacam por apresentarem teores significativamente mais elevados. O SiO_2 reflete um comportamento bastante flutuante entre 15,5 e 72% e apresenta correlação negativa com o MgO (Figura 49).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ flutuam entre 0,46‰ e 3,25‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre -9,22‰ e 2,2‰ ao longo do intervalo BV-4. O comportamento isotópico e elementar permite discriminar quatro subunidades de mais alta frequência: BV-4a, BV-4b, BV-4c e BV-4d (Figura 49). A presença de dois intervalos (BV-4b e BV-4d) entre as profundidades de 26 a 16 m e de 7 a 1m com uma predominância de valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre -9,22‰ e -5,13‰), mostram uma correlação bastante significativas com os aumentos das razões Mg/Ca (>0,5), Mn/Sr e menores valores na razão Sr/Ca. Estas características também foram observadas na unidade subjacente BV-3, sugerindo uma modificação diagenética.

Subunidade BV-4a, possui espessura de 5m. O aumento nas concentrações de CaO, Sr, Mn e MgO marcam a sua base. Já ao longo da subunidade os teores de CaO são constantes (média 72,20%), uma diminuição progressiva em direção ao topo da unidade nos teores de Sr (4170 a 3535 ppm), Mn (644 a 470 ppm) e MgO (17,40 a 4,97%) são características marcantes e correspondem a fácies de arborescências incipientes e argilito com esferulitos e argilito laminado.

Na subunidade BV-4b, entre 26 a 16 m, tem sua base marcada pela rápida diminuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (de 0,01‰ para -4,70‰), CaO (de 70% para 50%), Sr (de 3535 para 455 ppm), Zr (de 131 para 0,0 ppm) e aumento de MgO (de 10 para 30%). Nesta subunidade predominam os valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, coincidindo com os valores mais elevados de MgO e mais baixos de SrO e ZrO. Já os dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ mostram um padrão rítmico de valores entre 1‰ e 3‰, associado a fácies de arborescências, *mudstone* liso, intercalado com *grainstone* intraclástico. O SiO_2 apresenta uma tendência crescente na sua concentração (entre 8,96 e 38,8%), coincidente com níveis silicificados e extensivamente dolomitizados.

Figura 49 – Razões isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$) e distribuição mineralógica em detalhe da unidade BV-4: CaO, Sr, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e Zr



Legenda: subunidades quimioestratigráficas do Marco Lula ressaltadas pelos diferentes tons de cinza: BV4a, BV4b, BV4c e BV4d.

Fonte: A autora, 2022.

A subunidade BV-4c (entre 16 a 7 m) tem como característica marcante em sua parte inferior, os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ relativamente mais elevados e constantes, com uma menor amplitude de variação, entre -0,92 a 2,18‰ e 0,5 a 2,5‰, respectivamente. Já em direção ao topo os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mostram um comportamento oscilante entre valores muito negativos e positivos (entre -8,0‰ e 0‰), covariando com os dados de MgO, Sr e Zr. Os valores do $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ também tem um padrão oscilante, mas de menor amplitude (entre 1,5‰ e 3,0‰). As principais fácies deste intervalo são *mudstone* crenulados e *mudstone* lisos com intensa presença de quartzo intercalados com argilito com esferulito e menor proporção de *grainstone* intraclástico.

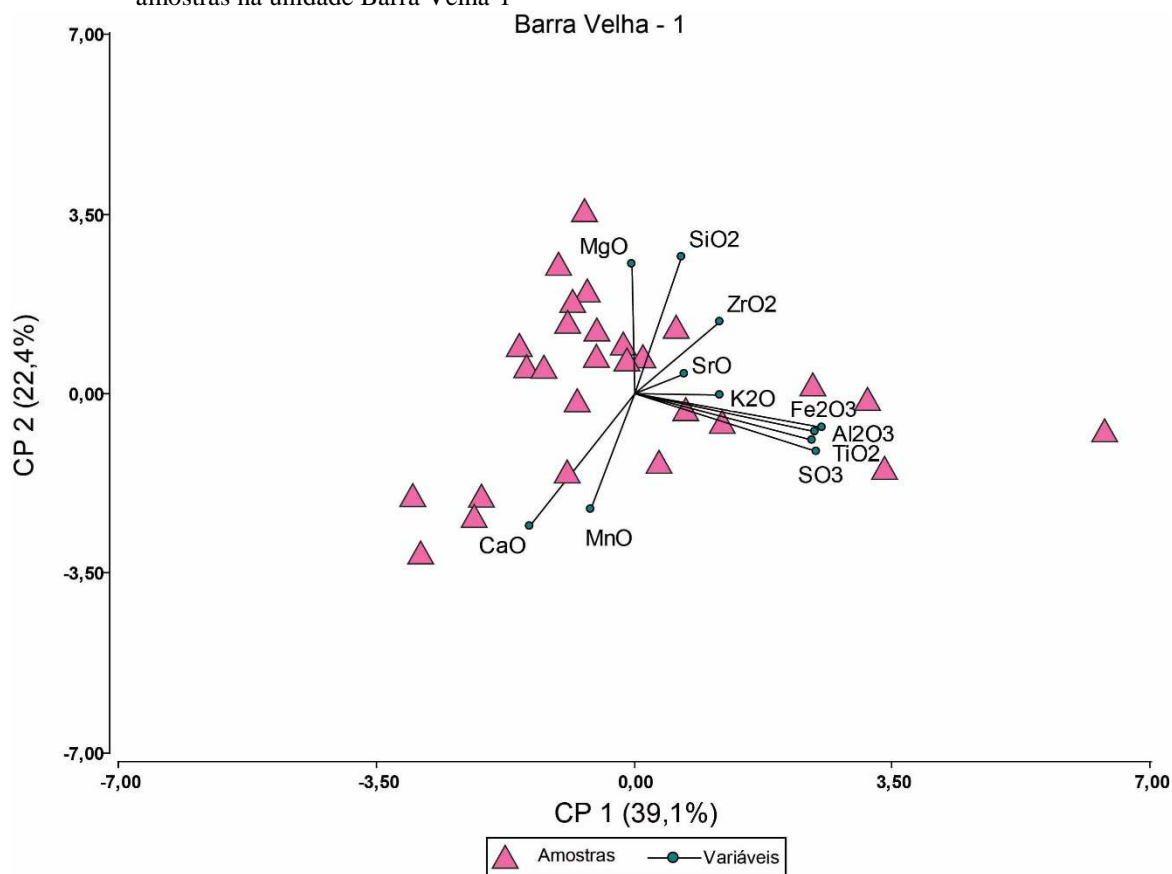
Subunidade BV-4d é constituída, predominantemente pela fácies e *mudstone* com laminação lisa com níveis silicosos paralelos à laminação. Crostas e arborescências incipientes constituem o limite superior da Fm. Barra Velha. Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ são anormalmente negativos (entre -9,22‰ e -5,12‰), coincidente com os valores mais elevados de MgO (30 a 40%), cujos valores aumentam para o topo, e inversamente ao observado com Sr e Zr, que mostram diminuição para a parte superior desta subunidade, de 1683 ppm para zero ppm e de 68 ppm até zero ppm, respectivamente. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ mostram um comportamento diferente, na base da unidade tem a forma de um evento negativo, com valores flutuantes entre 1,0 e 1,5‰, que aumentam gradativamente até 3,16‰ em direção ao topo da unidade. Os teores de CaO se mantiveram constantes, na média de 52,04%. Uma característica importante nesta subunidade é a presença de matéria orgânica (COT entre 0,2 e 0,6%) na fácies *mudstone* com laminação lisa com coloração cinza escura e argilito com esferulito para o topo da unidade.

7.3 Análise quimioestratigráfica e discussão paleoambiental

7.3.1 Intervalo VB-1

As assinaturas geoquímicas para o Intervalo BV-1 se dividem em três grupos com base na variabilidade elementar a partir das análises de componentes principais (PCA), e os teores em que estas variações são observadas na distribuição das fácies com relação à profundidade (Figura 50).

Figura 50 – Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade Barra Velha-1



Legenda: Componente principal (CP).
Fonte: A autora, 2022.

A partir da análise de componentes principais para a unidade BV-1 a primeira componente está associada ao aporte de material terrígeno, entrada de quartzo (Si), minerais pesados (Ti e Zr) e minerais argilosos variáveis (Si, K, Al). A boa correlação entre: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 e SO_3 , embora com abundância relativamente baixa (em geral <10%) implica uma origem detrítica para esta unidade (ARTAGÃO, 2018; GOMES et al., 2020a; PIETZSCH et al., 2018). A presença da litofácies de *grainstone* e *packstone* siliciclástico com fragmentos de rochas vulcanoclásticas, sugere que os grãos detríticos são uma fonte destes componentes químicos na base da unidade. Estas fácies raramente contêm material siliciclástico detrítico do tamanho lama, pelo que são interpretados como produto de processos de alta energia.

O termo “vulcanoclástico” inclui todas as partículas vulcânicas que podem estar relacionados a processos de erosão e lixiviação de basaltos subaquosos da Fm. Camboriú, (120 – 130 Ma) pene contemporâneos durante a precipitação dos carbonatos da Fm. Barra Velha como interpretado a partir de dados sísmicos na Bacia de Santos (SZATMARI; MILANI, 2016). Os basaltos da Fm. Camboriú apresentam elevadas concentrações de TiO_2 e são quimicamente semelhantes aos basaltos da província Paraná-Etendeka (LOUBACK et al., 2021). Os fragmentos vulcanoclásticos estão comumente alterados na seção rifte das bacias de Santos e Campos, sendo substituídos por esmectitas ricas em Mg e celadonita ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), geralmente estão presentes juntamente com óxidos de Fe, Ti e Mn, e dolomitas (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020). A unidade BV-1 está logo acima da discordância regional Pré-Alagoas, estratigraficamente aceito como um episódio de erosão ou não deposição em torno de 120 e 123,1 Ma (MOREIRA et al., 2007). Esta discordância marca o final da deposição das *grainstones* e *rudstones* ricos em bioclastos da Fm. Itapema, e registra a mudança nas condições ambientais de um lago de água doce/salobra, como discutido no capítulo 6 desta tese, eventualmente substituído por um lago evaporativo altamente alcalino (PIETZSCH et al., 2018).

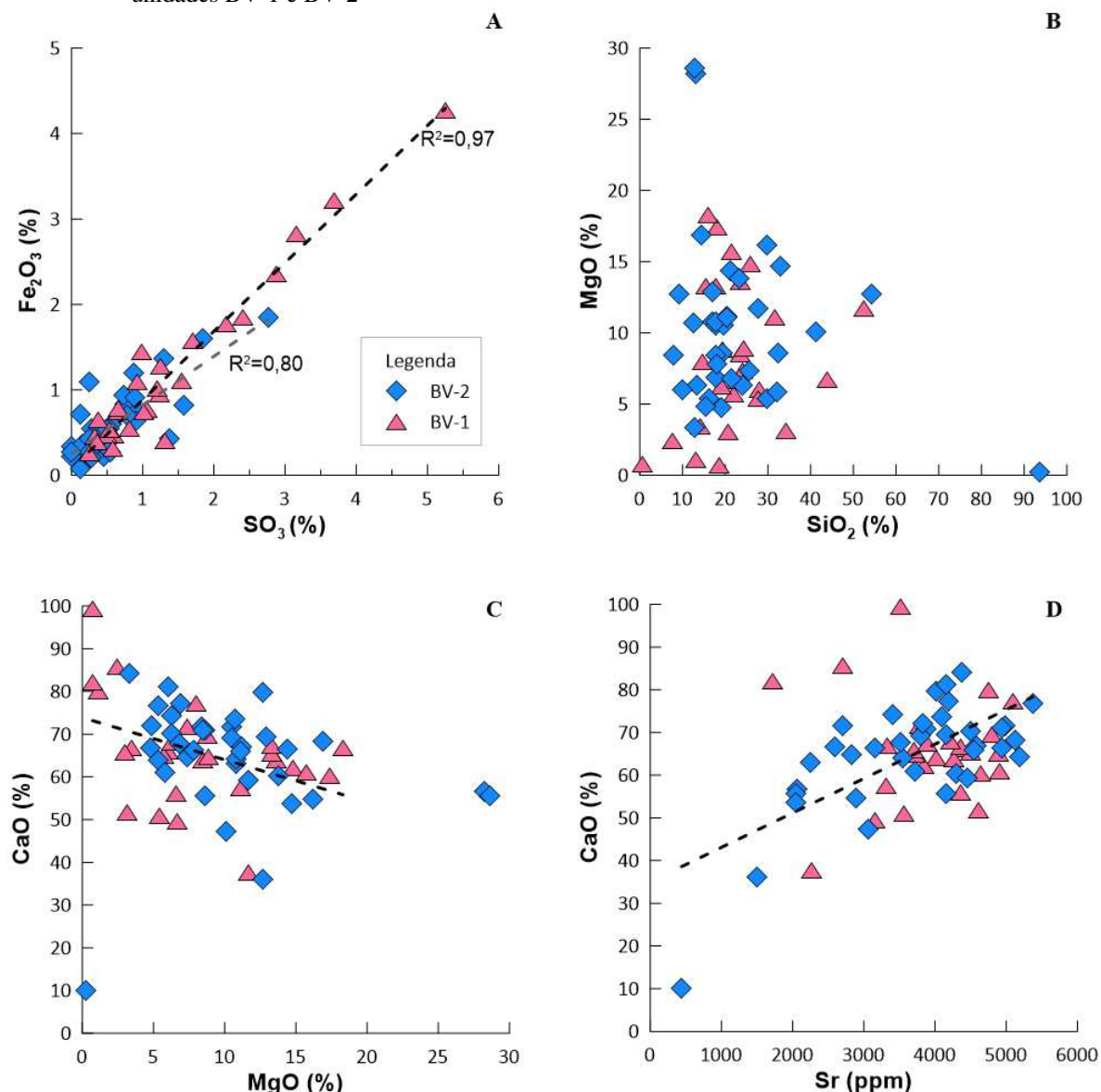
O material retrabalhado rico em fragmentos de rochas ígneas está associado aos valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ gradativamente mais negativos da base para parte média desta unidade, provavelmente relacionada a maior influxo de água, elevação da lâmina da água (balanço hidrológico positivo), por conseguinte o pH da água do lago é menos alcalino em condições de menor salinidade quando o lago se encontra em processo de expansão. A flutuação do nível do lago é um fator controlador da química da água no lago. Portanto, o período de maior umidade seria a responsável pela contribuição extrabaciais não carbonática

num ambiente de alta energia, e possivelmente se deu através de fluxo subaquoso e/ou gravitacional subaquoso. Este processo teria sido produto da erosão de altos estruturais, provavelmente associado à atividade de falhas (rifte superior) que modificaram a área de drenagem como resultado de mudanças rápidas na topografia regional (ARTAGÃO, 2018; CARRAMAL et al., 2022; SILVA ADRIANO et al., 2022).

A boa correlação positiva entre SO_3 e Fe_2O_3 (Figura 51A) também está concentrada nessas litofácies retrabalhadas, o que sugere a presença de pirita substituindo os fragmentos de rocha vulcânica e provavelmente produto de uma diagênese primária. Outra hipótese estaria associada à elevadas taxas de degradação da matéria orgânica por bactérias aeróbicas devido a liberação de CO_2 pela respiração de organismos bentônicos e/ou nectônicos, facilitado pela elevada produtividade na interface água sedimento, associado a um aumento da atividade orgânica, como indicado pela presença de ostracodes e restos de peixe na base da Fm. Barra Velha (WRIGHT, 2022). Essa atividade biológica também poderia ser a responsável pela diminuição dos valores isotópicos do carbono, pela liberação de ^{12}C para o meio aquático. No entanto, não há fortes evidências a favor da presença de matéria orgânica e condições redutoras responsáveis pela redução bacteriana para esta unidade (PIETZSCH et al., 2020).

Outro processo que pode explicar a variação temporal observada nos elementos siliciclástico na BV-1 é o aumento da solubilidade. Por exemplo o Zr em ambientes alcalinos (pH entre 8 – 12) com elevada salinidade e/ou hidrotermalismo (JIANG et al., 2005), possibilita a substituição do zircônio detrítico por outras fases durante e a mesodiagênese. Conforme aumenta a precipitação de carbonato, a porcentagem relativa de material siliciclástico na rocha diminui. A parte inferior de esta unidade mostra concentrações elevadas de Zr, e baixos valores para os outros elementos, sugerindo a presença de zircônio detrítico preservado nestes níveis. A correlação negativa entre CaO e MnO (Figura 50), elementos proxies de carbonatos e sedimentos siliciclástico, respectivamente, podem refletir este comportamento. Com base no comportamento dos minerais da fase carbonatada (Ca, Sr, Mn) na Figura 51D, é possível interpretar as flutuações na sedimentação carbonatada desempenha um papel significativo o controle climático, o aumento da evaporação pelas altas temperaturas contribuem para a precipitação de carbonato, também constatado nas variações observadas nos isótopos de oxigênio.

Figura 51 – Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das unidades BV-1 e BV-2



Legenda: A) Fe₂O₃ versus SO₃; B) MgO versus SiO₂; C) MgO versus Sr; D) CaO versus Sr; linha tracejada em A, C e D é produto da regressão linear, cor preta BV-01 e cor cinza BV-02; coeficiente de correlação (R²).

Fonte: A autora, 2022.

A segunda componente mais importante é a forte correlação entre o CaO e Mn em correlação negativa com os teores de Sr (Figura 50). Há uma componente adicional que exibe um comportamento diferente, aumentando para o topo da unidade, o SiO₂ e MgO apresentam correlação positiva independentes do Al₂O₃, na porção média da unidade, provavelmente indicando a presença de argilas magnesianas. As argilas magnesianas têm sido relatadas como sendo formadas por precipitação direta em ambientes lacustres, comumente associados em condições evaporativas com elevada alcalinidade (pH>9) (WRIGHT; TOSCA, 2016). A

precipitação de silicatos magnesianos é controlada pela salinidade e a relação Mg/Si na água do lago e corresponde a sedimentação inicial do sistema deposicional dos carbonatos da Fm. Barra Velha (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019). Estas condições mais alcalinas também são evidenciadas da parte media para o topo desta unidade, pela reversão no comportamento dos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (de 0 para 2‰), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (de 1 para 2‰), SiO_2 (de 15 para 25%) e MgO (de 5 para 15%) como também pela mudança da litofácies. Sugere condições de evaporação progressiva do corpo de água (TALBOT, 1990), balanço hidrológico negativo, aumento de salinidade e da alcalinidade. São condições que permitem à precipitação de argilas magnesianas, como constatado pelo predomínio de esmectita-Mg (rica em magnésio) no intervalo com alto *input* de detritos na seção mais basal da Fm. Barra Velha (ALMEIDA CARVALHO et al., 2022), o que significa que para esta mesma unidade as condições hidrológicas mudaram passando de um lago tipo *balancefilled* a *underfilled* (CARROLL; BOHACS, 1999), e pressupõe menor entrada de água em condições de maior aridez que permitem a precipitação das fácies *shrubs* incipientes e bem desenvolvidas.

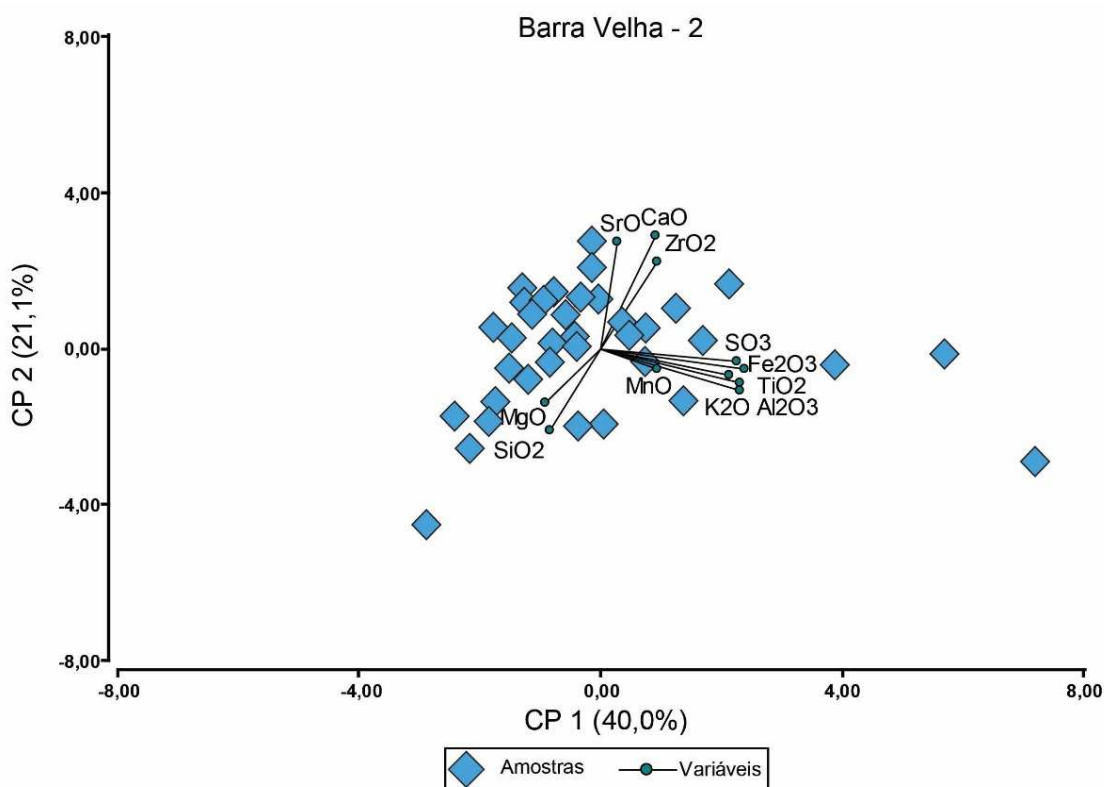
7.3.2 Intervalo BV-2

Após as condições climáticas de aridez na parte superior da unidade BV-1, um novo influxo de água foi o responsável pela mudança de alcalinidade e salinidade, identificada pelos valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (ao redor de 0‰) e a presença de fácies *packstones* e *grainstones* siliciclástico ricos em fragmentos vulcânicos. Apesar de suas concentrações diminuírem significativamente em relação à unidade BV-1, este comportamento isotópico e litológico ainda sugere períodos úmidos.

A análise PCA reflete três aspectos importantes relativos à composição elementar (Figura 52): (a) Há uma clara correlação entre a concentração de material detrítico: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O e Zr, elementos considerados de baixa mobilidade durante os processos de intemperismo, transporte e diagêneses dos fragmentos vulcânicos sendo interpretados como variações temporais na sedimentação por influência extrabaciais com maior disponibilidade de elementos (Fe, K, Al) e comparação com outras espécies de minerais magnesianos, tais como sepiolita ou estevensita, e pode-se observar que a contribuição é relativamente baixa, mas maior na base da unidade (<5% em rocha total); (b) Há dois componentes adicionais que

exibem um comportamento diferente; a componente 2 é definida pela alta correlação entre CaO, Sr e Zr, que em parte, não é uma relação comum. Entretanto, a quantidade de Zr está no limite de detecção (<200 ppm), o que poderia induzir a uma falsa correlação com estes elementos, pelo que o Zr é um elemento pesado, característico da sedimentação siliciclástica. Por outro lado, a associação entre CaO e Sr está normalmente relacionada a fácies carbonáticas, que prevalecem ao longo da maior parte da unidade BV-2, neste caso com arborescências calcíticas (*shrubs*), *grainstones/packstones* com intraclastos e argilitos com esferulitos. Também é possível observar que estes carbonatos têm teores significativamente elevados de Sr; (c) A componente principal 3 é composta pelo MgO e SiO₂, mas sem ligação com o Al ou outros minerais detríticos, indicando que a sílica está associada a minerais argilomagnesianos, embora as proporções de fácies argilito com esferulitos e *mudstone* com laminação lisa não sejam predominantes e apareçam na parte superior do intervalo estudado.

Figura 52 – Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade Barra Velha-2



Legenda: os números entre parêntesis indicam a proporção da variabilidade global explicada pelos respectivos eixos (CP: componente principal).

Fonte: A autora, 2022.

A mudança de comportamento da curva de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com valores gradativamente mais elevados a partir da parte média da unidade (Figura 53), representa um

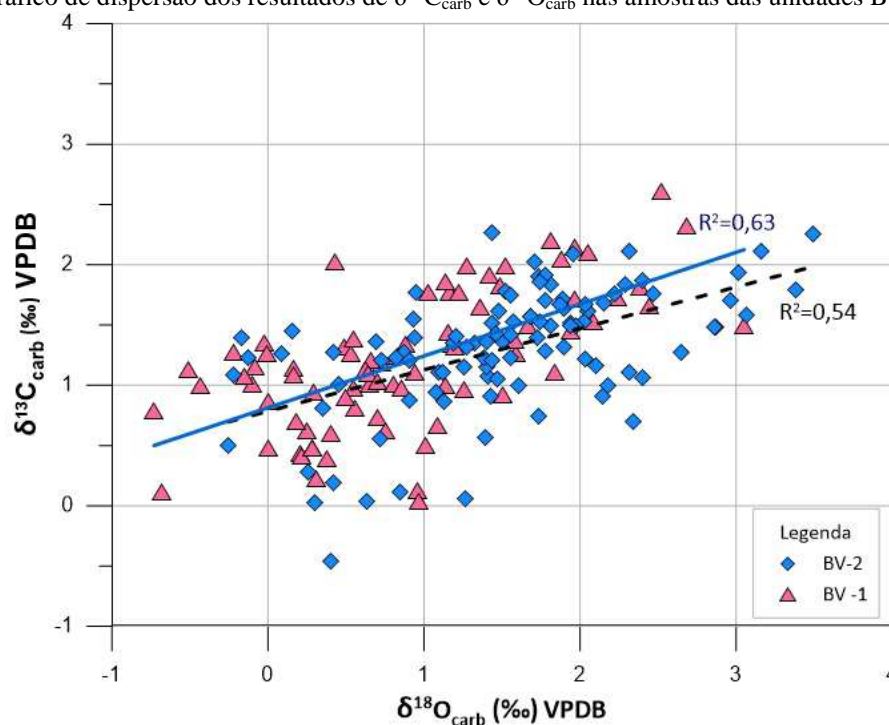
novo período de retração da borda do lago num clima árido com aumento da taxa de evaporação fornecendo condições favoráveis para a precipitação de fácies mais calcíticas, o que resultaria em maior concentração de Sr na água do lago, o que permitiu que ela se tornara progressivamente mais salina e alcalina (Figura 51D). Os dados publicados $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas rochas calcáreas da Fm. Barra Velha mostram sinais radiogênicos significativamente elevados entre 0,7120 e 0,7140 (ao longo de toda a Fm. Barra Velha) e aumentam com o aumento do conteúdo de carbonato (FARIAS et al., 2021; LAWSON et al., 2022; PIETZSCH et al., 2018, 2022).

Pietzsch et al. (2018) apresentaram um modelo geológico para discriminar a fonte do Sr, de acordo com este modelo, as rochas félsicas do embasamento e/ou o material detrítico derivado dele também contribuíram como fonte de íons para a composição de águas subterrâneas com longo tempo de residência, o que influenciou com valores mais radiogênicos de Sr na água do lago, e conseqüentemente nos carbonatos, reforçando um modelo essencialmente continental. Por outro lado, Farias et al 2019, ressalta que a elevada assinatura radiogênica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variam de 0,7134 a 0,7137 (ao longo de 50 m da fase *sag*) é produto da mistura de águas pela infiltração marinha hidrotermal que reagiu com os fluidos/rochas basaltos continentais da Cadeia Walvis alimentado pelo calor gerado devido a serpentinização do manto, e constituem a principal fonte de cálcio para o paleolago alcalino. Os referidos autores propõem um modelo de carbonatos evaporativos abaixo do nível do mar numa bacia hidrologicamente fechada para a Fm. Barra Velha. Este modelo foi refutado posteriormente por Pietzsch (2021), o autor argumenta que os valores apresentados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são próximos a ~0,713, superiores aos valores estimados da água do mar durante o Aptiano (~0,7075) (JONES; JENKYNS, 2001) e também excluem os valores do manto ou uma fonte de rochas basálticas. Os novos dados aqui discutidos refletem a ausência de sulfetos, cloretos e evaporitos na Fm. Barra Velha, o que seria uma evidência de que o lago teria evoluído completamente desconectado do oceano.

A origem dos valores altamente radiogênicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ainda não é bem compreendida, mas é uma característica consistente de todos os carbonatos ao longo da Fm. Barra Velha. Como tal, reflete uma propriedade na composição das fácies e o ambiente deposicional. Portanto, as unidades BV-1 e BV-2 teriam recebido influência do retrabalhamento de rochas ígneas básicas, basaltos da Fm. Camboriú, relativamente enriquecidas em ^{86}Sr quando comparadas com rochas ígneas ou metamórficas mais ácidas da crosta continental enriquecidas em ^{87}Sr durante o magmatismo alcalino da fase pós-rifte e d-rifte. A origem poderia ser as falhas mais profundas, que estariam relacionadas a ascensão dos fluidos

hidrotermais, que afetam com mais frequência as unidades BV-1 e BV-2, por eles atravessaram a crosta continental. Desta forma, admite-se um ambiente tipicamente lacustre e as concentrações elevadas de Sr seriam produto da interação entre fluidos térmicos com as rochas do embasamento que alimentaram o sistema lacustre.

Figura 53 – Gráfico de dispersão dos resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ nas amostras das unidades BV-1 e BV-2



Legenda: a linha em azul mostra a correlação da unidade VB-1; a linha em azul mostra correlação da unidade BV-1, linha em preto tracejada mostra a correlação da unidade VB-2, linha; R^2 = coeficiente de correlação.

Fonte: A autora, 2022.

As amostras analisadas nesta unidade mostram uma moderada covariância positiva ($R^2=0,55$) (Figura 53) o que sugere um lago hidrológicamente aberto (HORTON et al., 2016; TALBOT, 1990) e representam as condições mais úmidas na base da unidade, com valores próximos a 1:1, sugerindo que o lago foi menos afetado pela evaporação. O contínuo aumento da taxa de evaporação, com quedas na taxa de precipitação em condições de salinidade e alcalinidade elevada (valores mais positivos $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$). Portanto, interpretamos que esta unidade caracteriza o período onde a taxa de precipitação estaria em declínio (menor aporte de sedimentos extrabaciais), ou seja, uma diminuição da lâmina d'água. Passando de um sistema *balancefilled* a *underfilled* onde as condições climáticas oscilaram entre semiárido e árido, controlando o equilíbrio no lago (BOHACS et al., 2000). Os valores positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ da Fm. Barra Velha são atribuídos a uma fonte de carbono em equilíbrio com CO_2

atmosférico em lagos com grande extensão, isto devido ao tempo de residência dos isótopos de carbono da água do lago que foi suficiente para estar em equilíbrio (TALBOT, 1990).

Por outro lado, PIETZSCH et al., 2020 sugerem que os carbonatos da Fm. Barra Velha apresentam muito pouca variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ quando comparado com o $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, esta tendência pode ser usada como um indicador da relação entre área e profundidade do lago em condições hidrologicamente fechadas. Os autores admitem um único lago que provavelmente cobria uma grande área em concordância com o modelo do lago evaporítico pouco profundo proposto nas bacias de Campos, Santos e suas conjugadas na África (SABATO CERARDI; GREEN, 2017; WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018; WRIGHT, 2022).

Embora a morfologia deste lago ou sistema lacustre seja desconhecida, existem alguns indicadores da sua extensão e provável conectividade. As semelhanças litológicas, os dados de isótopos estáveis de carbono e oxigênio e os dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de diversos estudos em escala regional nos carbonatos cronocorrelatos da seção Pré-sal nas bacias de Santos, Campos e Kwanza (FARIAS et al., 2019; LIMA et al., 2020; MUNIZ; BOSENCE, 2018; PIETZSCH et al., 2018, 2020; SABATO CERARDI; GREEN, 2017; SALLER et al., 2016; WRIGHT; BARNETT, 2017) indicam que podem ser feitas correlações entre sub-bacias ao estabelecer uma história sedimentológica comum, fornecendo fortes evidências que os lagos estavam hidrologicamente conectados.

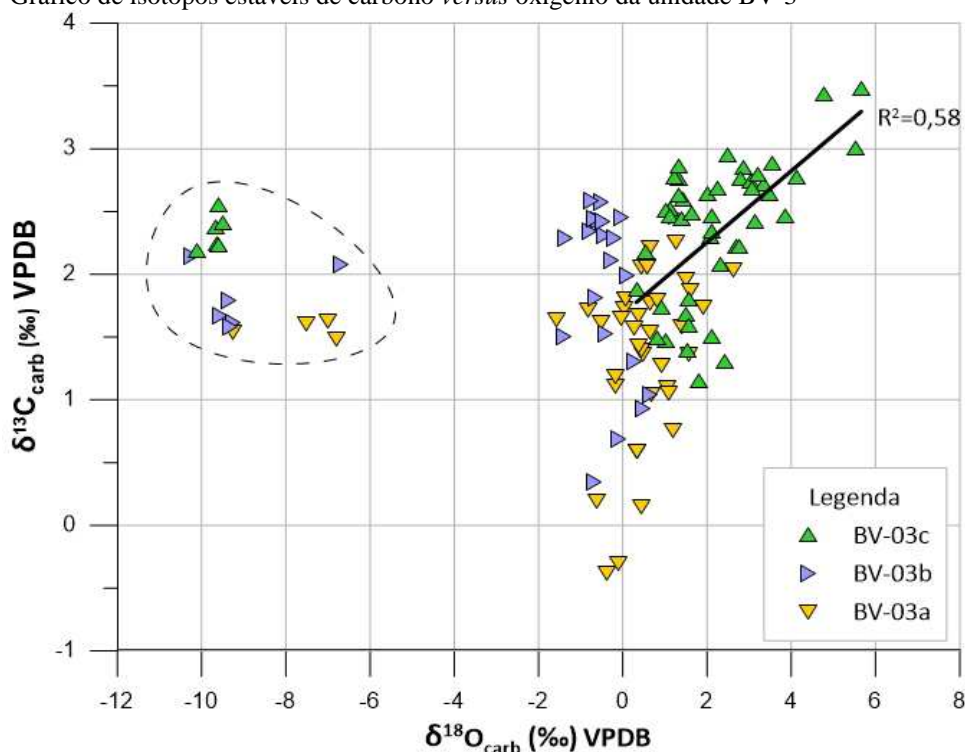
7.3.3 Intervalo BV-3

Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ flutuam em covariância geral para valores positivos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, para o topo da unidade, sendo o grau de covariância ($R^2 > 0,5$) (Figura 54). Estas tendências são interpretadas para indicar um aumento da evaporação, maior salinidade e dessecação do sistema lacustre como observado nos valores mais pesados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre 0,2 e 5,66‰. Estes valores são semelhantes aos valores $\delta^{18}\text{O}$ de lagos modernos com altas taxas de evaporação num clima relativamente quente em condições semiárido a árido (HORTON et al., 2016).

Observando em detalhe os dados isotópicos em alta resolução permite definir três subunidades de maior frequência (Figura 54), marcando três ciclos no estágio do lago, refletindo oscilações climáticas, afetando potencialmente o nível do lago. Os valores positivos de carbono (de 2 para 4‰) indicam uma fonte de carbono em equilíbrio com atmosfera e/ou

CO₂ magmático, uma característica de lagos com grande extensão com pouca variação do $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$. A variação da composição isotópica de oxigênio nas águas do lago reflete, preferencialmente, condições paleoclimáticas onde a taxa de evaporação é superior a entrada de água no sistema (balanço hidrológico negativo) devido à grande extensão do corpo aquoso (BOHACS, 2000; CARROLL; BOHACS, 1999).

Figura 54 – Gráfico de isótopos estáveis de carbono *versus* oxigênio da unidade BV-3



Legenda: Isótopos de carbono em carbonatos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$); Isótopos oxigênio em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$); os valores isotópicos estão em partes por mil (‰) em relação ao padrão internacional VPDB. A linha em preto mostra a correlação para a unidade BV-3c; R^2 = coeficiente de correlação.

Fonte: A autora, 2022.

Este período de evolução do lago é marcado pela distribuição de fácies finas ricas em argila magnésiana, argilitos com esferulitos, arborescências incipientes e o predomínio de fácies arborescentes bem desenvolvidas (*shrubs*) no topo da unidade, o que caracteriza um ciclo que inicia durante períodos de lago alto, onde a taxa de evaporação supera a precipitação, e a descida do nível do lago controlou a taxa de acomodação. As condições de aridez foram progressivamente mais intensas ao longo de todo o intervalo, provocando a maior retração do lago, um sistema mais fechado em direção ao topo da unidade como constatado pela covariância nos dados isotópicos. Portanto, as condições climáticas controlariam as variações do nível do lago num período de quiescência tectônica, o que seria

o fator controlador do menor aporte de sedimentos extrabaciais, e o predomínio da fábrica carbonática. Vale a pena mencionar que no topo do intervalo ocorre o ótimo ideal para o desenvolvimento da fábrica carbonática e corresponderia a uma lâmina d'água muito rasa que permitiu o máximo crescimento de *shrubs*.

A correspondência direta entre as litofácies e sua composição isotópica não é evidente ao longo de toda a seção como proposto por Barnett *et al.* (2018). Os dados isotópicos neste estudo mostram que diferentes camadas de arborescências calcíticas têm diferentes valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, o que sugerem que as arborescências se formaram em diferentes estágios da evolução do lago, onde a transição de esferulitos para *shrubs* poderia ter um controle a partir da química da água do lago. Pietzsch *et al.* (2020) também ressaltaram ausência de correlação entre os valores isotópicos e as fácies descritas ao longo da Fm. Barra Velha. Os referidos autores salientam que as condições de evaporação prevaleceram durante a sedimentação destes carbonatos e o clima seria o fator controlador da precipitação carbonática. o equilíbrio entre água do lago e o CO_2 atmosférico, o que precisou longos tempos de residência de água coincidente com lagos de águas rasas e evaporativas.

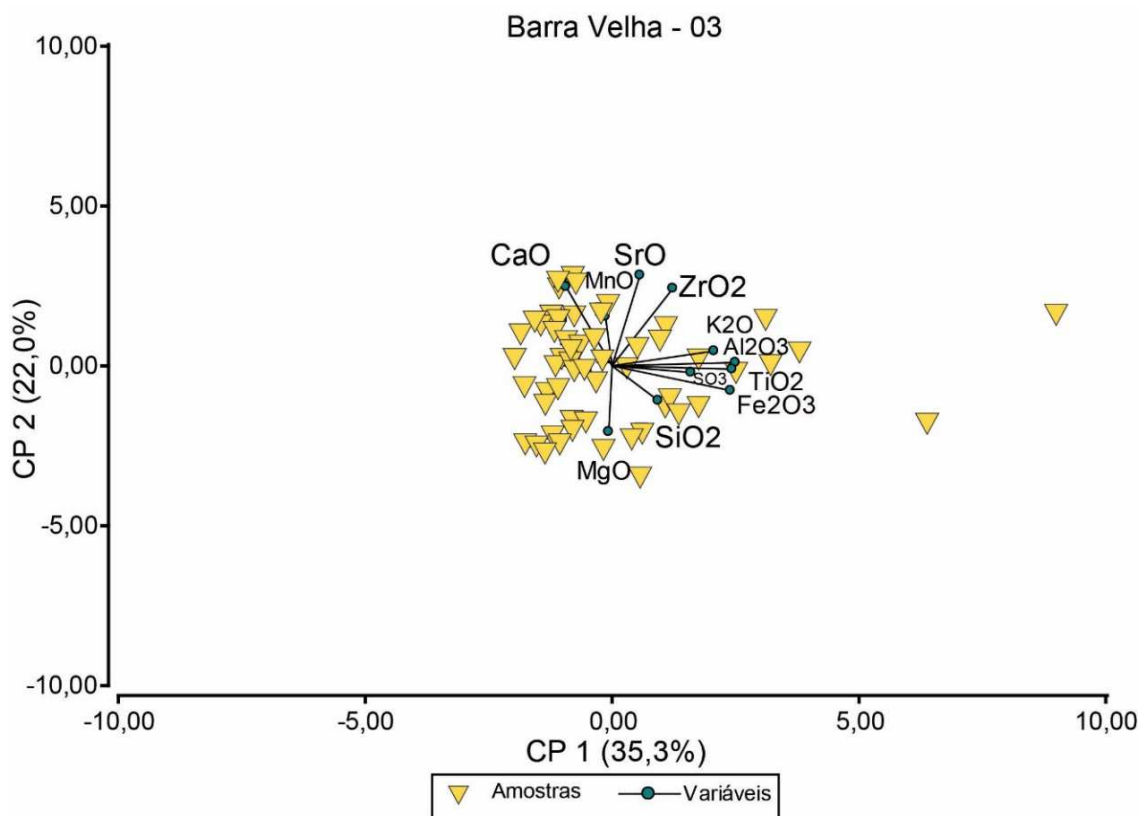
Os altos valores isotópicos, tanto em $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ ao longo da desta unidade BV-3 suporta um ambiente evaporativo como mencionado por diversos autores (FARIAS *et al.*, 2021; PIETZSCH *et al.*, 2020; SABATO CERARDI; GREEN, 2017; SALLER *et al.*, 2016; TOSCA; WRIGHT, 2018), pelo que se interpreta que num clima árido, uma concomitante diminuição do nível do lago seria a responsável do incremento da salinidade e alcalinidade como resposta às altas taxas de evaporação, e o corpo d'água se torna mais saturado em íons favorecendo a nucleação de esferulitos e a precipitação de *shrubs*. Portanto, interpretamos que esta unidade caracteriza o período onde a taxa de evaporação atinge o ponto máximo, o que significa umidade mínima, aliás a elevada alcalinidade, o que resultou em uma escassez fóssilífera neste intervalo. Por tanto, o comportamento do perfil isotópico na unidade BV-3 suporta um lago raso com grande área.

A análise PCA da unidade BV-3 sugere a presença de três grupos com base na concentração e no grau em que as variações são correlativas entre elas (Figura 55). O grupo 1, incluem os elementos CaO, Sr, MnO e Zr. O segundo grupo em correlação negativa com a fase carbonática está composta pela relação MgO e SiO_2 . Os óxidos do terceiro grupo, incluem o Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , e TiO_2 , caracterizados por pequenas variações (concentrações <5%), mas não mostram uma distribuição constante ao longo do intervalo.

Na base da unidade a correlação positiva entre o MgO e SiO_2 e o leve aumento no perfil de raios gama sugere a presença de argilominerais magnesianos como resultado de

condições de hiperalcalinidade ($\text{pH} > 8,7$) (TOSCA et al., 2018) em corpos de água distais, evidenciando que as bordas do lago atingiram grandes áreas durante as variações verticais da lâmina d'água. Progressivamente, uma concomitante diminuição do nível do lago num clima árido, devido à menor precipitação na área circundante e, conseqüentemente, o incremento da salinidade como resposta ao aumento da evaporação, provavelmente relacionada a partir de uma precipitação induzida por processos abióticos em condições de baixa energia (GOMES et al., 2020a; WRIGHT; BARNETT, 2020). Esta condição altamente alcalina e estressante é também evidenciada pelo teor baixo ou ausência de bioclastos, consistente com um ambiente cada vez mais estressante, também reconhecido pela diminuição ou ausência de bioclastos no registro lacustre (PIETZSCH et al., 2018).

Figura 55 – Diagrama PCA unidade Barra Velha - 3



Legenda: os números entre parêntesis indicam a proporção da variabilidade global explicada pelos respectivos eixos (CP: componente principal).

Fonte: A autora, 2022.

Carramal *et al.* (2022) considera distribuição de argilominerais magnesianos (compreende principalmente kerolita, estevensita e intercalações de kerolita e esmectita rica em Mg) no campo de Lula são produto das flutuações das condições químicas do lago. Esta hipótese é suportada pela predominância de kerolita na parte média da Fm. Barra Velha, sua

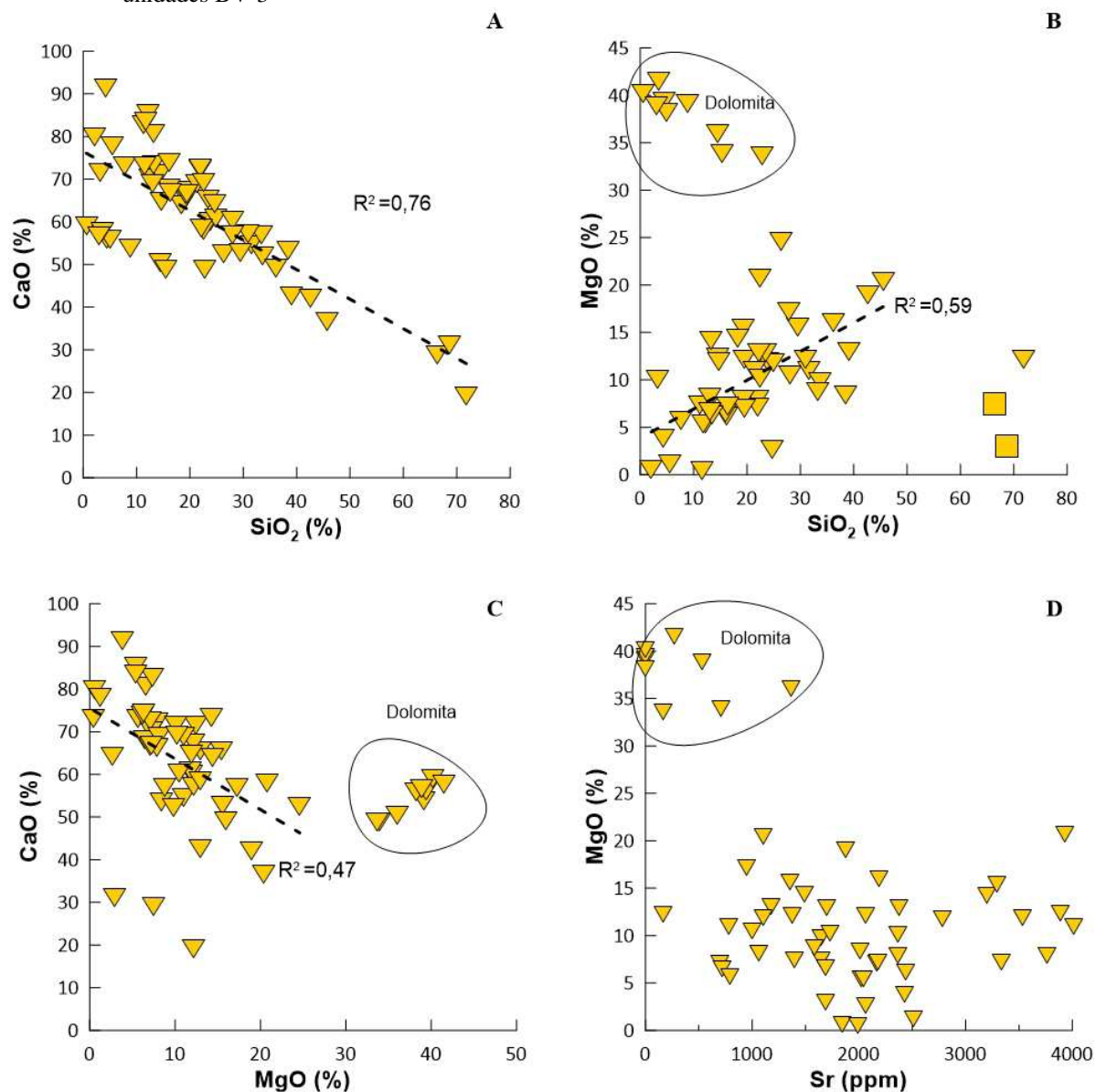
precipitação é favorecida em ambientes com baixo aporte detrítico (ALMEIDA CARVALHO et al., 2022) e condições de baixa energia, abaixo da base de onda, onde não estariam sujeitas à exposição, dessecação e retrabalhamento (TOSCA; WRIGHT, 2018). Assim, as condições climáticas controlariam as variações do nível do lago, portanto, pequenas modificações no ambiente deposicional levariam a uma instabilidade das argilas magnesianas comprometendo sua preservação. De fato, os valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ de esta unidade BV-3 são caracteristicamente maiores quando comparado com as unidades subjacentes. A concentração e carbonatos tende a aumentar gradualmente tornando as condições favoráveis para a precipitação de calcita fascicular, marcando os períodos de maior aridez.

A distribuição generalizada de argilominerais magnesianos (estevensita e Kerolita) reforça a interpretação do modelo de ciclotemas onde o padrão cíclico se repete ao longo da Fm. Barra Velha. Os depósitos de *mudstone* laminados de argila magnesiana singenética, constituem o substrato sobre o qual os esferulitos e arborescências calcíticas (*shrubs*) são precipitados, os quais foram quimicamente controlados pela evolução dinâmica das condições ambientais do lago, reafirmando um modelo abiótico para esta unidade (CARRAMAL et al., 2022; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; WRIGHT; BARNETT, 2015). Nem sempre está correlação é evidente, ocorrendo o predomínio de fácies de arborescência calcíticas onde os níveis de argilas magnesianas não foram identificados pelos dados de FRX neste intervalo.

No intervalo correlato da Fm. Macabu na Bacia de Campos diversos trabalhos apontam que a matriz de minerais argilomagnesianos em fácies de calcita fascicular (*shrubs*) em sua maioria foram dissolvidos e/ou substituídos por dolomita, calcita e sílica durante a evolução diagenética (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019). Estes autores propõem que a dissolução de estevensita libera magnésio e sílica, resultando em substituição de calcita por sílica e o preenchimento total ou parcial da porosidade por cimento de dolomita. A ocorrência da substituição total ou parcial de estevensita por dolomita e/ou sílica na Fm. Barra Velha e nos intervalos cronocorrelatos da margem africana também foi reportada por Ceraldi e Green, (2016) e Saller *et al.* (2016).

Outra característica na unidade BV-3 é a correlação negativa entre MgO e SiO₂, elevada concentração de Mg e baixos teores de Sr (Figura 56A, 56B e 56C) para um grupo de amostras na unidade BV-3, interpretado como dolomita diagenética, possivelmente associados à dissolução de argilominerais magnesianos e a posterior substituição dos constituintes pré existentes e/ou preenchendo poros a partir de processos diagenéticos e hidrotérmicos.

Figura 56 – Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das unidades BV-3



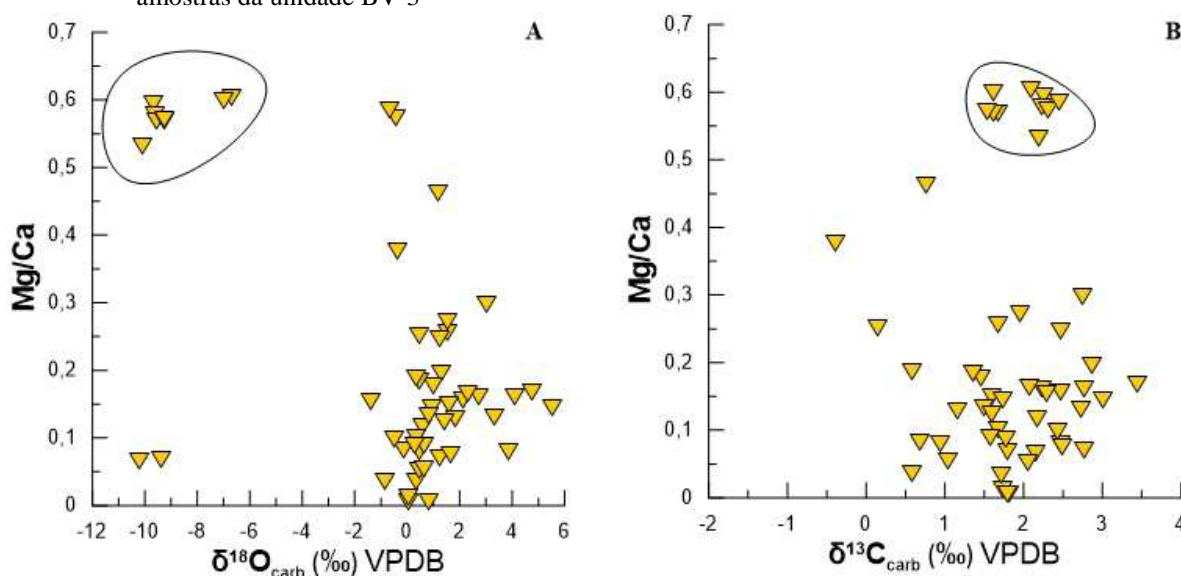
Legenda: A) CaO vs SiO₂; B) MgO vs SiO₂; Processo de substituição da calcita (dolomitização) e dolomita hidrotermal: C) CaO vs MgO; D) Mg/Ca vs Sr. Linhas tracejadas são produto da regressão linear dos dados com o respectivo coeficiente de correlação (R^2) para a unidade BV-3;

Fonte: A autora, 2022.

A unidade BV-3 a proporção mais elevada da razão Mg/Ca (>0,5) e a baixa concentração de Sr (Figura 56D e Figura 57A) apresenta uma correlação com quatro anomalias fortemente negativas de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre -10,24‰ e -6,69‰) sem variações significativas no $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (Figura 57B), sendo possível relacionar estes depósitos dolomíticos com fluxos hidrotermais, onde este fluxo seria o responsável da substituição dos constituintes pré existentes e/ou mudança da qualidade do reservatório

B). A diminuição nos valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ geralmente resulta da interação de fluidos meteóricos ou hidrotermais com a rocha encaixante, ocorrendo uma troca isotópica durante a diagêneses (HOOD et al., 2018). Portanto, a recristalização e a reprecipitação de carbonatos a altas temperaturas podem elevar a concentração em ^{16}O e, conseqüentemente, tornarem os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mais negativos (SWART, 2015), praticamente sem modificação dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$.

Figura 57 – Gráficos de dispersão entre a razão Mg/Ca e os valores isótopos de carbono e oxigênio para as amostras da unidade BV-3



Legenda: A) Gráfico de dispersão da razão Mg/Ca versus $\delta^{18}\text{O}$; B) Gráfico de dispersão da concentração Mg/Ca versus $\delta^{13}\text{C}$.

Fonte: A autora, 2022.

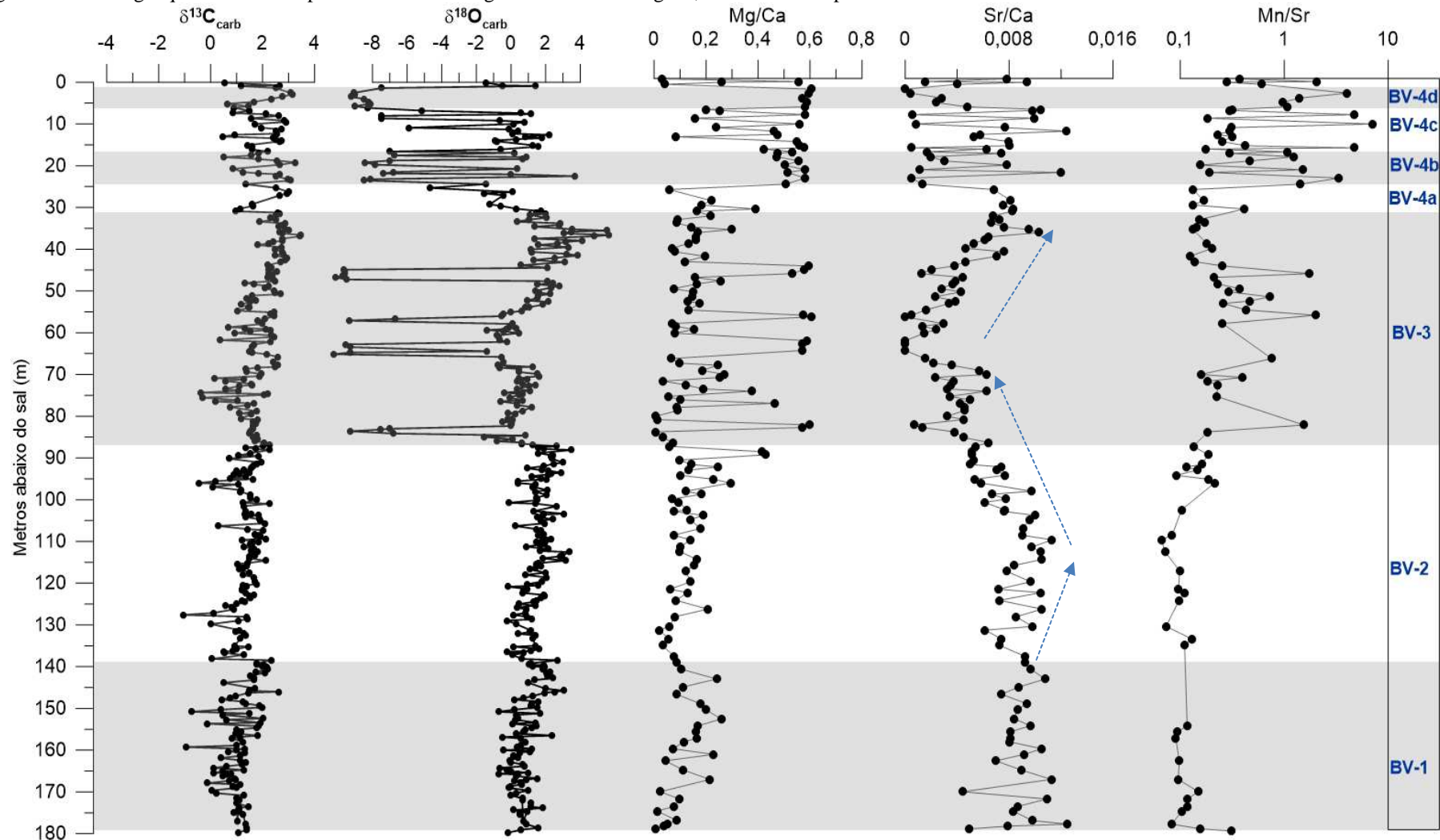
Um padrão semelhante foi observado no perfil isotópico de oxigênio por Pietzsch *et al.* (2020) para um poço na Bacia de Santos. Os autores não descartam que os baixos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (-6,22‰ e -3,23‰) constatados em uma amostra altamente silicificada e presença de uma matriz extensivamente dolomitizada, aliás de magnesita. Características que representam fácies modificadas por hidrotermalismo e/ou diagêneses tardia por soterramento. Embora a história de soterramento e evolução térmica da área de estudo indicam que os

folhelhos da Fm. Itapema estão imaturos (sem evolução térmica, abaixo da janela de geração de óleo) como constatados a partir dos dados de biomarcadores e pirólise *Rock-Eval* discutidos no capítulo 6 desta tese, pelo que as alterações hidrotermais observadas nas Fm. Barra Velha podem ser mais provavelmente relacionadas aos eventos magmáticos da fase pós-rifte e drifte. Lima *et al.*, (2020) na Fm. Macabu na Bacia de Campos descrevem as fases de minerais hidrotermais (dolomita em sela e calcita macrocristalina) com valores negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre -9,74‰ e -4,92‰), enquanto os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ estão dentro da faixa dos valores da rocha encaixante. Portanto, os autores consideram que a composição isotópica de carbono desses fluidos hidrotermais estava próxima do equilíbrio isotópico com as fases minerais da rocha encaixante, como também constatado neste estudo.

Durante a troca de fluidos pós-deposicionais, a calcita primária pode ser alterada, substituída e/ou reprecipitada, e o Mg é comumente incorporado, enquanto o Sr é lixiviado da estrutura do carbonato (Figura 57) como também observado por Huber *et al.* (2011); Swart, (2015); Xiao *et al.* (2020). Por outro lado, a razão Mn/Sr (>2) para esses intervalos apresenta o mesmo padrão descrito para a razão Mg/Ca, sendo considerada um bom indicador do grau de alteração diagenética. Durante a diagênese o Mn pode ser incorporado na rede cristalina da calcita, portanto, o comportamento da razão Mn/Sr é um indicador frequentemente usado para discriminar amostras com grande grau de alteração diagenética daquelas cujas concentrações são deposicionais. Os dados de composição elementar e as mudanças isotópicas de oxigênio para valores muito negativos na Unidade BV-3 reforçam a proposta de uma origem hidrotermal para esses eventos.

As evidências aqui apresentadas são compatíveis com a intensa atividade hidrotermal proposta na Bacia de Campos por Lima *et al.* (2020) com base nos dados petrográficos, isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), composição elementar, e as altas temperaturas de homogeneização (> 150°C) detectadas a partir de inclusões fluídas. A paragéneses de um conjunto de minerais específicos comumente precipitados como cimentos e/ou substituindo os depósitos carbonáticos (dolomita em sela, calcita, quartzo macrocristalino, Sr-barita e celestita, esfalerita, galena, outros sulfetos metálicos e betume). Os referidos autores apresentam evidências claras de alteração hidrotermal pós-deposicional, responsáveis pela dissolução e precipitação de fases de minerais sob condições de alta temperatura, provavelmente relacionada aos eventos magmáticos do Cretáceo Superior (Santoniano/Campaniano) e/ou Paleogeno (Paleoceno e/ou Eoceno).

Figura 58 – Perfil geoquímico de isótopos de carbono e oxigênio e as razões Mg/Ca, Sr/Ca e Mn/Sr para as amostras da Fm. Barra Velha



Legenda: Unidades quimioestratigráficas ressaltadas pelos diferentes tons de cinza: BV-1, BV-2, BV-3 e BV-4 (subunidades BV-4a, BV-4b, BV-4c e BV-4e).

Fonte: A autora, 2022.

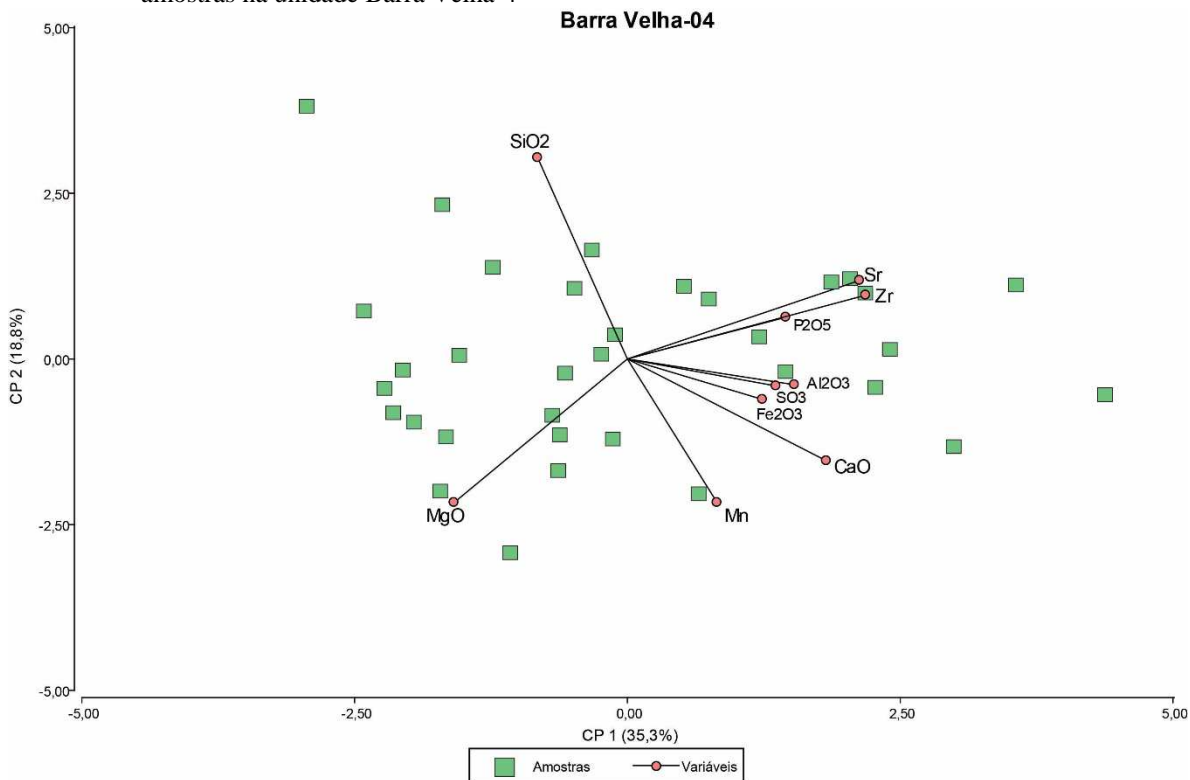
7.3.4 Intervalo BV-4

Após um período de um lago em retração, em condições de maior aridez com altas taxa de evaporação e águas muito rasas e de grande extensão como discutido na unidade BV-3, seguiu-se uma alteração marcante das condições paleoambientais antes da incursão da água do mar e da deposição das espessas camadas de sal da Fm. Ariri. A tendência com valores isotópicos mais negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sugerem uma menor taxa de evaporação e/ou uma maior entrada de água no sistema, além de uma contribuição de ^{12}C por alteração da matéria orgânica derivada da atividade microbiana para a unidade BV-4, conforme também identificado por estudos anteriores (GOMES et al., 2020a; PIETZSCH et al., 2020; WRIGHT, 2022).

Diversos trabalhos discutem a gênese das fácies observadas no Marco Lula ao longo da Bacia de Santos como depósitos contínuos, facilmente correlacionados na Bacia de Santos, cuja espessura varia entre 20 a 28,5 m (média de 23,5 m) abaixo da camada do sal. O marco Lula apresenta nove ciclos definidos a partir do perfil elétrico, que compreendem um ou mais ciclotemas com poucos indícios de profundidade da lâmina de água, sendo descritos na literatura como carbonatos atípicos da Fm. Barra Velha, denominados microbialitos (laminito com ocorrência de texturas microbiana - laminação crenulada) precipitados em condições do lago muito rasas, sinalizando o declínio da precipitação inorgânica (ARTAGÃO, 2018; GOMES et al., 2020a; PIETZSCH et al., 2020; WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018; WRIGHT, 2022). Os dados publicados de isótopos de estrôncio no Marco Lula mostram uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geralmente com valores menos radiogênicos, mas ainda com valores característicos de carbonatos depositados num ambiente continental (LAWSON et al., 2022; PIETZSCH et al., 2018). Já no sal depositado imediatamente acima, os valores obtidos são semelhantes aos encontrados em carbonatos depositados em ambiente marinho (TEDESCHI et al., 2017).

Com base em nosso registro de alta resolução o intervalo BV-4 foi subdividido em 4 subunidades, mostrando uma visão mais detalhada do comportamento geoquímico para o Marco Lula.

Figura 59 – Resultado da análise de componentes principais a partir dos dados de composição elementar das amostras na unidade Barra Velha-4

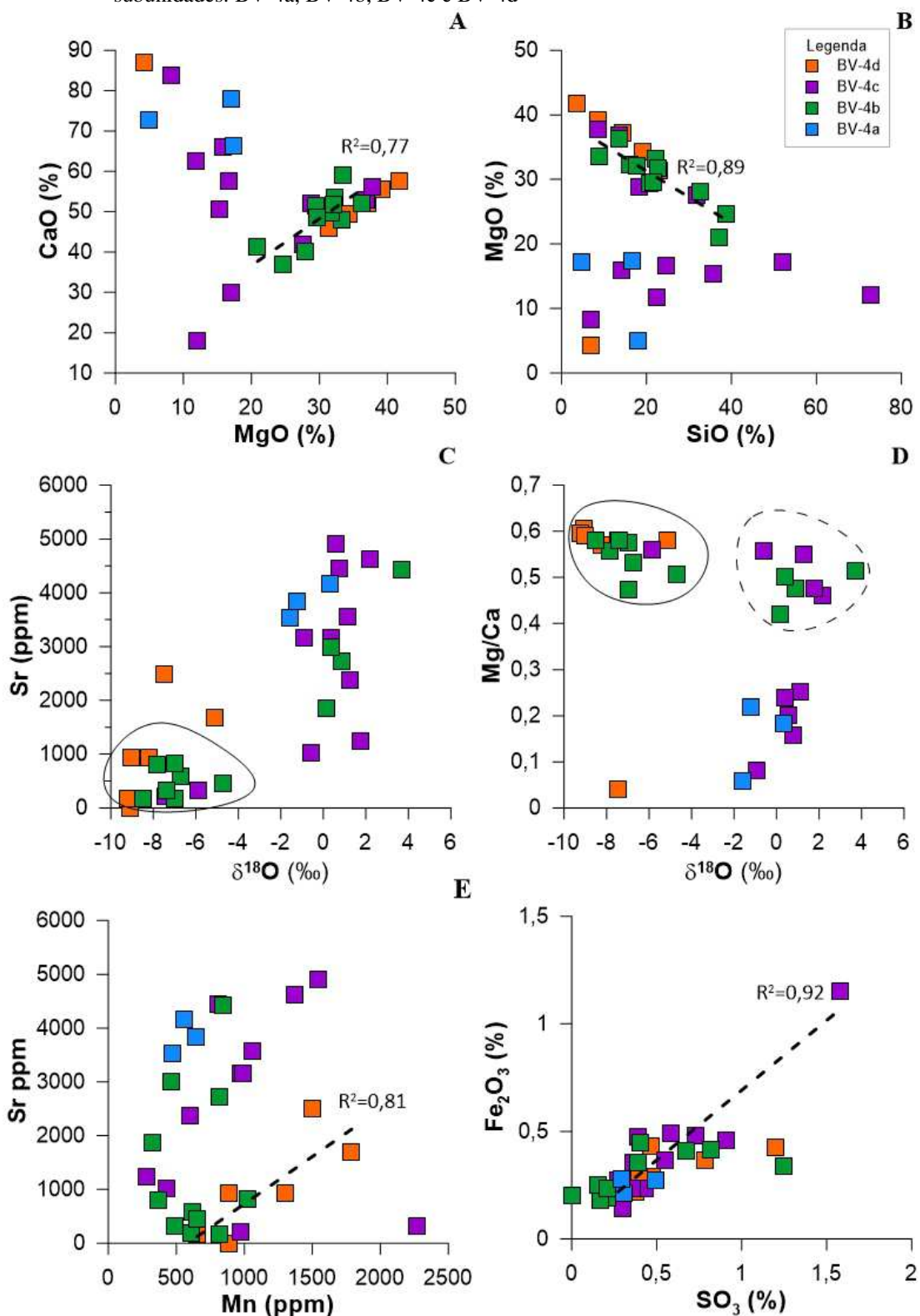


Legenda: os números entre parêntesis indicam a proporção da variabilidade global explicada pelos respectivos eixos (CP: componente principal).

Fonte: A autora, 2022.

Ao longo do marco Lula a maior parte da fase carbonática presente nas amostras é composta de calcita e dolomita e, portanto, provavelmente contribuem com a maioria das concentrações de CaO e MgO. A compressão da relação entre a composição elementar e os isótopos estáveis dos carbonatos fornece um contexto geológico para as variações estratigráficas observadas na unidade BV-4, enquanto as grandes mudanças litológicas e variação de fácies são facilmente identificadas nos testemunhos. As variações elementares são mais sutis, mas podem ser identificadas a partir das análises dos dados de FRX, por exemplo, no diagrama de componentes principais, onde o CaO e MgO estão plotados em regiões opostas (sem correlação) aos elementos associados aos silicatos e as concentrações elevadas de Sr e CaO associados a calcita (Figura 59).

Figura 60 – Diagramas binários de variação das concentrações de elementos maiores e menores em amostras das subunidades: BV-4a, BV-4b, BV-4c e BV-4d



Legenda: A) CaO versus MgO; B) MgO versus SiO₂; C) Sr versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$; D) Mg/Ca versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$; E) Sr versus Mn; F) Fe₂O₃ versus SO₃; linha preta tracejada em A e B indica a correlação para subunidade BV-4b; linha tracejada em E indica correlação BV-4d; linha tracejada em F indica correlação BV-4c; R^2 = coeficiente de correlação;

Fonte: A autora, 2022.

No diagrama de dispersão a relação CaO e MgO é caracterizada por uma distribuição com três tendências (Figura 60A): (i) rico em CaO; (ii) rico em MgO, e (iii) CaO e MgO depletado. Este comportamento é interpretado como resultado das variações na mineralogia dominante entre a calcita, dolomita e argilominerais magnesianos, respectivamente. Além da dolomita, os outros minerais contendo Mg incluem illita/esmectita, estevensita. Entretanto, o MgO e SiO₂ são independentes e não se relacionam entre si no diagrama PCA para todo o intervalo BV-4, indicando que a dolomita é provavelmente um mineral dominante.

A correlação negativa entre MgO e SiO₂ pode ser interpretada como ausência e/ou declínio da precipitação de argilas magnesianas ao longo das subunidades BV-4b e BV-4c (Figura 60B). A dissolução e substituição dos silicatos magnesianos foram mais intensas nos altos estruturais e principalmente próximo ao contato com os evaporitos no campo de Lula durante a diagênese meteórica, através de alterações na química da água do lago (CARRAMAL et al., 2022). O silício, por sua vez não mostra correlação com minerais de natureza detrítica e está estreitamente relacionado à maior ocorrência de camadas de *chert*, cimento silicoso ou substituindo fases minerais anteriores (ARTAGÃO, 2018). Estes dois intervalos contêm sílica tabular e sílica nodular (*chert*) observados nas fácies *mudstone* laminados, pelo que estão associadas as maiores concentrações de SiO₂. e estaria provavelmente relacionada com entrada de água menos salina no lago como apontado por Wright e Barnett (2020), uma vez que a precipitação de sílica é favorecida pela diminuição da alcalinidade.

Vale a pena mencionar que a intensa silicificação também ocorre parcialmente por substituição em arborescências e esferulitos de calcítica e preenchimento de cavidades preexistentes (poros). Também existem outras fontes de sílica, por exemplo, em rifte continentais e bacias vulcanicamente ativas, produto da ação da alteração de rochas vulcânicas (RENAUT; TIERCELIN; OWEN, 1986). Outra alternativa, é a hipótese de precipitação de sílica por processos hidrotermais na Bacia de Campos (TRITLLA et al., 2018). Desse modo, por falta de informações e dados petrográficos que permitam sustentar uma interpretação mais consistente, dificilmente pode-se relacionar o fator da baixa correlação de Si e Mg de forma direta a algum parâmetro ambiental específico ou estágio diagenético.

Como discutido anteriormente, a dolomita ocorre na Fm. Barra Velha em diferentes estágios diagenéticos. No diagrama Mg/Ca *versus* $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (Figura 60D) permite discriminar dois conjuntos de amostras que provavelmente foram substituídas por dolomita. O primeiro grupo com concentrações muito baixas de Sr (<1000 ppm), valores anormalmente negativos

de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ nas amostras das subunidades BV-4b e BV-4d e o segundo grupo com concentrações mais elevadas de Sr (>2000 ppm), mas em geral enriquecidas em Ca e valores de isótopos de oxigênio mais positivos nas subunidades BV-4c e 4d (Figura 60C e 60D). A boa correlação entre Fe_2O_3 e SO_3 está provavelmente associada com sulfetos, principalmente pirita para a subunidade BV-4c (Figura 60F). Também foi possível observar a correlação positiva entre SO_3 e Sr na subunidade BV-4c pode refletir a presença de celestita (SrSO_4), comumente precipitada em sistemas evaporativos, mas também presente na paragêneses mineral de sistemas hidrotermais em depósitos carbonáticos da Bacia de Campos e Santos (LAWSON et al., 2022; LIMA, 2020).

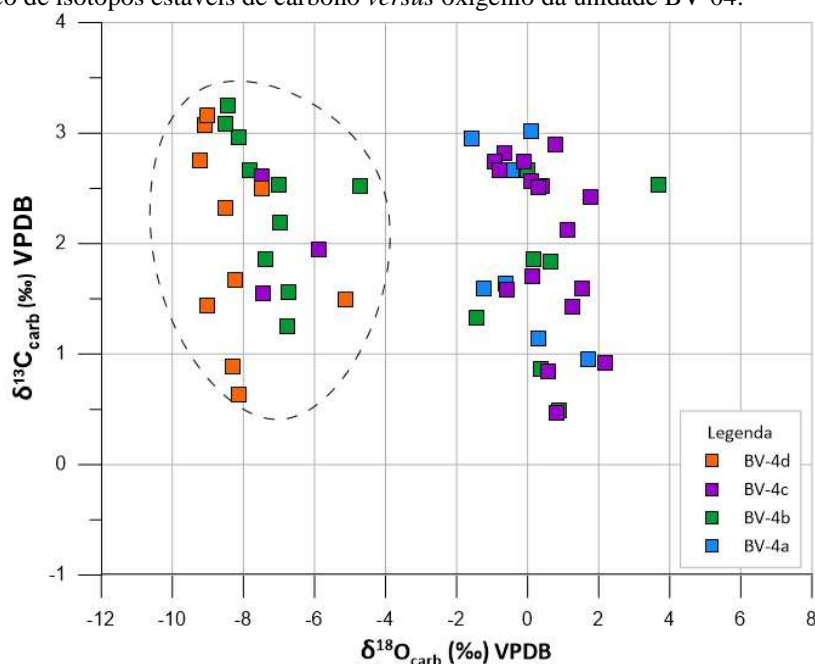
Visto que existe uma tendência de enriquecimento do estrôncio oposta ao magnésio nestes intervalos, podemos avaliar a distribuição desses elementos em relação ao cálcio. As maiores concentrações de Sr indica condições de maior concentração de sais possivelmente é precipitado em condições de aumento de salinidade. Enquanto a razão Mg/Ca, mostra a depleção do cálcio para este intervalo. Desta forma, entre as camadas que compõem a unidade BV-4 se destacam duas origens diferentes para as dolomitas e sua distribuição não é apenas controlada pela ação de fluidos de elevada temperatura, mas também pelas fácies sedimentares. Outros estudos publicados no Marco Lula consideraram a presença de dolomita como produto de processos microbiais e sugerem uma orgamineralização bioinduzida e/ou bioinfluenciada como o EPS (*extracellular polymeric substances*) nas morfologias observadas (GOMES et al., 2020a; SARTORATO, 2018).

Dessa forma, dois intervalos bem definidos, subunidades BV-4b e BV-4d (6 e 17 m abaixo da camada de sal), com valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ sugerem que os carbonatos foram mais intensamente alterados do que as subunidades subjacentes, o que poderia explicar a pobre covariância nos valores isotópicos de carbono e oxigênio na Figura 61 (temperaturas mais altas afetam $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com poucas variações no $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$). Os intervalos com valores muito negativos $\delta^{18}\text{O}$ (valores < -6‰) em correlação principalmente com o MgO e comportamento oposto no Sr suporta uma diagênese mais intensa nos níveis dolomitizados, atribuídos ao processo de alteração hidrotermal, como discutido anteriormente na unidade BV-3.

Lima *et al.*, (2020) propõem a possibilidade de interação com fluidos relacionados à serpentinização do manto para explicar as menores razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observadas nas últimas fases hidrotermais diagenéticas em comparação com as dos carbonatos primários da Fm. Macabu na Bacia de Campos. Tais características geoquímicas sugerem um modelo digenético de dolomitização hidrotermal nas bacias de Campos e Santos (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; TRITLLA et al., 2018). Já, na parte

norte da Bacia de Santos as intrusões alcalinas no Pré-Sal, que ocorrem no alto estrutural de Cabo Frio estão relacionadas ao Eoceno (41,06 a 38,62 \pm 0,2 Ma) durante a fase drifte (LOUBACK et al., 2021). Assim, os eventos magmáticos seriam os responsáveis pelas modificações de porosidade e permeabilidade nos carbonatos da Fm. Barra Velha na Bacia de Santos, portanto, estariam associados a um sistema de falhas profundas e discordâncias controladas pela evolução estrutural da bacia. Tais falhas e discordâncias permitem que os fluidos com temperaturas mais elevadas migrem para as formações mais rasas, ficando trapeadas abaixo das camadas de sal, interagindo com as rochas encaixantes. Por este motivo, este processo hidrotermal deverá ocorrer com maior frequência, nos altos estruturais, como observado neste trabalho nas unidades BV-3 e BV-4.

Figura 61 – Gráfico de isótopos estáveis de carbono *versus* oxigênio da unidade BV-04.



Legenda: Isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}$); Isótopos de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Carb}}$).
Fonte: A autora, 2022.

Os valores isotópicos mais elevados do carbono $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ na subunidade BV-4d mostram uma característica marcante no perfil, podendo sugerir aumento da atividade biológica (resultado da perda de ^{12}C da matéria orgânica durante a fotossíntese) com poucos indícios de profundidade da lâmina de água. Embora, os teores de matéria orgânica sejam baixos (COT < 0,6%) nas fácies *mudstone* com laminação crenulada, possivelmente associa-se uma atividade microbiana (texturas microbiais) (PIETZSCH et al., 2020; WRIGHT; RODRIGUEZ, 2018; WRIGHT, 2022). Artagão (2018) atribui a laminação crenulada como produto de processos de organomineralização bioinduzida por comunidades microbiais em

condições de menor alcalinidade. Muniz e Bosence (2015) a partir de dados de poço da Fm. Macabu, no sul da Bacia de Campos, registram fácies de “microbialitos” nos intervalos imediatamente abaixo da camada do sal. Estes trabalhos levantam a possibilidade de que os microbialitos possam ser localmente mais significativos, tanto na Bacia de Santos como na de Campos.

Os dados de composição elementar não refletem processos de sulfato redução e a pirita tende a ser um mineral acessório para estas fácies. Essas características geoquímicas sugerem condições favoráveis para uma influência biológica na precipitação do carbonato, promovida por flutuações frequentes do nível do lago pela entrada de água no sistema em condições relativamente de menor salinidade num clima semiárido e menor taxa de evaporação. Isso pode sugerir alguma mudança na química d’água do lago, registrando as condições climáticas predominantes pelo perfil de isótopos estáveis antes da entrada definitiva da água de mar, o que teriam tornado o lago menos alcalino permitindo que os organismos prosperassem. De qualquer forma, as variações de composição elementar apresentadas pela baixa frequência de argilas magnesianas indicam que a deposição da Unidade BV-4 se deu sob condições significativamente diferentes daquelas que controlaram a sedimentação do restante da Fm. Barra Velha. Esta interpretação é suportada por uma resposta consistente no perfil de raios gama espectral, variação de fácies e uma diminuição dos valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ para este intervalo.

Por outro lado, um trabalho recentemente publicado da Bacia de Santos registra pela primeira vez a presença de algas de água doce (carófitas) junto com ostracodes em fácies argilitos com laminação lisa e crenulada da Fm. Barra Velha (AZERÊDO; DUARTE; SILVA, 2021). No entanto, ao longo desse trabalho os autores não proporcionam informações precisas sobre a posição estratigráfica, onde os fósseis foram documentados; tal fato tem relevância com os dados geoquímicos aqui discutidos se eles fossem encontrados no marco Lula, pelo que reforçariam as interpretações discutidas neste trabalho, que sugerem condições pouco profundas, relativamente menos estressantes e toleráveis para atividade biológica na Bacia de Santos.

Contudo, ainda não é muito claro as condições hidrológicas durante esta unidade, os poucos indícios de transporte de material extrabacinal e a ausência de estruturas sedimentares que refletem fluxos trativos, podem representar potenciais episódios de ingressões marinhas para este intervalo. de fato, na Bacia de Campos, a fácies da Fm. de Macabu imediatamente abaixo dos evaporitos está associada aos sistemas deposicionais marinhos marginais (MUNIZ; BOSENCE, 2015).

7.4 Alteração diagenética a partir do perfil de isótopos estáveis

Os valores da variação isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ variam, normalmente, entre -1,06‰ e 3,48‰ (média: 1,57‰;) e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ entre -10,24‰ e 5,66‰, com a maioria dos valores variando entre -1,55‰ e 3,84‰. Estes valores estão dentro das faixas de valores observadas nos dados publicados em estudos anteriores das bacias de Santos e Campos (FARIAS et al., 2019; LIMA; DE ROS, 2019; PIETZSCH et al., 2020; SABATO CERALDI; GREEN, 2017).

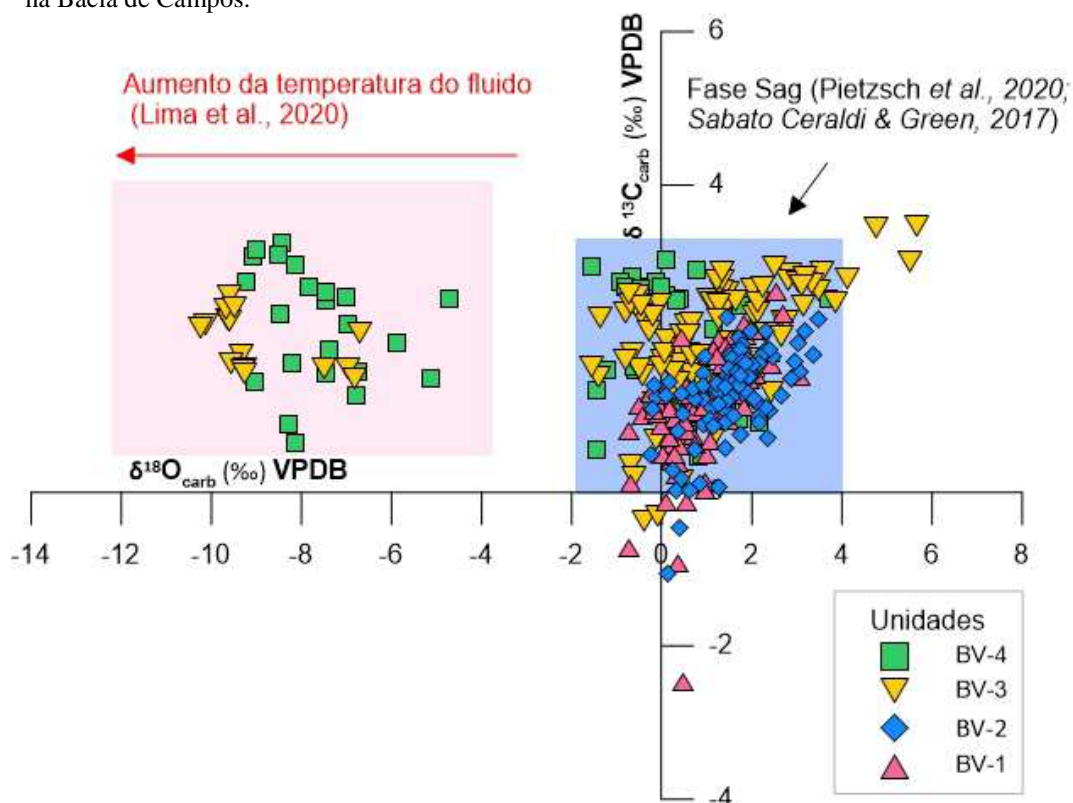
A presença de sílica (*chert* e quartzo) ocorre frequentemente tabular às laminações das camadas ou nódulos ao longo das litofácies descritas, sugerindo diferentes graus de alteração. Observa-se uma tendência de aumento na parte média e superior da Fm. Barra Velha, onde ocorrem as alterações hidrotermais, em particular a seção conhecida como o Marco Lula. Por isso, decidimos considerar separadamente as amostras deste conjunto e que também poderiam ter fases de carbonato distintas e potencialmente um comportamento diferente nos isótopos de carbono e oxigênio.

Os sinais isotópicos primários em carbonatos podem ser modificados pelos efeitos de alteração diagenética pós-deposicional, afetando diferencialmente os componentes individuais da rocha e, portanto, variados resultados geoquímicos podem ser obtidos pela análise da rocha em diferentes escalas. Processos como cimentação e dissolução ocorrem, afetando a composição química dos próprios grãos ou diferentes componentes, podendo dissolver e reprecipitar dentro de diversos ambientes diagenéticos, os quais podem começar imediatamente após a formação do mesmo, além das subseqüentes mudanças durante o soterramento (OEHLERT; SWART, 2014).

O diagrama de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ da Fm. Barra Velha mostra que a diagênese modificou significativamente a assinatura isotópica original destes carbonatos lacustres para as unidades BV-3 e BV-4, ou seja, nas unidades mais afetadas pela diagênese hidrotermal (

Figura 62). Se estes valores isotópicos de carbonatos lacustres publicados são assumidos como valores primários para depósitos de águas rasas na seção Pré-Sal, os valores anormalmente observados na parte superior da Fm. Barra Velha podem ser usados para discutir tanto a alteração diagenética quanto a origem dos fluidos diagenéticos. Em particular, os valores negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ em relação aos carbonatos lacustres da fase sag são mais acentuados na Unidade BV-3, na ordem de -6,8 a -10,24‰ e de BV-4 é de -4,7 a -9,22‰.

Figura 62 – Diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ para as amostras da Fm. Barra Velha na Bacia de Santos e Fm. Macabu na Bacia de Campos.



Legenda: quadrado rosa e azul corresponde ao range de dados publicados na literatura. Os valores isotópicos estão em partes por mil (‰) em relação ao padrão internacional VPDB.

Fonte: A autora, 2022.

A alteração diagenética que afeta os carbonatos estudados modificou os valores primários, o que sugere um possível sinal de interação de fluidos de diferentes temperaturas no registro isotópico. O registro de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ nas unidades BV-3 e BV-4, onde a maioria das amostras apresentam valores muito negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, é característico de sistemas diagenéticos fechados de alta temperatura (MARSHALL, 1992; SWART, 2015). Fluidos quentes durante ou após o soterramento em contato com rochas carbonáticas dão origem a um esgotamento de ^{18}O nos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, devido ao fracionamento preferencial de ^{16}O relacionado à alta temperatura (MARSHALL, 1992). Por outro lado, o fracionamento do isótopo estável em carbono é menos dependente da temperatura, e em um sistema fechado o carbono inorgânico dissolvido é fornecido pela rocha carbonática.

Entretanto, neste caso, esta suposição pode ser considerada uma vez que não há outras evidências nas unidade BV-3 e BV-4 para justificar a preservação de um sinal paleoambiental do registro isotópico tais como: i) a ausência de uma padrão dependente das fácies observadas no registro isotópico, que poderiam estar associada a mudanças nas condições deposicionais

(LIMA; DE ROS, 2019; PIETZSCH et al., 2020); ii) ausência de uma tendência característica de variação nos padrões na estratigrafia de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. Os dados publicados têm mostrado apenas oscilações de baixa amplitude no perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ com excursões locais, e iii) o comportamento em relação com a profundidade altamente variável no perfil de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ observadas dentro das unidades de alta frequência, não sendo possível estabelecer um significado para estas variações isotópicas, uma vez que não são encontradas outras diferenças em relação às características petrográficas em comparação com o resto das amostras.

Nos campos de Libra e Pão de Açúcar na Bacia de Santos, a modificação hidrotermal está relacionada a corpos intrusivos principalmente desenvolvidos nos intervalos da parte média e superior da Fm. Barra Velha, focalizados por falhas profundas que afetam toda a seção Pré-sal, que seriam os responsáveis pela silicificação, dolomitização e calcificação do reservatório (DE LUCA et al., 2017; REN et al., 2020). Recentemente, um novo estudo publicado a partir de 21 poços na área do alto externo, parte sul da Bacia de Santos aponta que os poços localizados nos altos estruturais apresentam uma diagênese mais intensa, características importantes como cimentos heterogêneos, dissolução, bem como a presença de dolomita em sela, barita, celestina e fluorita podem estar relacionados com circulação de fluidos hidrotermais ao longo dessas zonas fraturadas (ALMEIDA CARVALHO et al., 2022).

Os eventos de alteração hidrotermal na Bacia de Campo são definidos pela interação de fluidos de altas temperatura (valores a partir de inclusões fluidas em minerais singenéticos e diagenéticos entre 92 e 152°C), associados também a um sistema de falhas controlados pela configuração estrutural da bacia (*horst* e *grábens*). Tais falhas permitem que os fluidos migrem de formações mais profundas e interajam com as rochas encaixantes, precipitando e/ou dissolvendo carbonatos ao longo do caminho (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA et al., 2020; TRITLLA et al., 2018).

Enquanto os dados de temperatura publicados a partir de isótopos agrupados indicam que os agregados cristalinos foram precipitados a uma temperatura superior a 40°C durante a época de deposição da Fm. Barra Velha (FARIAS et al., 2021; LAWSON et al., 2022). Tais valores excedem as estimativas para condições razoáveis para a precipitação de carbonatos na superfície terrestre. Farias *et al.* (2019) interpretam que essas temperaturas sejam indicativas da influência de fontes hidrotermais que alimentaram o lago em superfície. Por outro lado, Lawson *et al.* (2022) consideram a possibilidade de que as temperaturas elevadas a partir de isótopos agrupados podem ser resultado da diagênese por soterramento durante a recristalização das fases originais de carbonato ou a precipitação de novos minerais

diagenéticos e não são representativos da química do paleolago que prevaleceu durante a deposição da Fm. Barra Velha como postulado por Farias *et al.*, (2019).

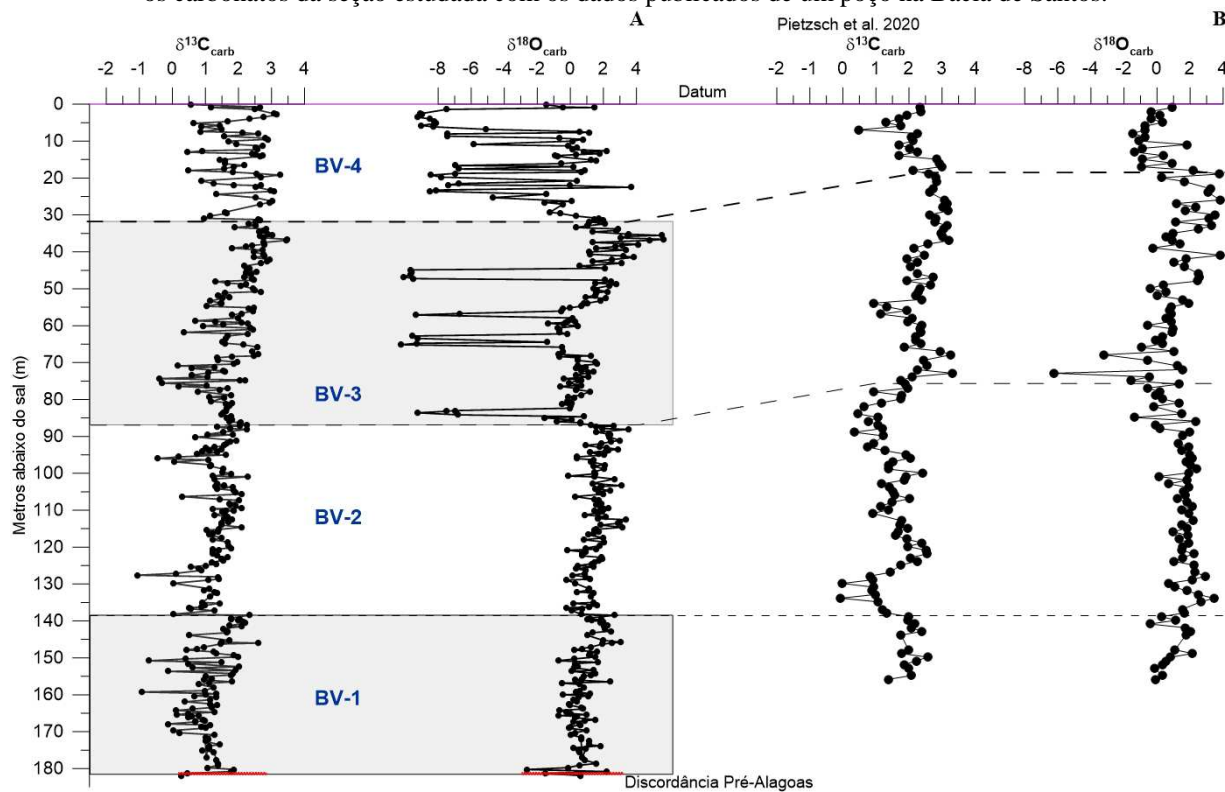
7.4.1 Correlação perfil de isótopos de carbono e oxigênio

Os padrões de isótopos de carbono e oxigênio deste estudo são de alguma forma semelhantes aos do perfil isotópico apresentado por Pietzsch *et al.* (2020) para um poço na Bacia de Santos. Neste sentido, podemos comparar nossos dados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com os dados isotópicos da seção mais superior da Fm. Barra Velha, que abrange a seção imediatamente abaixo da camada de evaporitos e acima da discordância intra-Alagoas. Uma possível correlação entre os dois poços é dada pelo padrão de ciclicidade na curva dos isótopos $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e os valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (-6,22‰ e -3,23‰), que correspondem a um intervalo silicificado e a outro extensivamente dolomitizado, respectivamente (Figura 63). Neste estudo também observamos a presença de níveis intensamente dolomitizados estão correlacionados com valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mais leves, o que aponta que estas rochas também foram afetadas por alterações pós-deposicionais durante atividade hidrotermal, e estes correspondem para as zonas indicadas como BV3 e BV-4

Como descrito acima, esta avaliação se baseou apenas em critérios geoquímicos, e observações na escala macroscópica dos testemunhos (mineralogia, textura e estrutura), que auxiliaram na reconstrução paleoclimática da Fm. Barra Velha. Dentro desta correlação são também indicados ciclos de maior frequência na parte superior da Fm. Barra Velha superior, os quais foram previamente interpretados como diferentes fases do lago, refletindo oscilações climáticas, afetando potencialmente o nível do lago, em condições de lago raso (PIETZSCH *et al.*, 2020).

A correlação estratigráfica proposta em escala de bacia indica que as águas do lago permaneceram próximas do equilíbrio químico com o CO_2 atmosférico, e as condições climáticas oscilaram entre um clima árido e húmido, por sua vez, controlaram o equilíbrio entre a evaporação e a precipitação. Vale a pena mencionar que os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ mais pesados ao longo do intervalo BV-3, correspondente aos estágios lacustres associados a uma maior abundância de fácies *shrubs*, são os mais pesados em ambos poços estudados (1,92‰ e 5,2%, respectivamente) e corresponde ao período de maior aridez na bacia.

Figura 63 – Correlação do Perfil isotópico $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ da Fm. Barra Velha adquirido no campo de Lula para os carbonatos da seção estudada com os dados publicados de um poço na Bacia de Santos.



Legenda: Os valores isotópicos estão em partes por mil (‰) em relação ao padrão internacional VPDB. Os intervalos quimioestratigráficos estão notados como BV-1, BV-2, BV-3 e BV-4.

Fonte: perfil A, autora 2022; perfil B, Pietzsch et al., 2020.

CONCLUSÕES

Fase rifte: Formações Piçarras e Itapema

Os dados geoquímicos referentes à rocha total e aqueles derivados do estudo da matéria orgânica solúvel possibilitaram reconhecer oito intervalos com características geoquímicas distintas, que controlaram a evolução do lago e podem ser sugeridos para cada cenário geológico durante o final do Barremiano e o EoAptiano inferior.

Na Fm. Piçarras foram identificadas duas unidades quimioestratigráficas (A e B), refletindo variações químicas ocorridas no corpo aquoso:

A sedimentação da unidade A teve lugar em um ambiente lacustre de água salobra relativamente profundo, fácies finas ricas em matéria orgânica depositada em um ambiente predominantemente redutor, o que favoreceu a preservação da matéria orgânica. Os dados de biomarcadores indicam uma forte contribuição de diatomáceas e dinoflagelados não marinhos (4-metilesteranos e dinosteranos) na composição da matéria orgânica.

A unidade B representa a sedimentação de um período de lago em retração, depósitos de águas rasas e alcalinas (fácies híbridas ricas em bioclastos, fragmentos vulcânicos e argilas magnesianas) induzido pelas altas taxas de evaporação, conforme sugerido pelos valores elevados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (entre 6 e 8‰), causando a progressiva retração da borda do lago. As variações químicas e físicas ocorridas no lago permitiram subdividir este intervalo em três subunidades de maior frequência:

- a) Durante a deposição da subunidade B1 a produção carbonática alcança seu auge, devido ao menor aporte de material siliciclástico em condições climáticas relativamente áridas. Um sistema hidrológico com balanço negativo teria provocado a progressiva retração do lago.
- b) A subunidade B2 teve lugar em um ambiente subaquoso, pouco profundo, predominantemente oxidante, pouco adequado à preservação da matéria orgânica. Águas mais quentes, hipersalinas e alcalinas permitiram a precipitação de ooides e pelóides de argila magesiana.
- c) Na subunidade B3 uma nova restrição do ambiente deposicional, e a progressiva redução do volume aquoso num período árido promove as condições de maior evaporação e propiciam o desenvolvimento de fácies carbonáticas.

A passagem da Fm. Piçarras (estágio B) para a Fm. Itapema (estágio C) é caracterizada por mudanças abruptas tanto do ponto de vista geoquímico, bem como do ponto de vista litológico (teor de siliciclástico). Após, condições de maior aridez e alcalinidade, a entrada progressiva de água em condições de clima úmido, seria o responsável pela expansão do corpo aquoso e aumento de sua lâmina d'água. Os dados geoquímicos indicam uma mudança progressiva na hidrologia do lago subdividido em quatro quimiounidades (C1, C2 e C3):

- a) Pelas características geoquímicas o intervalo C1 foi subdividido em duas subunidades: A subunidade C1-A ainda reflete condições restritas, um ambiente de sedimentação estressante, com tendências hipersalinas, onde floresceram grupos de organismos halotolerantes, e com a taxa de evaporação superior à entrada de água doce. Os valores mais negativos $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ na parte superior desta unidade seriam um indicador de influxos episódicos de água, que provavelmente produziram à estratificação da coluna d'água. O aumento da produtividade orgânica marca o início de uma nova sequência, um novo trato de sistema de lago em expansão na subunidade C1-B, o aumento da entrada de água devido a uma maior umidificação climática, gerou um balanço hidrológico positivo no lago, intensificou o transporte de sedimentos siliciclásticos. Os dados de biomarcadores indicam uma forte contribuição de bactérias e algas verdes na composição da matéria orgânica.
- b) Uma nova restrição no ambiente deposicional em um contexto semiárido evaporativo de águas rasas. Períodos secos e úmidos, são interpretados como ritmitos lacustres na unidade C2. A restrição do corpo aquoso, as altas taxas de evaporação e o balanço hidrológico negativo levaram ao aumento da salinidade e alcalinidade que permitiram a formação de argilas magnesianas.
- c) Um novo influxo progressivo de água doce foi o responsável pelo aumento da produtividade orgânica em condições redutoras na Unidade C3, o que possibilitou uma maior concentração e preservação de matéria orgânica tipo I. Os dados de biomarcadores e indicam uma contribuição proeminente de algas vermelhas e menor atividade bacteriana.

Em direção ao topo, retornam as condições de maior evaporação na parte superior da Fm. Itapema, A presença de argilominerais magnesianos acima do intervalo de folhelhos sugere uma mudança na composição química da água, atingindo condições de elevada alcalinidade na subunidade D1. As espessas camadas de coquinas e a ausência significativa de entrada de

sedimentos clásticos indica uma fase menos perturbada pela influência extrabacial que permitiu o desenvolvimento da biota na subunidade D2. O retrocesso e o afogamento desta plataforma constatado com o aumento de constituintes de natureza detrítica marca o início de um novo período úmido na subunidade D3.

A associação dos dados de composição elementar, COT, pirólise, isótopos estáveis de carbono orgânico total e extrato orgânico, biomarcadores permitiu individualizar cinco unidades quimioestratigráficas através da análise de componentes principais (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA). A técnica estatística mostrou-se eficiente, sendo possível diferenciar e associar os grupos semelhantes, retratando tanto as variações no tipo da matéria orgânica quanto às diferenças composicionais nas diferentes quimiounidades, contribuindo para o melhor entendimento da estratigrafia do sistema lacustre durante a fase rifte na Bacia de Santos.

Rocha geradora

Neste estudo, verificou-se a quantidade e qualidade da matéria orgânica com muito bom a excelente potencial para geração de hidrocarbonetos líquidos apenas foram identificados nos folhelhos das unidades quimioestratigráficas C1-B e C3. No entanto, no local de estudo, a evolução térmica da matéria orgânica destes intervalos de folhelhos radioativos revelou-se insuficiente para geração substancial de hidrocarbonetos.

Fase pós-rifte: Formação Barra Velha

Os dados isotópicos junto com os resultados de composição elementar (elementos maiores) mostram que a Fm. Barra Velha pode ser dividida em quatro grandes intervalos quimioestratigráficos: BV-1, BV-2 BV-3 e BV-4.

A unidade BV-1 está associado aos valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ gradativamente mais negativos da base para parte média desta unidade, provavelmente relacionada a maior, subida da lâmina da água (balanço hidrológico positivo). Por conseguinte, o pH da água do lago é menos alcalino em condições de menor salinidade. As condições mais alcalinas são evidenciadas da parte média para o topo desta unidade é sugerida pela reversão no comportamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$.

Na Unidade BV-2 um novo influxo de água foi o responsável pela mudança de alcalinidade e salinidade, identificada pelos valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$. A mudança de comportamento da curva de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ com valores gradativamente mais elevados a partir da parte média da unidade representa um novo período de retração da borda do lago num clima árido com aumento da taxa de evaporação fornecendo condições favoráveis para a precipitação de fácies mais calcíticas, o que resultaria em maior concentração de Sr na água do lago.

Durante a Unidade BV-3 a evolução do lago é marcada pela distribuição de fácies finas ricas em argila magnésiana, argilitos com esferulitos, arborescências incipientes e o predomínio de fácies arborescentes bem desenvolvidas (*shrubs*) no topo da unidade, o que caracteriza um ciclo que inicia durante períodos de lago alto, onde a descida do nível do lago controlou a progressiva taxa de acomodação. As condições de aridez foram progressivamente mais intensas ao longo de todo o intervalo, provocando a maior retração do lago no topo da unidade como constatado pela covariância nos dados isotópicos. Portanto, as condições climáticas controlariam as variações do nível do lago e o predomínio da fábrica carbonática.

A Unidade BV-4, ao longo do marco Lula a maior parte da fase carbonática presente nas amostras é composta de calcita e dolomita e, portanto, provavelmente, contribuem com a maioria das concentrações de CaO e MgO. Os valores isotópicos mais elevados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ na subunidade BV-4d mostram uma característica marcante no perfil, podendo sugerir aumento da atividade biológica, embora os teores de matéria orgânica sejam baixos nas fácies *mudstone* com laminação crenulada.

Neste estudo os valores muito negativos em $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ são observados em intervalos ricos em dolomita, nas unidades BV-3 e BV-4. São compatíveis com a intensa ocorrência de alterações pós-deposicionais durante atividade hidrotermal que modificou os valores primários pela interação com fluidos de elevada temperatura, provavelmente relacionados ao magmatismo do Cretáceo superior e/ou Paleogeno. Correspondem às unidades mais afetadas pelo efeito hidrotermal, cujos fluidos utilizaram a ascensão por falhas profundas, as discordâncias ou superfícies de *onlap* que ocorrem principalmente, contra ou nos altos estruturais onde a camada do sal funcionou como rocha selante tanto para hidrocarbonetos como para os fluídos hidrotermais, assim a unidade BV-4 sofreu uma alteração mais intensa.

REFERÊNCIAS

- ABELHA, M.; PETERSOHN, E. *The State of the Art of the Brazilian Pre-Salt Exploration*. AAPG 2018 Annual Convention and Exhibition, Salt Lake City. Anais. 2018. Disponível em: http://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2018/30586abelha/ndx_abelha.pdf.html
- ABOGLILA, S. et al. *The significance of 24-norcholestanes, 4-methylsteranes and dinosteranes in oils and source-rocks from East Sirte Basin (Libya)*. Applied Geochemistry, v. 26, n. 9–10, p. 1694–1705, Sep. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). 2022 *Boletim de Produção de Petróleo e Gás Natural*. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2022/boletim-julho.pdf>>. Acesso em 15 set. 2022.
- AL-MOJEL, A. et al. *Carbon and oxygen isotope stratigraphy of Jurassic platform carbonates from Saudi Arabia: Implications for diagenesis, correlations and global paleoenvironmental changes*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 511, n. March, p. 388–402, 2018.
- AL-MUSAWI, M.; KACZMAREK, S. *A new carbonate-specific quantification procedure for determining elemental concentrations from portable energy-dispersive X-ray fluorescence (PXRF) data*. Applied Geochemistry, v. 113, n. June 2019, p. 104491, 2020.
- ALAN R. CARROLL, 1 KEVIN M. BOHACS2. *Lake-type controls on petroleum source rock potential in nonmarine basins*. AAPG Bulletin, v. 85, n. 6, p. 1033–1053, 2001.
- ALMEIDA CARVALHO, A. M. et al. *Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach*. Marine and Petroleum Geology, v. 141, n. February, p. 105708, Jul. 2022.
- ARAI, M. *Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective*. Brazilian Journal of Geology, v. 44, n. 2, p. 339–350, 1 Jun. 2014.
- ARAÚJO, B. Q.; AQUINO NETO, F. R.; AZEVEDO, D. A. *Occurrence of extended tetracyclic polyprenoid series in crude oils*. Organic Geochemistry, v. 118, p. 27–35, 2018.
- ARIENTI, L. M. et al. *Facies Association, Depositional Systems, and Paleophysiographic Models of the Barra Velha Formation, Pre-Salt Sequence – Santos Basin, Brazil*. ACE 2018 Annual Convention and Exhibition. Anais...Salt Lake City, Utah: Search and Discovery Article #90323, 2018. Disponível em: <<http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/2018/ace2018/abstracts/2843310.html>>
- ARMELENTI, G. et al. *Deposition, diagenesis and reservoir potential of non-carbonate sedimentary rocks from the rift section of Campos Basin, Brazil*. Petroleum Geoscience, v. 22, n. 3, p. 223–239, 12 Aug. 2016.

ARTAGÃO, V. DE M. *Análise estratigráfica de alta resolução aplicada aos depósitos da Formação Barra Velha, Bacia de Santos: identificação, correlação e mecanismos de controle de ciclos sedimentares*. 2018, 172 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

AZERÊDO, A. C.; DUARTE, L. V.; SILVA, A. P. *The challenging carbonates from the Pre-Salt reservoirs offshore Brazil: facies, palaeoenvironment and diagenesis*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 108, n. August 2020, p. 103202, Jun. 2021.

BARNETT, A. J. et al. *Origin and significance of thick carbonate grainstone packages in non-marine successions: a case study from the Barra Velha Formation, Santos Basin*. AAPG Annual Convention & Exhibition. Anais...Salt Lake City, Utah: Search and Discovery Article 11116, 2018

BARNETT, A. J. et al. *Seismic characterization and origin of clinofolds in lacustrine depositional environments: a case study from the Cretaceous of the South Atlantic*. Geological Society, London, Special Publications, v. 509, n. 1, p. 127–145, 11 Jan. 2021.

BARRA, T. A. et al. *Deconvolution of post- and pre-salt petroleum sources in southeastern offshore Brazilian basins*. *Organic Geochemistry*, v. 153, p. 104146, Mar. 2021.

BASTOS, L. P. H. et al. *Expression of Early Cretaceous global anoxic events in Northeastern Brazilian basins*. *Cretaceous Research*, v. 110, p. 104390, Jun. 2020.

BEHAR, F.; BEAUMONT, V.; PENTEADO DE B., H. *Rock-Eval 6 technology: performances and developments*. *Oil & Gas Science and Technology*. Anais...2001Disponível em: <<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2008/01/ogst07042/ogst07042.html>>

BERNER, R. A.; RAISWEL, R. *Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p. 885–862, 1983.

BERNHART OWEN, R. et al. *Quaternary history of the Lake Magadi Basin, southern Kenya Rift: Tectonic and climatic controls*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 518, n. January, p. 97–118, 2019.

BOHACS, K. M. et al. *Lake-Basin Type, Source Potential, and Hydrocarbon Character*. In: *Lake Basins Through Space and Time*. [s.l.] American Association of Petroleum Geologists, 2000. p. 3–33.

BOHACS, K. M. *Keys to Exploration; Lake-Basin Type, Source Potential, and Hydrocarbon Character within An Integrated Sequence-Stratigraphic/ Geochemical Framework*. *The Bulletin of the Houston Geological Society*, v. 42, n. 6, p. 15–17, 2000.

BRASSELL, S. C. et al. *Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments*. *Nature*, 1981.

BROUWER, P. *Theory of XRF*. 3rd edition ed. Almelo, The Netherlands: PANalytical B.V., 2010.

- BUATOIS, L. A. et al. *Animal bioturbation preserved in Pleistocene magadiite at Lake Magadi, Kenya Rift Valley, and its implications for the depositional environment of bedded magadiite*. Scientific Reports, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020.
- BUCKLEY, J. P.; BOSENCE, D.; ELDERS, C. *Tectonic setting and stratigraphic architecture of an Early Cretaceous lacustrine carbonate platform, Sugar Loaf High, Santos Basin, Brazil*. Geological Society, London, Special Publications, v. 418, n. 1, p. 175–191, 24 Jan. 2015.
- BUENO, G. V. *Diacronismo de Eventos no Rifte Sul Atlântico*. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 2, p. 203–229, 2004.
- BURNE, R. V. et al. *Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia: A missing link in microbialite mineralization?* Geology, v. 42, n. 7, p. 575–578, Jul. 2014.
- BURWOOD, R. et al. *Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African lower cretaceous “Lacustrine” section*. Organic Geochemistry, v. 19, n. 1–3, p. 41–52, 1992.
- CAETANO-FILHO, S. et al. *Carbonate microfacies and chemostratigraphy of a late Aptian–early Albian marine distal section from the primitive South Atlantic (SE Brazilian continental margin): Record of global ocean-climate changes?* Cretaceous Research, v. 74, p. 23–44, Jun. 2017.
- CARLOTTO, M. A. et al. *Libra: A Newborn Giant in the Brazilian Presalt Province. In: Giant Fields of the Decade 2000–2010*. [s.l.] The American Association of Petroleum Geologists, 2017. v. 113p. 165–176.
- CARRAMAL, N. G. et al. *Paleoenvironmental insights from the deposition and diagenesis of Aptian pre-salt magnesium silicates from the Lula Field, Santos Basin, Brazil*. Journal of Sedimentary Research, v. 92, n. 1, p. 12–31, 2022.
- CARROLL, A. R.; BOHACS, K. M. *Stratigraphic classification of ancient lakes: Balancing tectonic and climatic controls*. Geology, v. 27, n. 2, p. 99, 1999.
- CATUNEANU, O. *Principles of Sequence Stratigraphy* 1st Edition. n. March, p. 388, 2006.
- CATUNEANU, O. *Scale in sequence stratigraphy*. Marine and Petroleum Geology, v. 106, n. April, p. 128–159, 2019.
- CHAGAS, A. A. P. et al. *Modern lacustrine microbialites: Towards a synthesis of aqueous and carbonate geochemistry and mineralogy*. Earth-Science Reviews, v. 162, p. 338–363, Nov. 2016.
- CHANG, H. K. et al. *Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos*. Revista Brasileira de Geociências, v. 38, n. 2, p. 29–46, 2008.

COLE, J. M. et al. *Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA*. *Sedimentology*, v. 51, n. 3, p. 433–453, 2004.

COLOSIMO, F. et al. *Biogenic methane in shale gas and coal bed methane: A review of current knowledge and gaps*. *International Journal of Coal Geology*, v. 165, p. 106–120, 2016.

COSTA DE OLIVEIRA, L. et al. *Drowning unconformities on presalt carbonate platforms – Examples from the Itapema Formation (Lower Cretaceous), Santos Basin, offshore Brazil*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 577, n. July, p. 110570, Sep. 2021.

D. W. WAPLES & T. MACHIHARA. *Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology*. In: *Geological Magazine*. Tulsa: [s.n.]. v. 129p. 793–793.

DE CASTRO, T. M. *Avaliação Dos Reservatórios Carbonáticos Do Pré-Sal No Campo De Búzios, Bacia De Santos*. 2019. 182 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Geologia e Geofísica. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2019.

DE FREITAS, V. A. et al. *Source rock potential, main depocenters, and CO₂ occurrence in the pre-salt section of Santos Basin, southeast Brazil*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 115, n. March, 2022.

DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. *Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums*. *Organic Geochemistry*, v. 20, n. 7, p. 1039–1047, 1993.

DE LUCA, P. H. V. et al. *Breaking Barriers and Paradigms in Presalt Exploration: The Pão de Açúcar Discovery (Offshore Brazil)*. In: *Giant Fields of the Decade 2000–2010*. [s.l.] The American Association of Petroleum Geologists, 2017. v. 113p. 177–193.

DELGADO, L.; BATEZELLI, A.; LADEIRA, F. S. B. *Paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction of Lower to Upper Cretaceous sequences of the Bauru Basin based on paleosol geochemistry and mineralogical analyses*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 569, n. February, p. 110328, 2021.

DELLA PORTA, G. *Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature*. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 418, n. 1, p. 17–68, 1 Jan. 2015.

DUNHAM, R. J. *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. (W. E.

HAM, Ed.) *Classification of carbonate rocks. Memoir 1. Anais...* Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1962

EDUARDO KOUTSOUKOS, D. D. B. *Paleobatimetria da Margem Continental do Brasil Durante o Albiano*. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 17, n. 2, p. 86–91, 1987.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. *Molecular proxies for paleoclimatology*. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 275, n. 1–2, p. 1–16, 2008.

- EMERSON, S.; HEDGES, J. *Chemical oceanography and the marine carbon cycle*. [s.l: s.n.].
- ESPITALIÉ, J. et al. *Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1977.
- FARIAS, F. *Petrogênese de carbonatos acamamados da Formação Barra Velha, Aptiano da Bacia de Santos*. 2018. 224 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Setor da Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2018
- FARIAS, F. et al. *Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications*. Marine and Petroleum Geology, v. 105, p. 251–272, 1 Jul. 2019.
- FARIAS, F. et al. *Evaporitic carbonates in the pre salt of Santos Basin: Genesis and tectonic implications – A reply*. Marine and Petroleum Geology, v. 133, n. June, p. 10–12, 2021.
- FERNANDO FLÁVIO MARQUES DE ALMEIDA, C. DAL R. C. *Origem e evolução da Serra do Mar*. Revista Brasileira de Geociências, v. 22, n. 2, p. 135–150, 1998.
- FÖLLMI, K. B. *Early Cretaceous life, climate and anoxia*. Cretaceous Research, v. 35, p. 230–257, 2012.
- FREEMAN, K. H.; HAYES, J. M. *Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO₂ levels*. Global Biogeochemical Cycles, 1992.
- GALIMOV, E. M. *Isotope organic geochemistry*. Organic Geochemistry, 2006.
- GIBSON, S. A. et al. *Melt-generation processes associated with the Tristan mantle plume: Constraints on the origin of EM-1*. Earth and Planetary Science Letters, v. 237, n. 3–4, p. 744–767, 2005.
- GOLDBERG, K. et al. *Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin*. Marine and Petroleum Geology, v. 80, p. 412–431, 2017.
- GOMES, J. P. et al. *Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt*. Marine and Petroleum Geology, v. 113, n. September 2019, p. 104176, 2020a.
- GOMES, J. P. B. et al. *Climatic signals in lacustrine deposits of the Upper Yacoraite Formation, Western Argentina: Evidence from clay minerals, analcime, dolomite and fibrous calcite*. Sedimentology, v. 67, n. 5, p. 2282–2309, 18 Aug. 2020b.
- GONÇALVES, F. T. T. *Organic and isotope geochemistry of the Early Cretaceous rift sequence in the Camamu Basin, Brazil: Paleolimnological inferences and source rock models*. Organic Geochemistry, v. 33, n. 1, p. 67–80, 2002.
- GOODWIN, N. S.; MANN, A. L.; PATIENCE, R. L. *Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils*. Organic Geochemistry, v. 12, n. 5, p. 495–506, 1988.

- GRANTHAM, P. J. *Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks*. *Organic Geochemistry*, v. 9, n. 6, p. 293–304, 1986.
- GRANTHAM, P. J.; WAKEFIELD, L. L. *Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time*. *Organic Geochemistry*, 1988.
- GRICE, K. et al. *Isotopically heavy carbon in the C21 to C25 regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel*. *Organic Geochemistry*, 1998.
- GUARDADO, L. R.; GAMBOA, L. A. P.; LUCCHESI, C. F. *Petroleum geology of the Campos Basin, Brazil, a model for a producing Atlantic type basin*. *Divergent/passive margin basins*, n. June 2019, p. 3–79, 1990.
- HARVEY, H. R.; MCMANUS, G. B. *Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 β -ol in sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991.
- HAVEN, H. L. T. et al. *Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, n. 11, p. 3073–3079, Nov. 1989.
- HAYES, J. M. *Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence*. *Marine Geology*, v. 113, n. 1–2, p. 111–125, 1993.
- HERCZEG, A. L. *Early diagenesis of organic matter in lake sediments: a stable carbon isotope study of pore waters*. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, v. 72, n. 3, p. 199–209, 1988.
- HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E. E.; DE ROS, L. F. *Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil*. *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, n. 12, p. 1285–1313, 2017.
- HOEFS, J. *Stable isotope geochemistry*: Sixth edition. [s.l: s.n.].
- HOFFMAN, P. F.; KAUFMAN, A. J.; HALVERSON, G. P. *Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic tropical platform in Namibia*. *GSA Today*, v. 9, n. 11, p. 1–6, 1998.
- HOLBA, A. et al. *Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments*. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 3, p. 441–469, Mar. 2003.
- HOLBA, A. G. et al. *Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input*. *Geology*, v. 28, n. 3, p. 251–254, 2000.
- HOLLANDER, D. J.; MCKENZIE, J. A. *CO₂ control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: a paleo-pCO₂ barometer*. *Geology*, 1991.

- HOOD, A. V. S. et al. *The effects of diagenesis on geochemical paleoredox proxies in sedimentary carbonates*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 232, p. 265–287, 2018.
- HORTON, T. W. et al. *Evaporation induced 18O and 13C enrichment in lake systems: A global perspective on hydrologic balance effects*. *Quaternary Science Reviews*, v. 131, p. 365–379, Jan. 2016.
- HUANG, W. Y.; MEINSCHNEIN, W. G. *Sterols as ecological indicators*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 5, p. 739–745, 1979.
- HUBER, B. T. et al. *Paleotemperature and paleosalinity inferences and chemostratigraphy across the Aptian/Albian boundary in the subtropical North Atlantic*. *Paleoceanography*, v. 26, n. 4, 2011.
- HUNT, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2. ed. [s.l: s.n.].
- J. MICHAEL MOLDOWAN (2), W. K. *Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks*. *AAPG Bulletin*, v. 69, 1985.
- JENKYNS, H. C. *Geochemistry of oceanic anoxic events*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 11, n. 3, p. 1–30, 2010.
- JIAMO, F. et al. *Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments*. *Organic Geochemistry*, v. 16, n. 4–6, p. 769–779, 1990.
- JIANG, S. et al. *Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic, metamorphic, and submarine hydrothermal systems*. v. 30, p. 1020–1029, 2005.
- JONES, C. E.; JENKYNS, H. C. *Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous*. *American Journal of Science*, v. 301, n. 2, p. 112–149, 2001.
- K. E. PETERS (2). *Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis*. *AAPG Bulletin*, v. 70, n. 3, p. 318–329, 1986.
- KARNER, G. D.; DRISCOLL, N. W. *Tectonic and stratigraphic development of the West African and eastern Brazilian Margins: insights from quantitative basin modelling*. Geological Society, London, Special Publications, v. 153, n. 1, p. 11–40, 1999.
- KARNER, G. D.; GAMBÔA, L. A. P. *Timing and origin of the South Atlantic pre-salt sag basins and their capping evaporites*. *Geological Society Special Publication*, v. 285, p. 15–35, 2007.
- KODNER, R. B. et al. *Sterols in red and green algae: Quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes*. *Geobiology*, v. 6, n. 4, p. 411–420, 2008.
- KUKLA, P. A.; STROZYK, F.; MOHRIAK, W. U. *South Atlantic salt basins – Witnesses of complex passive margin evolution*. *Gondwana Research*, v. 53, p. 41–57, 2018.

- KUSZNIR, N. J.; KARNER, G. D. *Continental lithospheric thinning and breakup in response to upwelling divergent mantle flow: application to the Woodlark, Newfoundland and Iberia margins*. Geological Society, London, Special Publications, v. 282, n. 1, p. 389–419, 1 Jan. 2007.
- LAVIER, L. L.; MANATSCHAL, G. *A mechanism to thin the continental lithosphere at magma-poor margins*. Nature, v. 440, n. 7082, p. 324–328, 16 Mar. 2006.
- LAWSON, M. et al. *New age and lake chemistry constraints on the Aptian pre-salt carbonates of the central South Atlantic*. GSA Bulletin, n. June, p. 1–13, 2022.
- LEHMANN, M. et al. *Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during* Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66, n. 20, p. 3573–3584, 2002.
- LEITE, C. *Processos deposicionais e diagenéticos na seção rifte do Pré-Sal de uma área na Bacia de Santos, Sudeste do Brasil*. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- LEITE, C.; DE ASSIS SILVA, C. M.; DE ROS, L. F. *Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil*. Journal of Sedimentary Research, v. 90, n. 6, p. 584–608, 5 Jun. 2020.
- LENG, M. J.; MARSHALL, J. D. *Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives*. Quaternary Science Reviews, v. 23, n. 7–8, p. 811–831, 2004.
- LENTINI, M. R. et al. *Geodynamics of the central South Atlantic conjugate margins: implications for hydrocarbon potential*. Petroleum Geoscience, v. 16, n. 3, p. 217–229, 2010.
- LEVENTHAL, J. S. *Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, n. 6, p. 1207–1211, Mar. 1995.
- LI, H.-C.; KU, T.-L. *$\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{C}$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 133, n. 1–2, p. 69–80, Sep. 1997.
- LIMA, B. E. M. et al. *Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes*. Marine and Petroleum Geology, v. 113, n. November 2019, p. 104143, 2020.
- LIMA, B. E. M. *Impacto da alteração hidrotermal na qualidade dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal no norte da Bacia de Campos*. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.
- LIMA, B. E. M.; DE ROS, L. F. *Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil*. Sedimentary Geology, v. 383, p. 55–81, 2019.

- LOUBACK, V. S. et al. *Petrogenesis and geodynamics of Eocene alkaline intrusions in the pre-salt sedimentary sequence of Santos Basin, Brazil*. *Lithos*, v. 400–401, n. August, 2021.
- LOWENSTEIN, T. K. et al. *The Green River salt mystery: What was the source of the hyperalkaline lake waters?* *Earth-Science Reviews*, v. 173, n. September, p. 295–306, 2017.
- MAGALHÃES, A. J. C. et al. *High-resolution sequence stratigraphy applied to reservoir zonation and characterisation, and its impact on production performance - shallow marine, fluvial downstream, and lacustrine carbonate settings*. *Earth-Science Reviews*, v. 210, n. June, p. 103325, 2020.
- MARSHALL, J. D. *Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation*. *Geological Magazine*, v. 129, n. 2, p. 143–160, 1 Mar. 1992.
- MARTINS, L. L. et al. *Organic geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil)*. *Organic Geochemistry*, v. 140, p. 103958, 2020.
- MELLO, M. R. et al. *Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils*. *Marine and Petroleum Geology*, v. 5, n. 3, p. 205–223, 1988a.
- MELLO, M. R. et al. *Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins*. *Organic Geochemistry*, v. 13, n. 1–3, p. 31–45, 1988b.
- MELLO, M. R. et al. *Correlation of the Petroleum System from Santos and Namibian Offshore Basins*. OTC Brasil, Rio de Janeiro, Brazil. Anais...Rio de Janeiro: OTC, 4 Oct. 2011Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/22813-MS>>
- MELLO, M. R. et al. *The namibian and brazilian southern south atlantic petroleum systems: Are they comparable analogues?* *Geological Society Special Publication*, v. 369, n. 1, p. 249–266, 2013.
- MELLO, M. R.; MAXWELL, J. R. *Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin*. *Lacustrine basin exploration - case studies and modern analogs*, 1990.
- MERCEDES-MARTÍN, R. et al. *The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages*. *Earth-Science Reviews*, v. 198, n. December 2018, p. 102938, 2019.
- MILANI, E. J. et al. *Petróleo na margem continental Brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas*. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000.
- MITCHUM, R. M. et al. *High-Frequency Sequences and Eustatic Cycles in the Gulf of Mexico Basin*. In: ARMENTROUT, J. M.; PERKINS, B. F. (Eds.). *Sequence Stratigraphy as an Exploration Tool: Concepts and Practices in the Gulf Coast: 11th Annual*. [s.l.] Society Of Economic Paleontologists And Mineralogists, 1990. v. 11p. 257–267.

MIZUNO, T. A.; MIZUSAKI, A. M. P.; LYKAWKA, R. *Facies and paleoenvironments of the Coqueiros Formation (Lower Cretaceous, Campos Basin): A high frequency stratigraphic model to support pre-salt “coquinas” reservoir development in the Brazilian continental margin*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 88, n. April, p. 107–117, 2018.

MOHRIAK, W.; NEMČOK, M.; ENCISO, G. *South Atlantic divergent margin evolution: rift-border uplift and salt tectonics in the basins of SE Brazil*. Geological Society, London, Special Publications, v. 294, n. 1, p. 365–398, 2008.

MOHRIAK, W. U. et al. *Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil*. Geological Society Special Publication, v. 50, n. 50, p. 119–141, 1 Jan. 1990.

MOHRIAK, W. U. *Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira*. In: *Recursos Minerais do Brasil*. [s.l.] CPRM, 2003. p. 88–105.

MOREIRA, J. L. P. et al. *Bacia de Santos*. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, n. 2, p. 531–549, 2007.

MOULIN, M.; ASLANIAN, D.; UNTERNEHR, P. *A new starting point for the South and Equatorial Atlantic Ocean*. *Earth-Science Reviews*, v. 98, n. 1–2, p. 1–37, Jan. 2010.

MUNIZ, M. C. *Tectono-Stratigraphic evolution of the Barremian-Aptian Continental rift carbonates in Southern Campos Basin, Brazil*. Tese (Doutorado) – Earth Sciences Department, Royal Holloway University of London, London, 2012.

MUNIZ, M. C.; BOSENCE, D. W. J. *Pre-salt microbialites from the Campos Basin (offshore Brazil): image log facies, facies model and cyclicity in lacustrine carbonates*. Geological Society, London, Special Publications, v. 418, n. 1, p. 221–242, 2015.

MUNIZ, M. C.; BOSENCE, D. W. J. *Lacustrine carbonate platforms: Facies, cycles, and tectosedimentary models for the presalt Lagoa Feia Group (Lower Cretaceous), Campos Basin, Brazil*. *AAPG Bulletin*, v. 102, n. 12, p. 2569–2597, Dec. 2018.

NAEHER, S. et al. *Depositional and organofacies influences on the petroleum potential of an unusual marine source rock: Waipawa Formation (Paleocene) in southern East Coast Basin, New Zealand*. *Marine and Petroleum Geology*, v. 104, n. March, p. 468–488, 2019.

NATALICCHIO, M. et al. *Paleoenvironmental change in a precession-paced succession across the onset of the Messinian salinity crisis: Insight from element geochemistry and molecular fossils*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 518, n. January, p. 45–61, 2019.

NESBITT, H. W. et al. *Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies*. *Journal of Geology*, v. 104, n. 5, p. 525–542, 1996.

OEHLERT, A. M.; SWART, P. K. *Interpreting carbonate and organic carbon isotope covariance in the sedimentary record*. *Nature Communications*, v. 5, p. 1–7, 2014.

OLIVEIRA, L.C.V., RODRIGUES, R., DUARTE, L.V., LEMOS, V. *Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano - Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal)*. Boletim de Geociências da Petrobras, p. 207–234, 2006.

OLIVEIRA, V. C. B. DE et al. *Lacustrine coquinas and hybrid deposits from rift phase: Pre-Salt, lower Cretaceous, Campos Basin, Brazil*. Journal of South American Earth Sciences, v. 95, n. July, p. 102254, 2019.

OLIVITO, J. P. R.; SOUZA, F. J. *Depositional model of early Cretaceous lacustrine carbonate reservoirs of the Coqueiros formation - Northern Campos Basin, southeastern Brazil*. Marine and Petroleum Geology, v. 111, n. July 2019, p. 414–439, 2020.

OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. *The Microbial Origin of Fossil Fuels*. Scientific American, 1984.

PALACAS J. G., A. D. E. AND K. J. D. *A prime example of carbonate source rocks of petroleum*. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks in AAPG Studies in Geology, n. 18, p. 71–96, 1984.

PEDRINHA, S. et al. *Reservoir Geology Aspects of Lula Supergiant Field, Santos Basin – Brazilian Pre-Salt Province*. AAPG 2018 Annual Convention & Exhibition. Anais...Salt Lake City, Utah: Search and Discovery Article #90323, 2018Disponível em: <www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/2018/ace2018/abstracts/2854470.html>

PETERS, K.; CASSA, M. R. *Applied Surce Rock Geochemistry*. In: L.B. MAGOON, W. G. D. (Ed.). *The petroleum System: from Source to Trap*. [s.l.] American Association of Petroleum Geologist Memoir 60, 1994. v. 60p. 93–120.

PETERS, K. E. (KENNETH E.; WALTERS, C. C. (CLIFFORD C.; MOLDOWAN, J. M. (J. M. *Source and age related biomarker parameters*. In: *The Biomarker Guide*. [s.l.] Cambridge University Press, 2004a. p. 483–607.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, 1993.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarker Guide*. [s.l.] Cambridge University Press, 2004b.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *Source- and age-related biomarker parameters*. In: *The Biomarker Guide*. [s.l.] Cambridge University Press, 2005. p. 483–607.

PIETZSCH, R. et al. *Palaeohydrology of the Lower Cretaceous pre-salt lacustrine system, from rift to post-rift phase, Santos Basin, Brazil*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 507, n. June, p. 60–80, 2018.

PIETZSCH, R. et al. *Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Fm, Santos Basin, based on stable carbon and*

oxygen isotopes: A continental record of $p\text{CO}_2$ during the onset of the Oceanic Anoxic Event 1a interval? *Chemical Geology*, v. 535, n. January 2019, p. 119457, 2020.

PIETZSCH, R. et al. *The role of phosphate on non-skeletal carbonate production in a Cretaceous alkaline lake*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 317, p. 365–394, 2022.

QUIRK, D. G. et al. *Rifting, subsidence and continental break-up above a mantle plume in the central South Atlantic*. Geological Society, London, Special Publications, v. 369, n. 1, p. 185–214, 2013.

RAMKUMAR, M. *Toward Standardization of Terminologies and Recognition of Chemostratigraphy as a Formal Stratigraphic Method*. In: *Chemostratigraphy*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 1–21.

RANGEL, A. et al. *Umir Formation: Organic geochemical and stratigraphic assessment as cosource for Middle Magdalena basin oil, Colombia*. *AAPG Bulletin* 86. 2069–2087, 2002.

RATCLIFFE, K. et al. *Application of chemostratigraphy to the Mungaroo Formation, the Gorgon field, offshore northwest Australia*. *The APPEA Journal*, v. 50, n. 1, p. 371, 2010.

REN, K. et al. *Using wireline logging and thin sections to identify igneous contact metamorphism and hydrothermal influence on presalt limestone reservoirs in Libra Block, Santos Basin*. *Offshore Technology Conference Brasil 2019, OTCB 2019*, 2020.

RENATO T. BERTANI, A. V. C. *Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous), Campos Basin, Offshore Brazil--Rift-Valley-Stage Lacustrine Carbonate Reservoirs: ABSTRACT*. *AAPG Bulletin*, v. 69, n. 1, p. 237–238, Jan. 1985.

RENATO DA SILVA, D. *Petrografia fase rifte no campo Tupi*. No Prelo.

RENATO DA SILVA, D., *Descrição de testemunhos [BRSA1]*. Rio de Janeiro, LAGESED/UFRJ. Projeto Pré-Sal (Relatório interno) 2020

RENAUT, R. W.; TIERCELIN, J. J.; OWEN, R. B. *Mineral precipitation and diagenesis in the sediments of the Lake Bogoria basin, Kenya Rift Valley*. Geological Society, London, Special Publications, 1986.

RIGOTI, C. A. *Evolução tectônica da Bacia de Santos com ênfase na geometria crustal: Interpretação integrada de dados de sísmica de reflexão e refração, gravimetria e magnetometria*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ROCHA, Y. DOS S.; PEREIRA, R. C. L.; MENDONÇA FILHO, J. G. *Geochemical characterization of lacustrine and marine oils from off-shore Brazilian sedimentary basins using negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FTICR-MS)*. *Organic Geochemistry*, v. 124, p. 29–45, Oct. 2018.

ROCHA, Y. DOS S.; PEREIRA, R. C. L.; MENDONÇA FILHO, J. G. *Geochemical assessment of oils from the Mero Field, Santos Basin, Brazil*. *Organic Geochemistry*, v. 130, p. 1–13, Apr. 2019.

- RODRIGUES, R. *Chemostratigraphy*. In: *Applied Stratigraphy*. [s.l.] Springer Netherlands, 2005. p. 165–178.
- RODRIGUES, R. et al. *Stable isotopes as a tool for stratigraphic studies: Insights from the Brazilian sedimentary record*. In: MONTENARI, M. (Ed.). *Stratigraphy & Timescales*. [s.l.: s.n.]. 2019. v. 4p. 133–164.
- RODRIGUES, R.; TAKAKI, T. *O Cretáceo Inferior Nas Bacias Sedimentares Da Costa Sudeste Do Brasil: Análise Isotópica E Suas Implicações Paleoambientais*. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 17, n. 2, p. 177–179, 1987.
- RODRIGUEZ, C. R. et al. *Dual tectonic-climatic controls on salt giant deposition in the Santos Basin, offshore Brazil*. *Geosphere*, v. 14, n. 1, p. 215–242, 2018.
- RONTANI, J.-F.; VOLKMAN, J. K. *Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments*. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 1, p. 1–35, Jan. 2003.
- RUBINSTEIN, I.; SIESKIND, O.; ALBRECHT, P. *Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1975.
- SABATO CERARDI, T.; GREEN, D. *Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology*. Geological Society, London, Special Publications, v. 438, n. 1, p. 77–98, 2017.
- SALLER, A. et al. *Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola*. *AAPG Bulletin*, v. 100, n. 7, p. 1135–1164, 2016.
- SARTORATO, A. C. L. *Caracterização faciológica, estratigráfica e diagenética dos reservatórios carbonáticos da Formação Barra Velha, Bacia de Santos*. 2018. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- SCHIDLOWSKI, M.; GORZAWSKI, H.; DOR, I. *Experimental Hypersaline Ponds as Model Environments for Stromatolite Formation*. *Isotopic Biogeochemistry*. In: *Early Organic Evolution*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. p. 494–508.
- SCHWARK, L.; EMPT, P. *Sterane biomarkers as indicators of palaeozoic algal evolution and extinction events*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 240, n. 1–2, p. 225–236, 2006.
- SCOTT, R. W. *Barremian-Aptian-Albian carbon isotope segments as chronostratigraphic signals: Numerical age calibration and durations*. *Stratigraphy*, v. 13, n. 1, p. 21–47, 2016.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. *Use of biological markers in petroleum exploration. Biological markers in the sedimentary record*, 1986.
- SHEATH, R. G.; VIS, M. L. *Red Algae*. In: *Freshwater Algae of North America*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 237–264.

SILVA ADRIANO, M. et al. *Tectonic and stratigraphic evolution of the Santos Basin rift phase: New insights from seismic interpretation on Tupi oil field area*. Journal of South American Earth Sciences, v. 116, n. May, 2022.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. *Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995.

SOUZA, R. S. et al. *Petrology of the Hydrothermal and Evaporitic Continental Cretaceous (Aptian) Pre-Salt Carbonates and Associated Rocks, South Atlantic Santos Basin, Offshore Brazil*. In. ACE 2018 Annual Convention & Exhibition, 2018. Salt Lake City, Utah. Search and Discovery AAPG. 2018

STILLER, M.; ROUNICK, J. S.; SHASHA, S. *Extreme carbon-isotope enrichments in evaporating brines*. Nature, 1985.

SUAREZ, M. B. et al. *Stable isotope chemostratigraphy in lacustrine strata of the Xiagou Formation, Gansu Province, NW China*. Geological Society, London, Special Publications, v. 382, n. 1, p. 143–155, 2013.

SUMMONS, R. E.; VOLKMAN, J. K.; BOREHAM, C. J. *Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum*. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, n. 11, p. 3075–3082, Nov. 1987.

SWART, P. K. *The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future*. Sedimentology, n. 62, p. 1233–1304, 2015.

SZATMARI, P.; MILANI, E. J. *Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift*. Marine and Petroleum Geology, v. 77, p. 567–596, 2016.

TAKAKI, T.; RODRIGUES, R. *Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio dos Calcários como indicadores Paleoambientais - Bacias de Campos, Santos e Espírito Santo*. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia. Anais...Rio de Janeiro: 1984

TALBOT, M. R. *A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates*. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, v. 80, n. 4, p. 261–279, 1 Oct. 1990.

TAO, S. et al. *Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China*. Marine and Petroleum Geology, 2015.

TEDESCHI, L. R. et al. *New age constraints on Aptian evaporites and carbonates from the South Atlantic: Implications for Oceanic Anoxic Event 1a*. Geology, v. 45, n. 6, p. 543–546, 2017.

TEN HAVEN, H. L. et al. *Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments*. Geological Society, London, Special Publications, v. 40, n. 1, p. 123–130, 1988.

TERRA, J. G. S. et al. *Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas*. Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 18, n. 1, p. 9–29, 2010.

THIEDE, D. S.; VASCONCELOS, P. M. *Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results*. *Geology*, v. 38, n. 8, p. 747–750, 2010.

THOMPSON, D. L.; STILWELL, J. D.; HALL, M. *Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and West Africa*. *Gondwana Research*, v. 28, n. 1, p. 26–51, 2015.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence, A New Approach to Oil and Gas Exploration*, Second Edition. [s.l.: s.n.].

TOSCA, N. J. et al. *Chemical Constraints on Carbonate Sedimentation and Fabric Development, Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazil*. AAPG 2018 Annual Convention and Exhibition. Anais...Salt Lake City, Utah: Search and Discovery Article #90323, 2018

TOSCA, N. J.; WRIGHT, V. P. *Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil*. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 435, n. 1, p. 33–46, 2018.

TRIBOVILLARD, N. et al. *Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update*. *Chemical Geology*, v. 232, n. 1–2, p. 12–32, 2006.

TRINDADE, L. A. F.; DIAS, J. L.; MELLO, M. R. *Sedimentological and Geochemical Characterization of the Lagoa Feia Formation, Rift Phase of the Campos Basin, Brazil*. p. 149–165, 1995.

TRITLLA, J. et al. *Carbonates That Are No More: Silicified Pre-Salt Oil Reservoirs in Campos Basin (Brazil)*. AAPG ACE 2018 Abstracts, p. 2841018, 2018.

TULIPANI, S. et al. *Molecular proxies as indicators of freshwater incursion-driven salinity stratification*. *Chemical Geology*, v. 409, p. 61–68, 2015.

TUPINAMBÁ, M. et al. *Juvenile contribution of the Neoproterozoic Rio Negro Magmatic Arc (Ribeira Belt, Brazil): Implications for Western Gondwana amalgamation*. *Gondwana Research*, v. 21, n. 2–3, p. 422–438, 2012.

TURNER, B. W.; TRÉANTON, J. A.; SLATT, R. M. *The use of chemostratigraphy to refine ambiguous sequence stratigraphic correlations in marine mudrocks. An example from the Woodford Shale, Oklahoma, USA*. *Journal of the Geological Society*, v. 173, n. 5, p. 854–868, Sep. 2016.

TYSON, R. V. *Sedimentary Organic Matter*. [s.l.: s.n.].

VAIL, P. R.; MITCHUM, R. M.; THOMPSON, S. *Seismic Stratigraphy and Global Changes of Sea Level, Part 4: Global Cycles of Relative Changes of Sea Level*. In: PAYTON, C. E. (Ed.). *Seismic Stratigraphy — Applications to Hydrocarbon Exploration*. [s.l.] American Association of Petroleum Geologists, 1977. v. 26p. 0.

VAZ DOS SANTOS NETO, E.; HAYES, J. M.; TAKAKI, T. *Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil*. *Organic Geochemistry*, v. 28, n. 6, p. 361–381, 1998.

VERRECCHIA, E. P. *Lacustrine and Palustrine Geochemical Sediments*. In: *Geochemical Sediments and Landscapes*. [s.l: s.n.]. p. 298–329.

VINOGRADOV, V. I. *Possibilities and limitations of isotopic chemostratigraphy*. *Lithology and Mineral Resources*, v. 44, n. 3, p. 245–257, 2009.

VOLKMAN, J. K. *A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter*. *Organic Geochemistry*, 1986.

VOLKMAN, J. K. et al. *Microalgal biomarkers: A review of recent research developments*. *Organic Geochemistry*. Anais...1998

VOLKMAN, J. K. *Sterols in microorganisms*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 60, n.5, p. 495–506, 2003.

VOLKMAN, J. K. *Sterols and other triterpenoids: Source specificity and evolution of biosynthetic pathways*. *Organic Geochemistry*, v. 36, n. 2, p. 139–159, 2005.

WEISSERT, H.; JOACHIMSKI, M.; SARNTHEIN, M. *Chemostratigraphy*. *Newsletters on Stratigraphy*, v. 42, n. 3, p. 145–179, 2008.

WRIGHT, P.; BARNETT, A. *Classifying Reservoir Carbonates When the Status Quo Simply Does Not Work: A Case Study from the Cretaceous of the South Atlantic*. *AAPG Annual Conference and Exhibition*, v. 51419, p. 108–121, 2017.

WRIGHT, P.; RODRIGUEZ, K. *Reinterpreting the South Atlantic Pre-Salt 'Microbialite' reservoirs: Petrographic, isotopic and seismic evidence for a shallow evaporitic lake depositional model*. *First Break*, v. 36, n. 5, p. 71–77, 2018.

WRIGHT, P.; TOSCA, N. *A Geochemical Model for the Formation of the Pre-Salt Reservoirs, Santos Basin, Brazil: Implications for Understanding Reservoir Distribution*. *AAPG Annual Convention and Exhibition*. Anais...Calgary, Alberta: Search and Discovery Article #51304, 2016

WRIGHT, V. P. *Lacustrine carbonates in rift settings: The interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition*. *Geological Society Special Publication*, v. 370, n. 1, p. 39–47, 2012.

WRIGHT, V. P. *The mantle, CO₂ and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born*. *Sedimentology*, v. 69, n. 1, p. 47–73, 31 Jan. 2022.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. *An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates*. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 418, n. 1, p. 209–219, 2015.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. *The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil*. *Facies*, v. 66, n. 1, p. 1–18, 2020.

XIAO, D. et al. *On the dolomite reservoirs formed by dissolution: Differential eogenetic versus hydrothermal in the lower Permian Sichuan Basin, southwestern China*. *AAPG Bulletin*, v. 104, n. 7, p. 1405–1438, Jul. 2020.

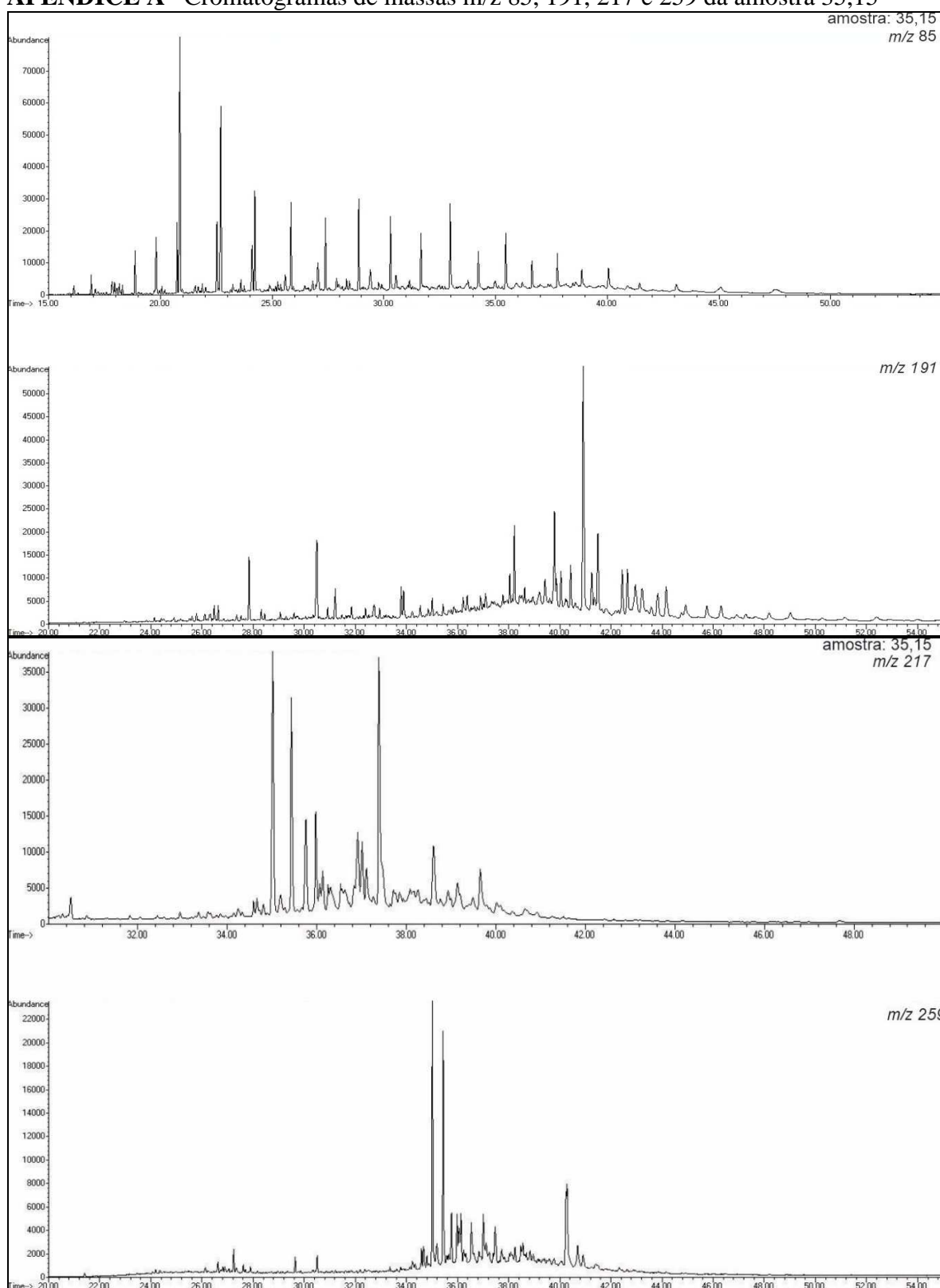
XIAO, H. et al. *Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: New insights from molecular markers analyses*. *Marine and Petroleum Geology*, v. 103, n. September 2018, p. 351–365, 2019.

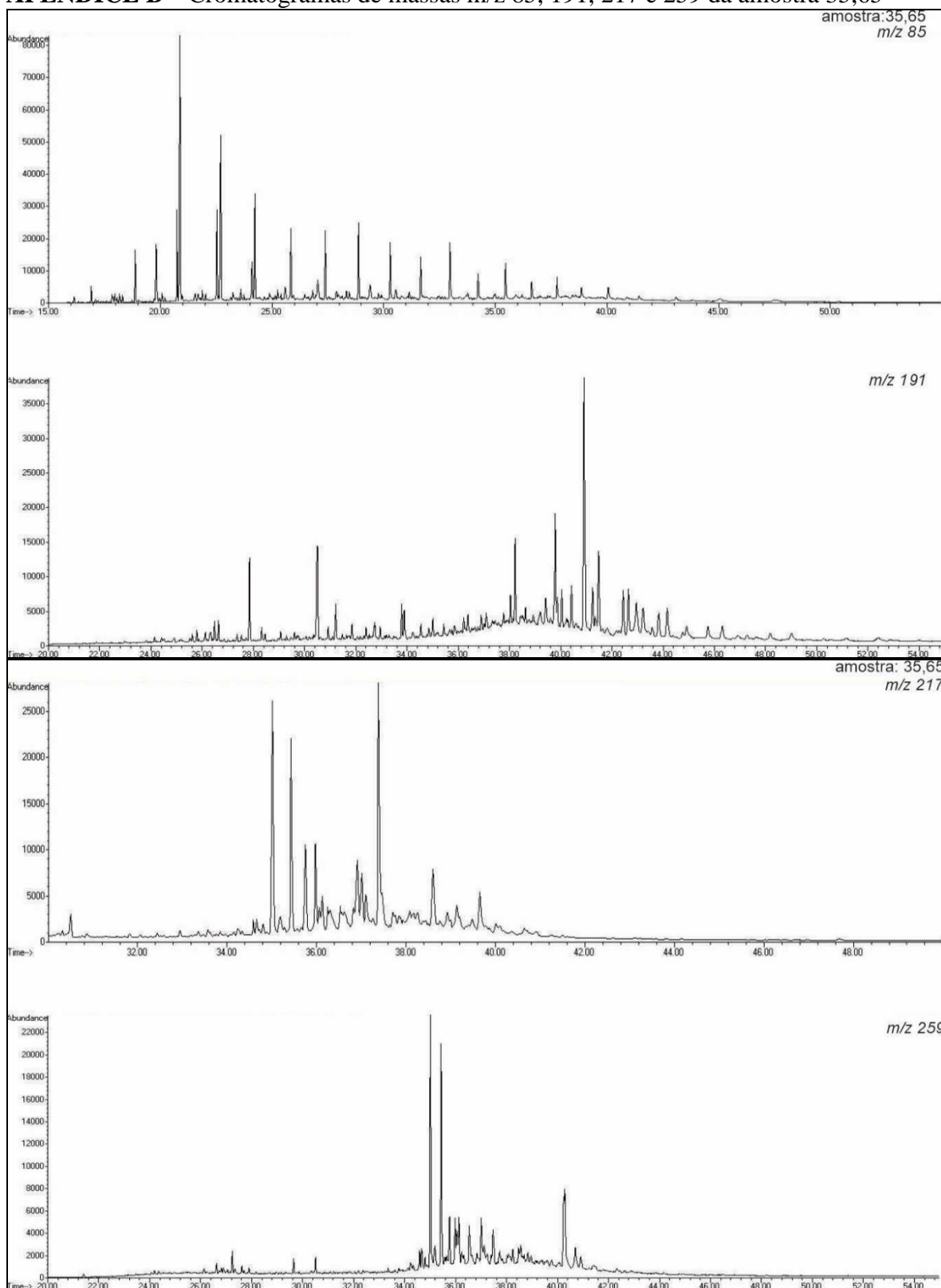
XU, H.; GEORGE, S. C.; HOU, D. *The occurrence of isorenieratane and 24-n-propylcholestanes in Paleogene lacustrine source rocks from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin: Implications for bacterial sulfate reduction, photic zone euxinia and seawater incursions*. *Organic Geochemistry*, v. 127, p. 59–80, 2019.

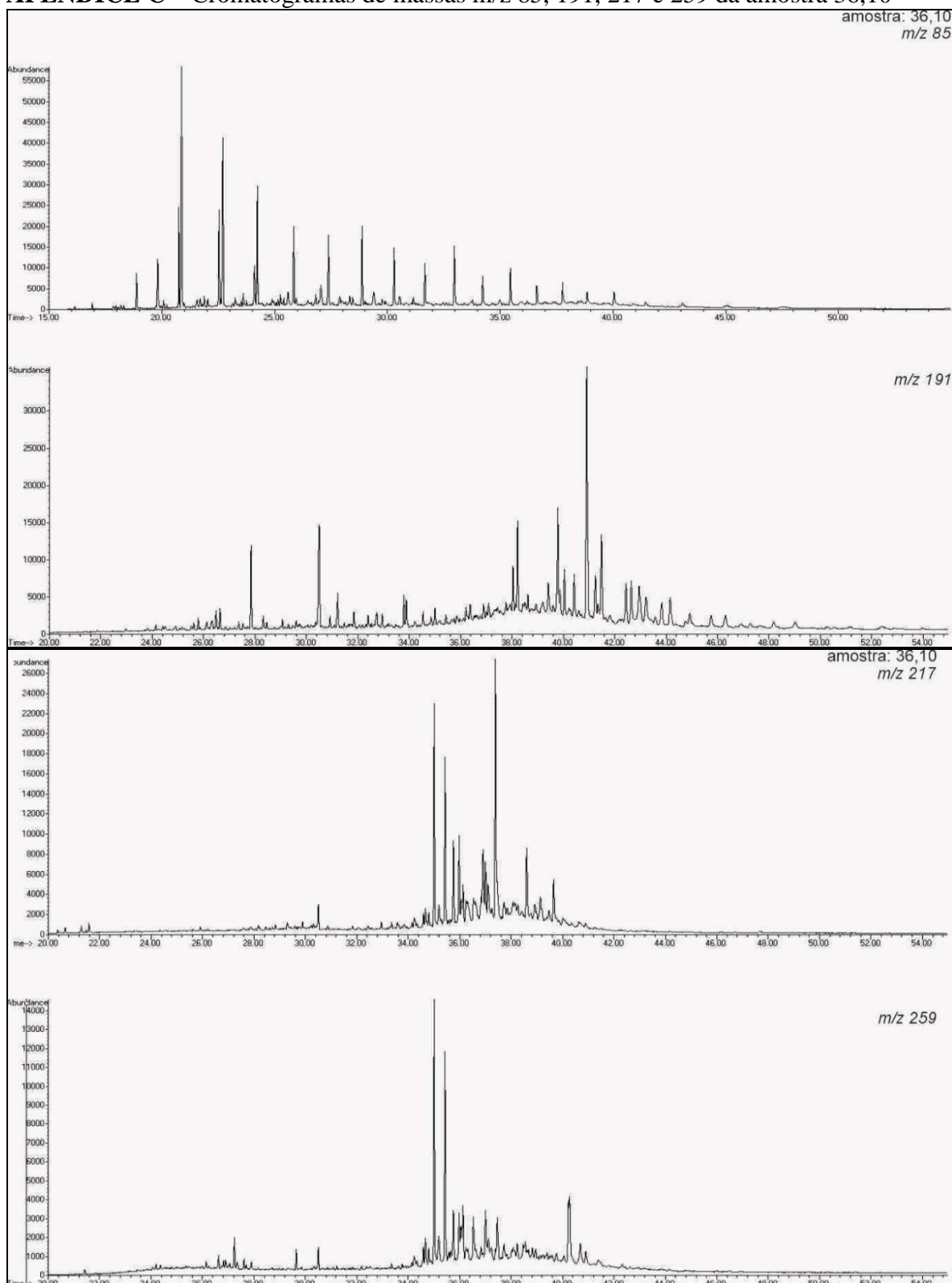
ZHANG, X.; ZHANG, G.; SHA, J. *Lacustrine sedimentary record of early Aptian carbon cycle perturbation in western Liaoning, China*. *Cretaceous Research*, v. 62, p. 122–129, Jul. 2016.

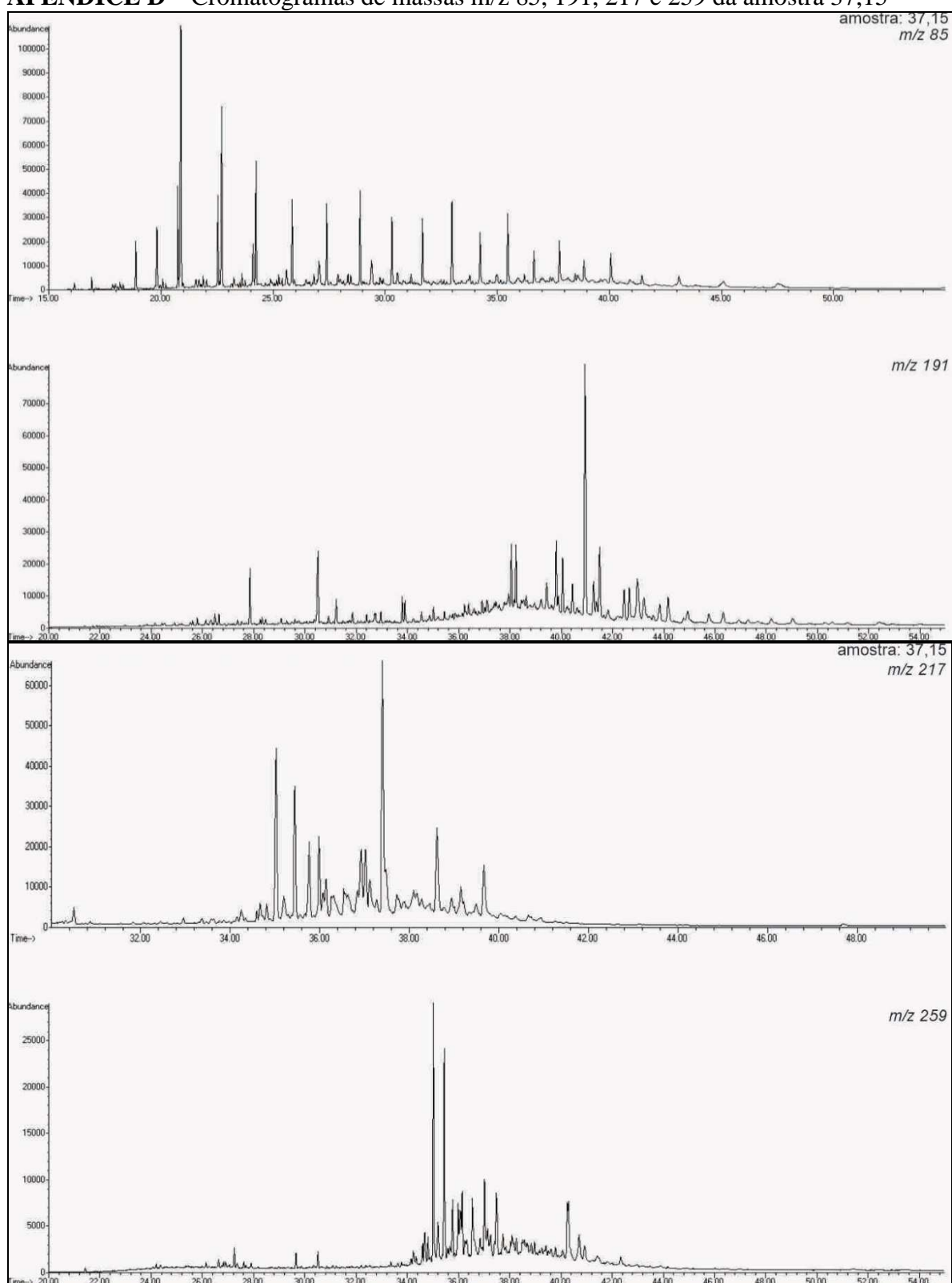
ZHAO, N. et al. *Depositional palaeoenvironment and models of the Eocene lacustrine source rocks in the northern South China Sea*. *Marine and Petroleum Geology*, v. 128, n. March, 2021.

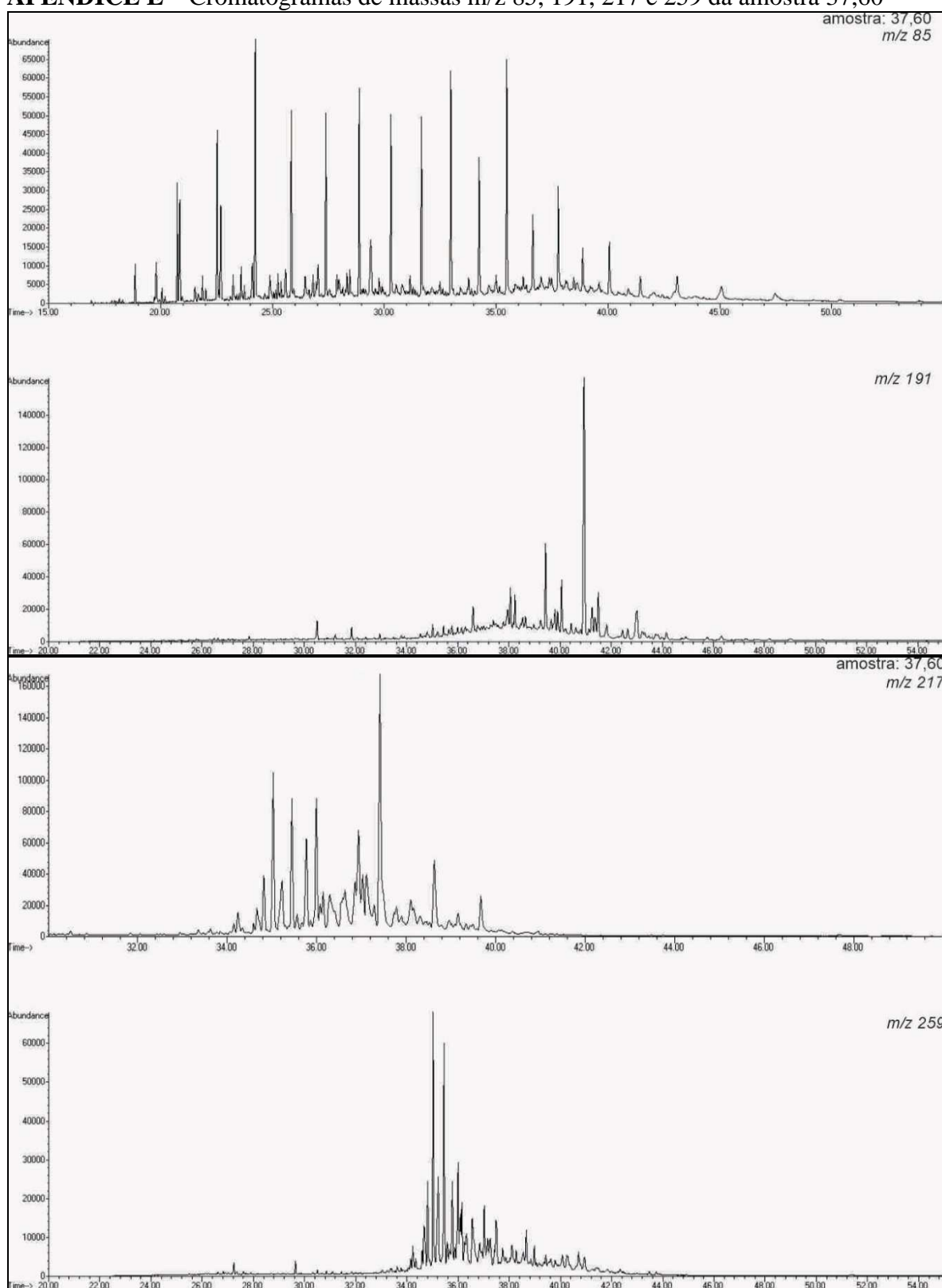
Z

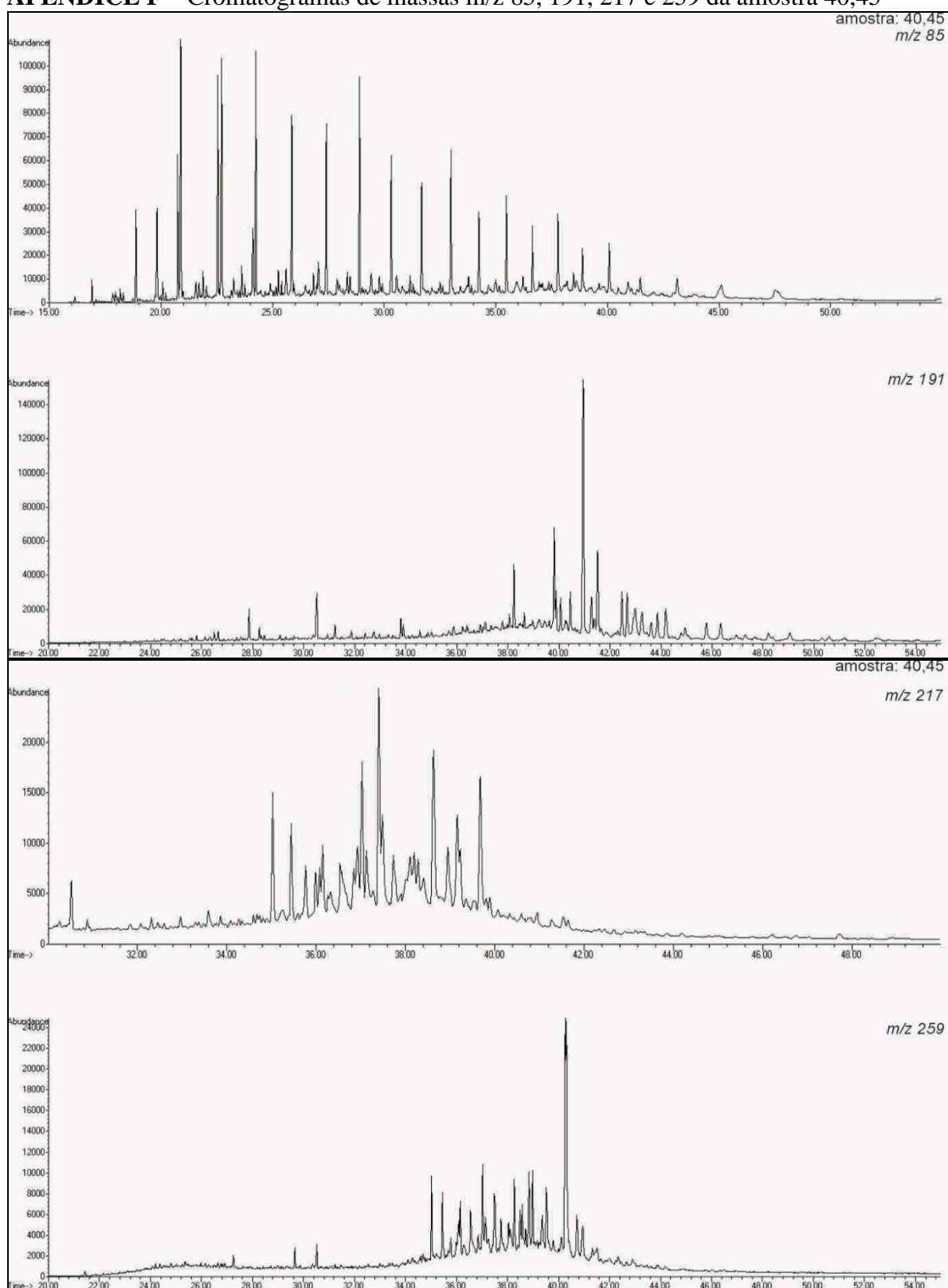
APÊNDICE A– Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 35,15

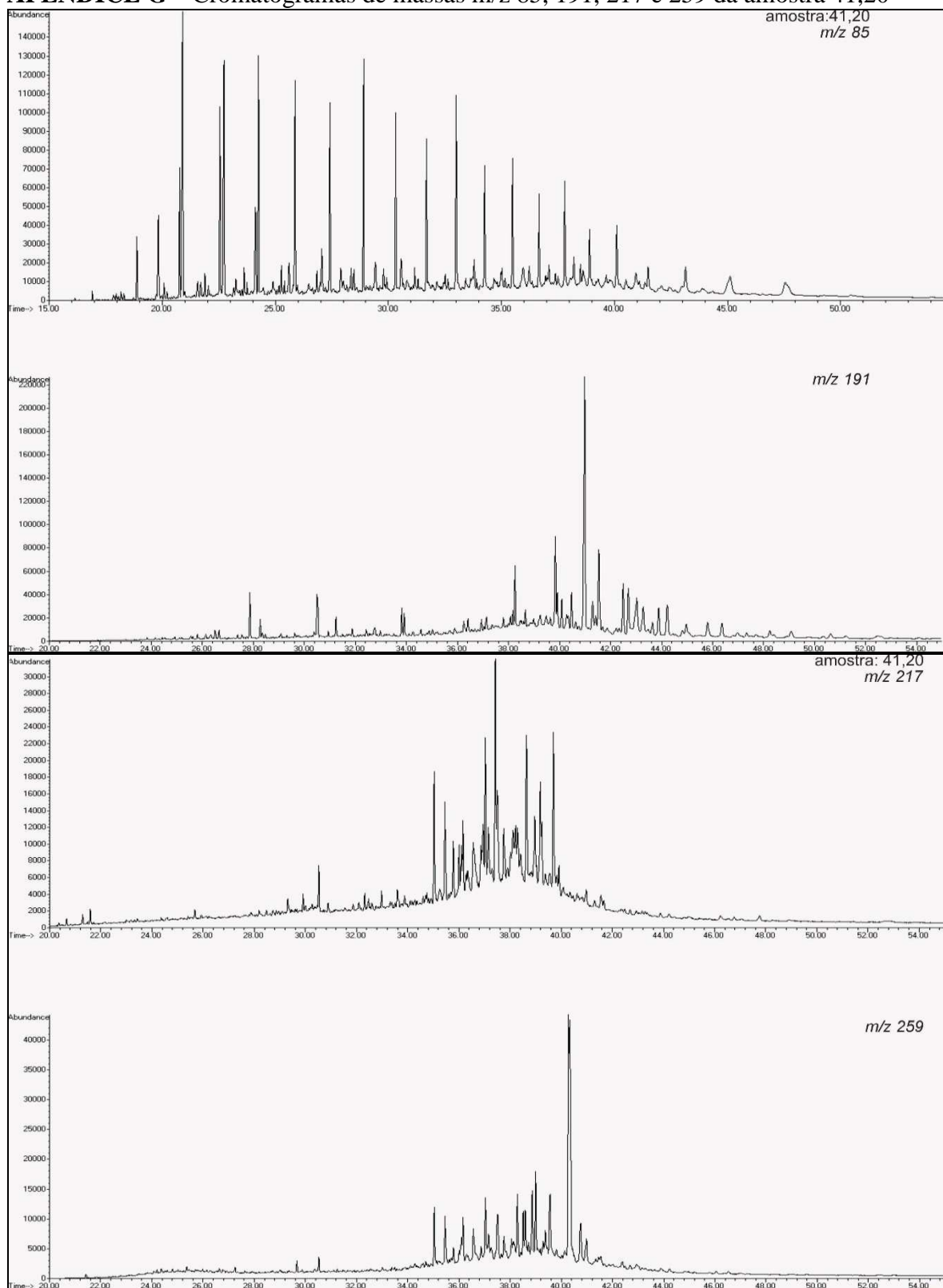
APÊNDICE B – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 35,65

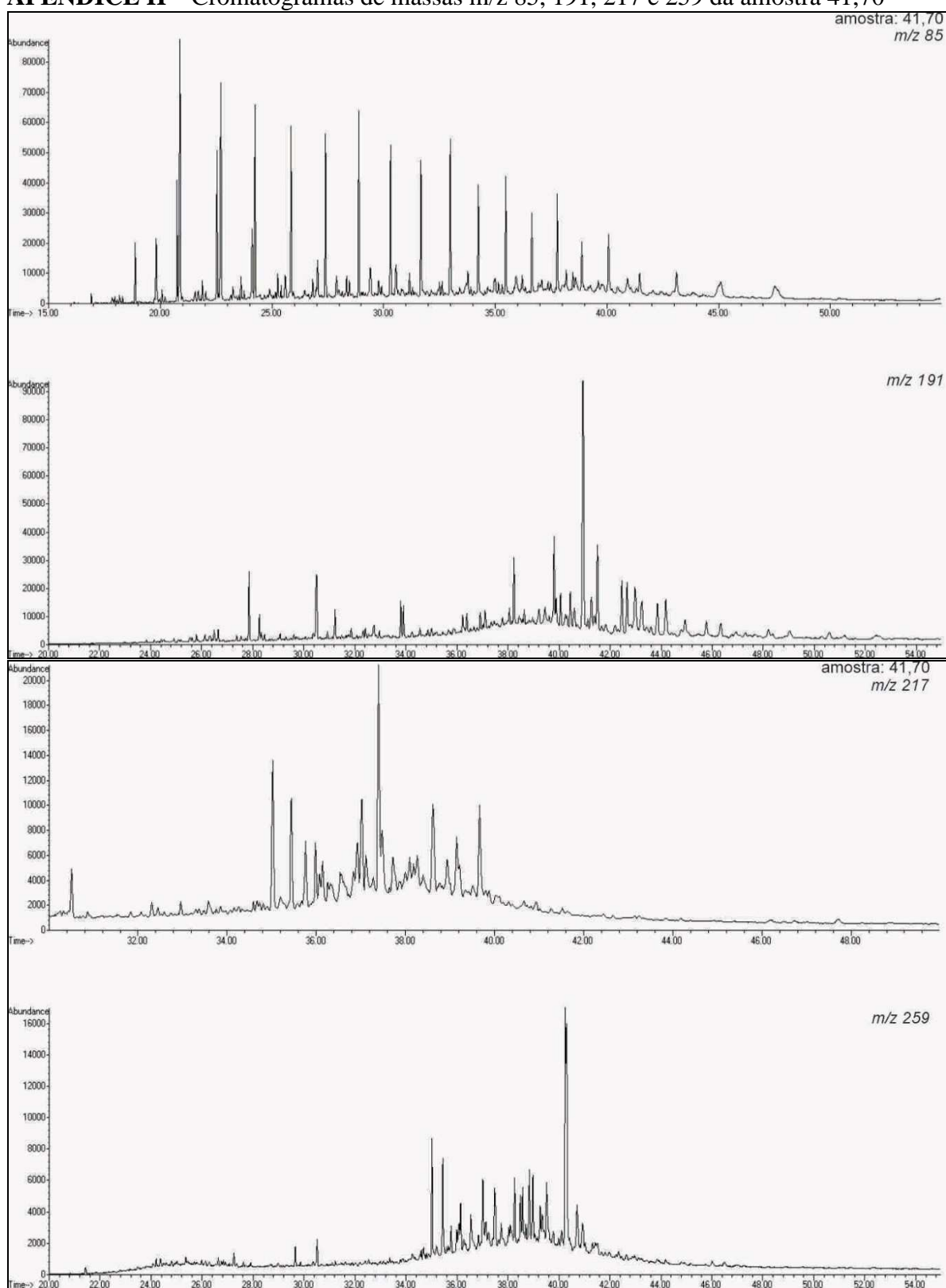
APÊNDICE C – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 36,10

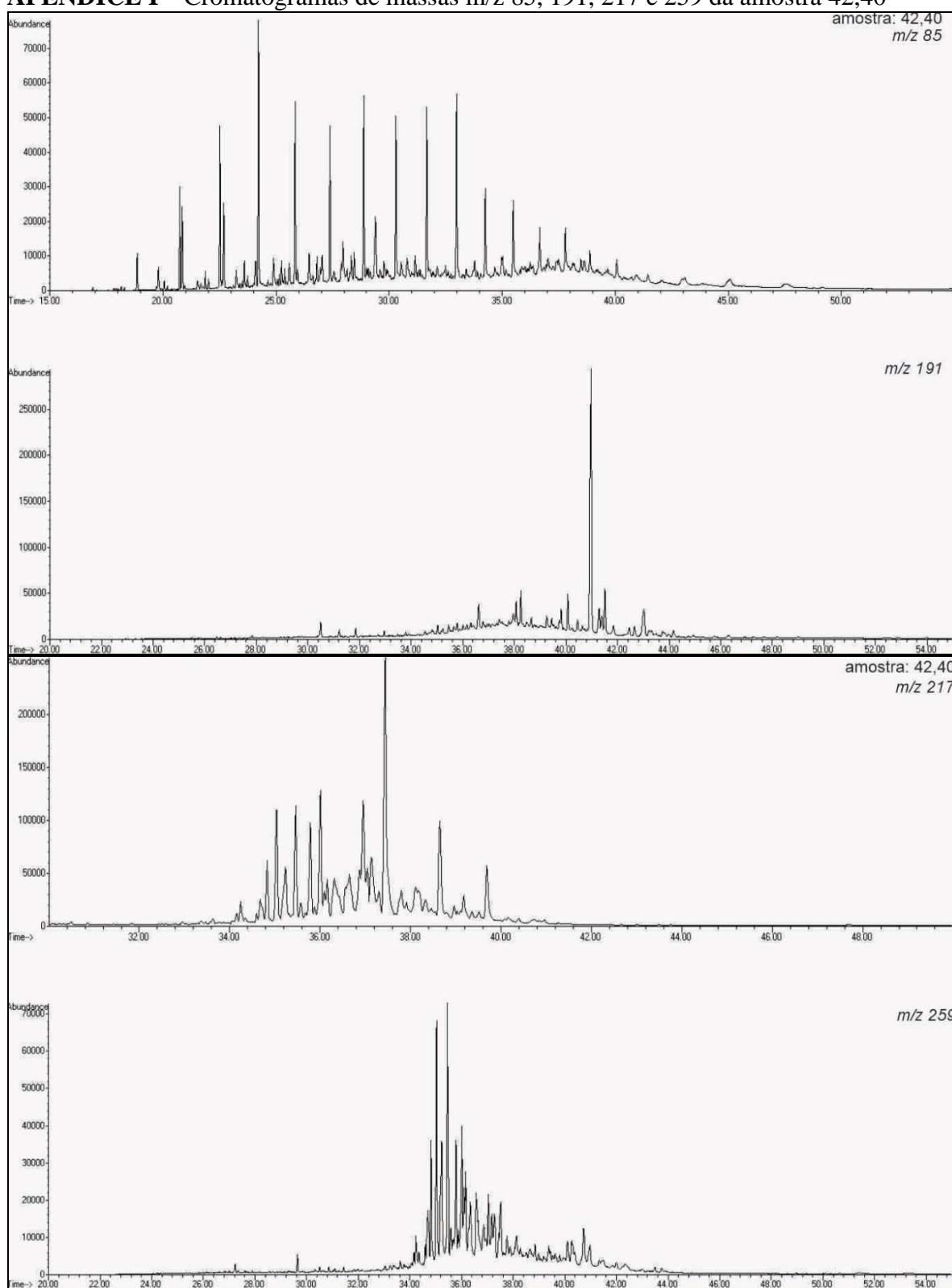
APÊNDICE D – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 37,15

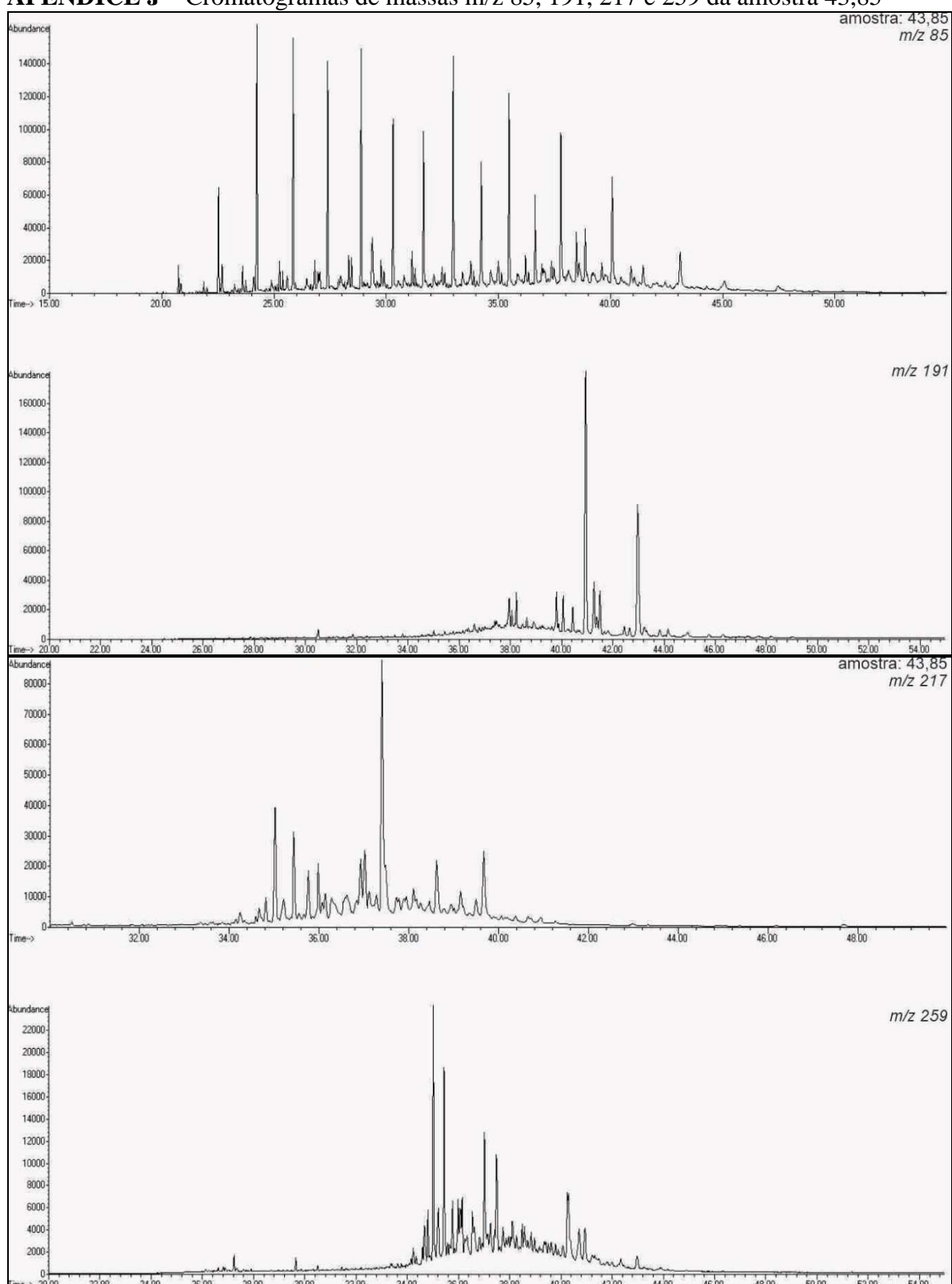
APÊNDICE E – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 37,60

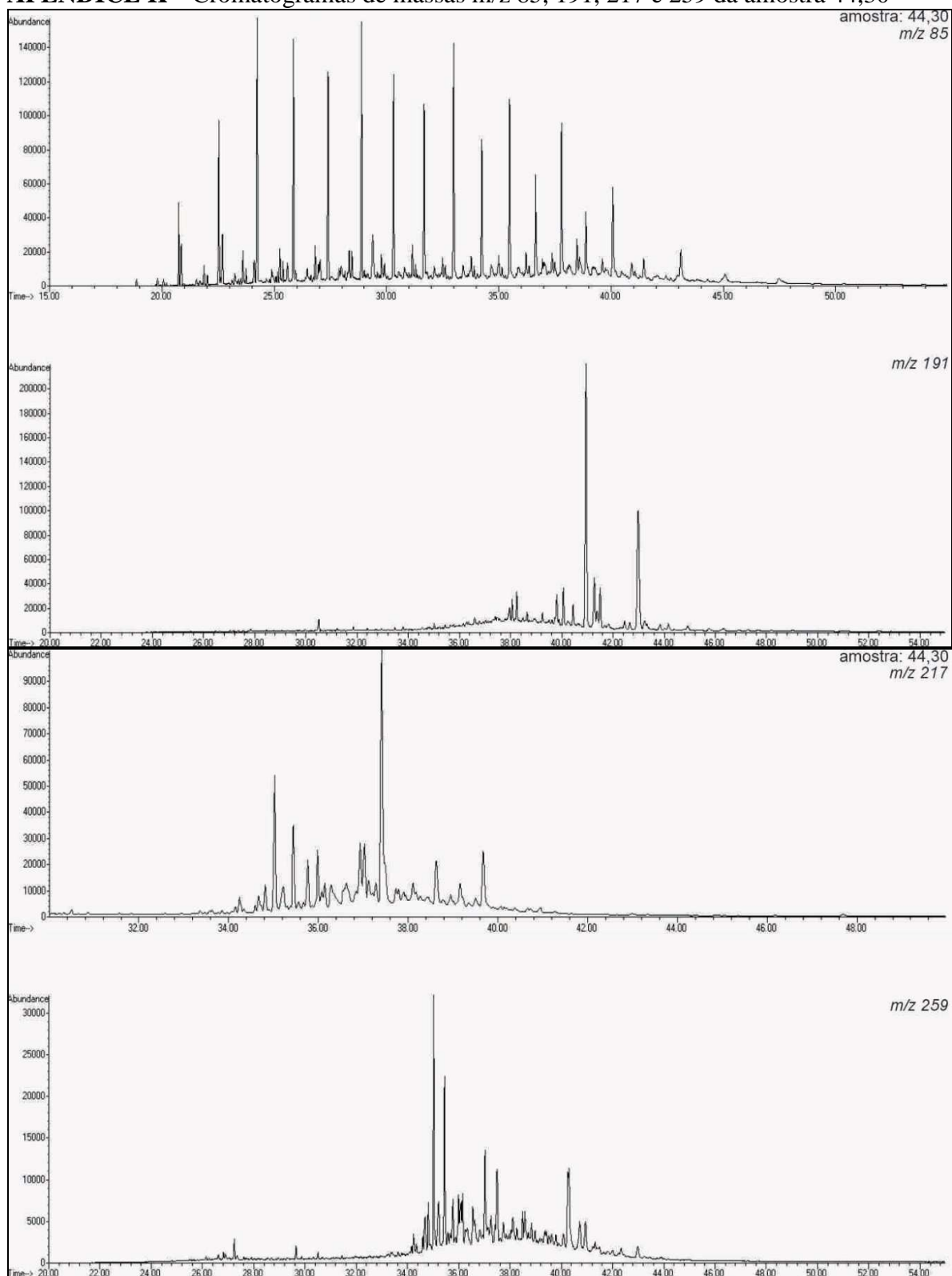
APÊNDICE F – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 40,45

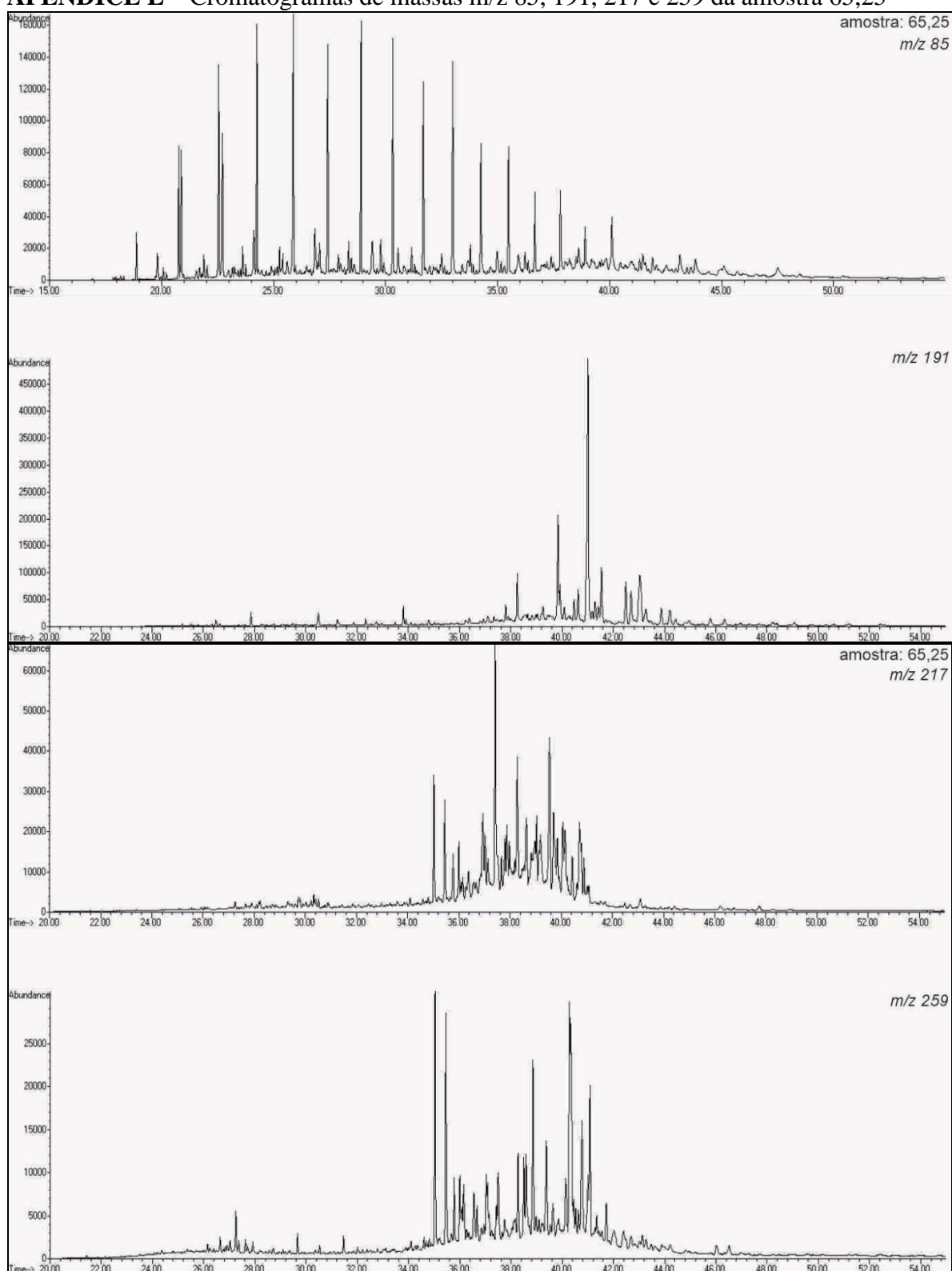
APÊNDICE G – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 41,20

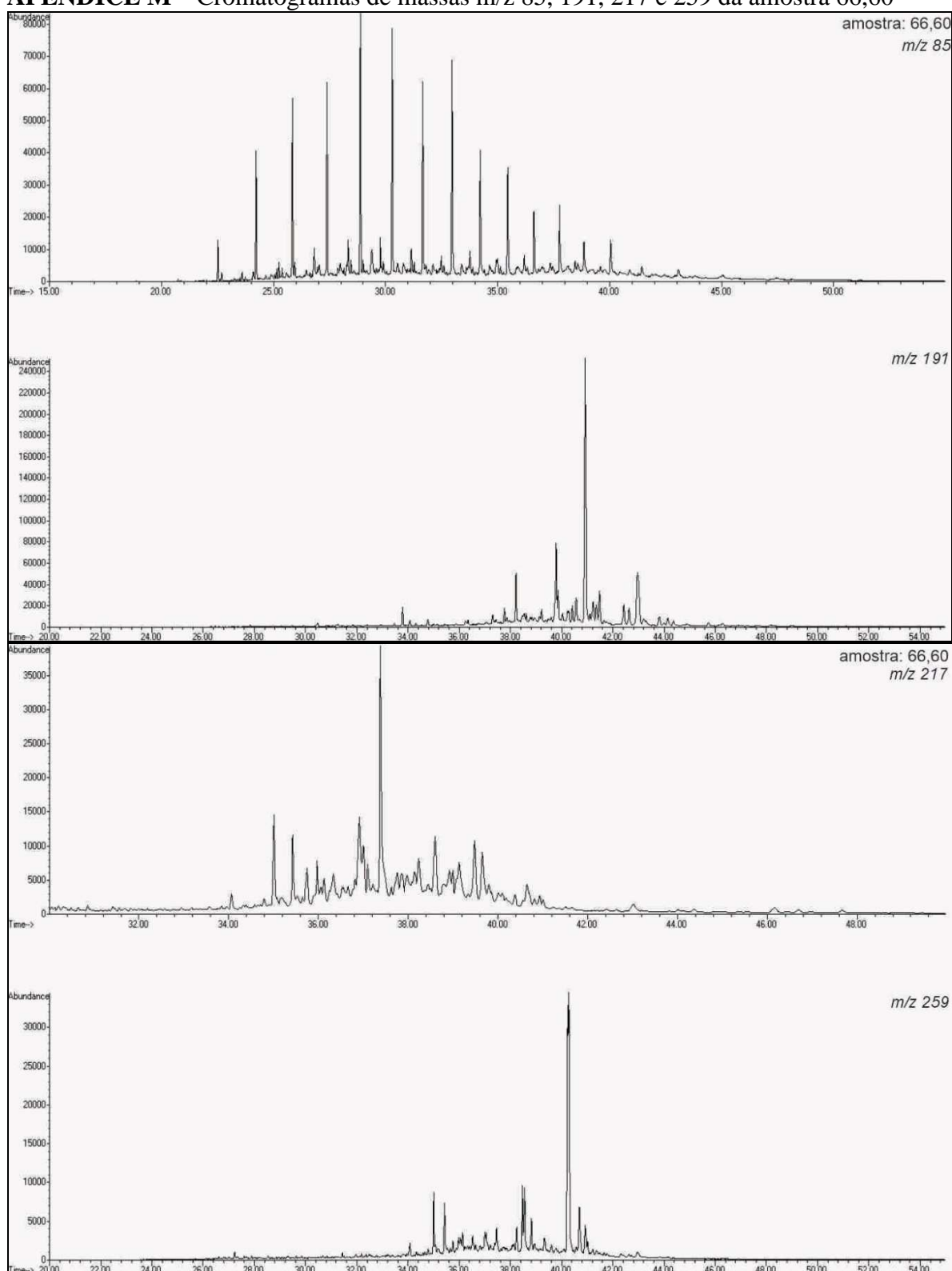
APÊNDICE H – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 41,70

APÊNDICE I – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 42,40

APÊNDICE J – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 43,85

APÊNDICE K – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 44,30

APÊNDICE L – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 65,25

APÊNDICE M – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 66,60

APÊNDICE N – Cromatogramas de massas m/z 85, 191, 217 e 259 da amostra 66,90