c) ASF-C - intercalação entre siltito-arenito fino e siltito-folhelho, observando-se ciclos de maior espessamento e granocrescência ascendente, em que os corpos arenosos exibem geometria tabular a lobular, e pequenas ondulações (*ripples*) cavalgantes internamente aos estratos.

A ASF-A, correspondente aos diamictitos (conglomerados?) com matriz fina, tem origem glacial amplamente aceita na literatura. Constatou-se a presença de grãos de diversos tamanhos, formas e litologia. Entre os maiores, seixos e blocos facetados são encontrados em meio a grãos com certo grau de arredondamento e esfericidade, apresentando, todos, diversas formas: pentagonais, hemi-esferoidais, multi-facetados, entre as mais recorrentes. Observa-se que o grau de esfericidade e arredondamente tem ligação com a litologia dos grãos, refletindo a resistência física/química da rocha ao intemperismo, possivelmente um fator controlador significativo da geometria dos grãos submetidos aos processos de transporte. As dimensões dos grãos variam até cerca de 60 mm, verificando-se muito raramente seixos com ranhuras (Figura 39).

De acordo com a observação em campo, sugere-se um empilhamento estratigráfico iniciando-se pela ASF-B (Figura 40), seguida pela ASF-C (Figura 41). A relação desse empilhamento com a ASF-A não foi diretamente observada, tendo sido identificado em um único afloramento um provável contato com a ASF-B.

A ASF-B tem características compatíveis com condições de plataforma interna (*sho-reface*) superior, e a ASF-C representa condições de plataforma interna (*shoreface*) inferior a *offshore* (zona abaixo do limite de ação de ondas de tempestade). Processos gravitacionais do tipo fluxo granular, fluxo de detritos ou de lama e fluxo turbulento são considerados responsáveis pelos depósitos da ASF-A.

As características descritas indicam que a deposição inicial da Formação Bebedouro se deu numa calha deposicional estrutural (num rifte) de direção NE-SW. Os flancos a leste, elevados em consequência da tectônica distensiva, seriam responsáveis pelo fornecimento dos sedimentos para a bacia de deposição. Os depósitos podem representar o retrabalhamento de sedimentos de origem glacial de altitude que atingem o ambiente marinho em decorrência de processos gravitacionais ao longo da borda de rifte/calha deposicional. O caráter imaturo textural dos sedimentos, inclusive, pode ser uma consequência desses depósitos subaquáticos de degelo de coberturas glaciais de altitude geradas em consequência do rifteamento.



Figura 39 - Associação de fácies ASF-A da Formação Bebedouro

Legenda: Fotografias da associação de fácies ASF-A da Formação Bebedouro. Observar variedade litológica, granulométrica bem como da forma dos grãos. Fonte: A autora, 2018.



Figura 40 - Associação de fácies da Formação Bebedouro ASF-B

Legenda: Fotografia de afloramento representando a associação de fácies B (ASF-B) da Formação Bebedouro. Fonte: A autora, 2018.

Figura 41 - Associação de fácies da Formação Bebedouro ASF-C



Legenda: Fotografias de afloramento representando a associação de fácies C (ASF-C) da Formação Bebedouro. Fonte: A autora, 2018.

## 8.1.2 Formação Salitre

Pôde-se mapear cinco associações de fácies para a Formação Salitre que representam um ciclo completo de raseamento para o topo, com fácies características desde inframaré a supramaré - ASF-I a ASF-V (a Figura 42 exibe fotografias de cada fácies), a saber:

- a) ASF-I Representada por interlaminações de laminitos variando de calcissiltitos a argilitos com raras ondulações depositados em condições de inframaré;
- b) ASF-II Calcissiltitos laminados (origem abiótica?) intercalados com laminitos microbianos depositados em condições de transição entre inframaré e intermaré. Ocorrem, em algumas situações, depósitos com características condizentes com paleossolos, o que indica rápidas variações do nível de base, inclusive com exposições;
- c) ASF-III Laminitos microbianos, exibindo algumas feições de *tepee* as quais indicam variação das condições ambientais de deposição de intermaré a supramaré. Representa o início do ciclo de raseamento do sistema deposicional;
- d) ASF-IV Marca o domínio das condições anteriores com estruturas orgânicas em amplo desenvolvimento, como os microbialitos dômicos e colunares, em condições de deposição entre intermaré e supramaré. Os microbialitos colunares não são tão desenvolvidos como os dômicos, e ocorrem incrustrados nas bordas das organoestruturas dômicas. Observam-se estruturas características de ações de corrente induzidas por onda e por corrente de maré. Essas marcas de correntes

evidenciam a circulação entre as feições dômicas, por vezes recobrindo-as. As correntes migram em geral para SE e NW, estando as cristas das ripples por ondas alinhadas com a direção NW-SE. Esses dados sugerem a existência de uma possível paleolinha de costa N/NE, marcada por embaiamentos, permitindo a circulação de correntes litorâneas;

 e) ASF-V - calcarenitos e calcissiltitos com estratificação cruzada por onda e laminação plano-paralela. Essa associação de fácies reflete o afogamento do sistema e o retorno às condições de inframaré, às quais estão relacionados os trombolitos.

A deposição da Formação Salitre possivelmente se deu em contexto de rampa carbonática desenvolvida num rifte inicial de direção NE-SW. Propõe-se uma sucessão de fácies esquemática para a Formação Salitre na seção estudada que é mostrada na Figura 43.

### 8.2 Análise e interpretação quimioestratigráfica

Os dados isotópicos das sucessões carbonáticas da Formação Salitre obtidos para os dois testemunhos de sondagem mostram dois resultados bem distintos. No furo mais raso, com 112 m de profundidade (1-MC-1-BA), o  $\delta^{13}$ C tende a ficar mais pesado, enquanto a sondagem 1-MC-2-BA tem comportamento oposto para o topo. Os dados isotópicos do oxigênio mostram enriquecimento ascendente progressivo em <sup>18</sup>O em ambos os poços.

#### 8.2.1 Poço 1-MC-1-BA

O poço 1-MC-1-BA apresentou valores crescentes ascendentes de  $\delta^{13}$ C, *grosso modo* variando de -6 a -0,4 ‰ entre a profundidade de 99,5 m e 1,1 m, respectivamente. Ao longo dessa espessura de 99,5 m, identificam-se três intervalos que se destacam da tendência: entre 50,7 e 48,3 m, onde o sinal isotópico do C varia de -8,1 ‰ a 2,2 ‰ ; na profundidade de 30,4 m, quando o  $\delta^{13}$ C se desloca para 2,2 ‰; e entre 19,8 e 18,7 m de profundidade, em que a variação do sinal isotópico do carbono é de 1,8 a 3,8 ‰. A tendência de crescimento do  $\delta^{13}$ C dos carbonatos para o topo aproxima-se do perfil isotópico da água do mar (nos últimos 10 m).

A concentração de estrôncio também tem tendência de crescimento ascendente. O aumento do Sr se correlaciona, ao longo da profundidade, com a curva da razão calcita/dolomita (obtida por DRX) e também com a curva do bário, **apenas** em alguns intervalos, na parte mais rasa do poço, a partir de 49,85 m de profundidade para o topo. Ressalta-se que não existe correlação linear entre os dois elementos (Ba e Sr) nesse poço, e que, portanto, a correlação



Figura 42 - Associação de fácies da Formação Salitre

Legenda: Associação de fácies da Formação Salitre na área de estudo. (A) ASF-I; (B) ASF-II; (C) ASF-III; (D) ASF-IV; (E-F) ASF-V. Fonte: A autora, 2018.



Figura 43 - Sucessão faciológica esquemática da Formação Salitre

Legenda: Sucessão faciológica esquemática da Formação Salitre para a seção de estudo. Fonte: Pereira, E., 2014, não publicado.

referida aqui ocorre quando se introduz fatores explicativos, no caso, a variável profundidade. Considerando-se a componente "profundidade" então nota-se que as duas variáveis, Ba e Sr, possuem uma correlação, principalmente nos 50 m mais rasos (menor que 50 m de profundidade), conforme mostra a Figura 44).

Cabe lembrar que o bário também pode ser de origem detrítica, presente em cristais de plagioclásio, assim como outros elementos traços que podem também estar enriquecidos via fonte siliciclástica (TRIBOVILLARD *et al.*, 2006).

#### 8.2.1.1 Sinal isotópico do carbono e oxigênio

O sinal isotópico do carbono tem um comportamento diferente abaixo da profundidade de 99,5 m, intervalo em que se verificam três grandes oscilações negativas da curva do  $\delta^{13}$ C, sendo que -15,5 ‰ é o valor mais leve, na profundidade de 108,80 m, quase na transição entre as fácies diamictito (Formação Bebedouro) e os carbonatos que os recobrem, na profundidade aproximada de 108,5 m, de acordo com a descrição dos testemunhos (Figura 45). Na profundidade de 108,4 m, portanto, 40 cm acima do desvio negativo máximo da curva do  $\delta^{13}$ C, ocorre um desvio positivo do sinal isotópico, já em fácies carbonato descrita macroscopicamente como laminado com aspecto mais endurecido (mais maciço), aparentemente recristalizado, apresentando, eventualmente, brechamento intraformacional. Foram observadas concreções carbonáticas e fraturas preenchidas nas porções mais finas. A assinatura mais leve, portanto, do  $\delta^{13}$ C, se dá na fácies diamictito, e essas variações isotópicas parecem, assim, refletir mudanças faciológicas (Figura 45), apesar da correlação de Pearson entre as razões isotópicas do carbono e oxigênio para esse poço, calculada em 0,84 sugerir que esses valores podem não ser primários. Sabe-se que o empobrecimento no  $\delta^{18}$ O é um padrão comum em carbonatos que sofreram soterramento diagenético e consequente aumento de temperatura, devido ao fracionamento isotópico ocorrente nos fluidos diagenéticos. Porém, uma assinatura negativa para a razão isotópica do oxigênio pode ser também devida a condições anóxicas de deposição.

A assinatura isotópica do oxigênio varia nesse poço, em geral, entre -11 a -6 % (de baixo para cima), e as anomalias, sejam elas mais leves ou mais pesadas, acompanham o comportamento da curva do  $\delta^{13}$ C. Ambas variáveis possuem distribuição linear quando cotejadas com a profundidade, com aumento ascendente dos valores (Figura 46).

Uma das razões para o empobrecimento isotópico do carbono nos carbonatos é a liberação de CO<sub>2</sub> com valores entre -30 e -25 % nos poros, como resultado do metabolismo de bactérias redutoras de sulfato, em ambiente anóxico. O consórcio microbiano de procariotas (archaeas e bactérias redutoras de sulfato) é frequentemente sugerido em ambientes em que há oxidação anaeróbica de metano de origem orgânica, o qual se caracteriza por apresentar a menor média de  $\delta^{13}$ C (-60 %, segundo Jiang, Kennedy e Christie-Blick (2003)). Porém, as



Figura 44 - Razão calcita/dolomita e a concentração de Sr e Ba no poço MC-1

Legenda: (A) Concentração de Sr ao longo da profundidade acompanha a distribuição da razão C/D (obtida por DRX) a partir de 50 m de profundidade para o topo. A curva do Ba exibe ciclos de crescimento e declínio (seta). Duas anomalias positivas do Ba (destacadas em rosa) ocorrem aproximadamente 1m acima do desvio bem positivo das razões isotópicas do carbono e do oxigênio. Concentrações dos elementos em ppb. C = calcita e D = dolomita.



Figura 45 - Razões isotópicas do carbono e oxigênio no poço 1-MC-1-BA e o reflexo na mudança de fácies sedimentológica

Legenda: (A) Curvas isotópicas do carbono e do oxigênio; (B) Classificação e a descrição das fácies sedimentológicas e das estruturas encontradas relacionadas com os maiores desvios isotópicos, nos intervalos em amarelo. Os números 1, 2 e 3 (em laranja) significam as estruturas e feições, a descrição e a classificação das fácies sedimentológicas, respectivamente. O gráfico do  $\delta^{13}$ C tem os pontos mais profundos (correspondentes ao intervalo dos diamictitos) destacados em vermelho.



Figura 46 - Distribuição espacial das variáveis  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{18}$ O do poço 1-MC-1-BA

Legenda: As variáveis  $\delta^{13}$ C (A) e  $\delta^{18}$ O (B), calculadas para o poço 1-MC-1-BA, apresentam uma distribuição linear inversa ao longo da profundidade. Fonte: A autora, 2018. bactérias redutoras de sulfato podem também empregar apenas a matéria orgânica detrítica (e não, o metano) para o seu metabolismo, sendo ambos processos caracterizados por um aumento da alcalinidade e precipitação de carbonatos pobres em <sup>13</sup>C. Acredita-se que o incremento de alcalinidade em consequência do metabolismos dessas bactérias anaeróbicas é tão importante que pode mesmo reprimir o potencial dos sulfatos em limitar a precipitação de carbonatos.

O processo de metanogênese, por sua vez, além do característico metano com carbono isotópico empobrecido em <sup>13</sup>C, produz, em contrapartida, CO<sub>2</sub> com carbono isotopicamente pesado (em torno de +60 ‰), segundo Sivan, Schrag e Murray (2007), citando outros pesquisadores. O processo de oxirredução do metano é responsável pelo aumento da alcalinidade e de sulfetos e, por conseguinte, da precipitação de carbonatos. A decomposição inorgânica de matéria orgânica (abiótica), entretanto, também possui o mesmo efeito da metanogênese de empobrecer o CO2 em <sup>13</sup>C (HILL, 1998). Entretanto, processos diagenéticos que vão proporcionar a mistura de carbonatos com diferentes assinaturas isotópicas (aqueles precipitados diretamente da água do mar e os precipitados devido à oxidação do metano e redução do sulfato) podem mascarar os valores extremos negativos da metanogênese. Exaurido o ambiente em sulfato, que é considerado um inibidor para a precipitação de carbonatos, dolomitas poderiam se precipitar abioticamente, segundo modelo de Birgel et al. (2015). Entretanto, Sánchez-Román, McKenzie e Wagener (2009) mostraram experimentalmente que dolomitas podem se precipitar, se em baixas temperaturas, mesmo na presença de sulfatos. Ressalta-se a importância do consórcio entre as bactérias redutoras de sulfato e as metanogênicas, uma vez que a concentração de metano só ultrapassa a zona limítrofe (levando à exalação de metano na interface sedimento-água) entre a metanogênese e a redução anaeróbica de sulfatos quando o sulfato é esgotado (SIVAN; SCHRAG; MURRAY, 2007). Esse seria um modelo alternativo ao que considera os diamictitos sotopostos a sequências carbonáticas como de origem glacial, no contexto da Terra congelada. O modelo de dissociação de hidratos de gás por aumento de temperatura e a posterior emanação de metano no oceano é defendido por Dickens (1998) apud Hill (1998) no que concerne os desvios negativos do  $\delta^{13}$ C antes do Triássico.

Salienta-se que já é esperado, em geral, que os carbonatos neoproterozoicos tenham sofrido alteração diagenética, a não ser que eles reúnam algumas características texturais que permitam inferir que houve boa preservação da assinatura isotópica do ambiente deposicional: presença de ooides, cimento marinho e micrita, conforme Hill (1998), citando vários autores.

O comportamento em geral da curva do bário ao longo da profundidade exibe alternância de ciclos de crescimento e declínio que em alguns pontos coincide com o gráfico da proporção entre calcita e dolomita, conforme se vê na Figura 44. Verificam-se duas anomalias de bário nesse poço nas profundidades de 17,3 e 48,3 m, acerca de 1 m acima de um desvio positivo das razões isotópicas do carbono e do oxigênio. No pico máximo dessas anomalias de bário, a assinatura isotópica do carbono e oxigênio declina novamente. Nesse intervalo anômalo de bário, portanto, observa-se uma correlação inversa com as razões isotópicas de carbono e oxigênio. Entre os pontos 50,7 e 49,8 m, o  $\delta^{13}$ C passa de 2,2 para -3,7 ‰, enquanto o  $\delta^{18}$ O diminui de 2 para -9,3 ‰. Entre os pontos 19,8 e 17,3 m, o  $\delta^{13}$ C diminui de 3,8 para -2,2 ‰, e o  $\delta^{18}$ O declina de 1,7 para -6,9 ‰. Cui *et al.* (2017) discutem a hipótese de que o empobrecimento em <sup>13</sup>C e <sup>18</sup>O no desvio negativo "Shuram", incluindo a covariação sulfato-metano (SMTZ na sigla em ingês, que significa *sulfate-methane transition zone*), onde se registram frentes de bário.

Essas frentes de bário ocorrem nos interstícios dos sedimentos, abaixo da interface sedimento-água, pobres em sulfato na zona de metanogênese.<sup>13</sup>

A combinação de oxidação do metano e da matéria orgânica com a redução de sulfatos por bactérias anaeróbias leva ao consumo do sulfato, situação em que a barita se dissolve e é mobilizada pelo fluido rico em metano que, ao infiltrar-se no assoalho marinho, leva a barita a se depositar. Os dois últimos tipos de mineralização ocorrem associados (TORRES *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2015).. Essa zona com concentração anômala de bário também tem um enriquecimento em vanádio, porém apenas na anomalia em maior profundidade, o que sugere um paleoambiente deposicional anóxico. Nesse ponto há também maior porcentagem de COT, o que não se verifica na profundidade de 17,5 m, conforme mostra a Figura 47. No intervalo mais raso, a oxidação aeróbica posterior da matéria orgânica pode ter sido mais intensa, não a preservando.

A presença de uma frente de bário pode significar uma paleozona de transição entre metanogênese e redução de sulfato (SMTZ). Contudo, salienta-se que o modelo de uma frente de bário foi proposto para o Fanerozoico, segundo Zhou *et al.* (2015), em que a origem do bário

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Citam-se quatro origens para a barita nos oceanos modernos: **barita biogênica** (ou pelágica), que é uma mineralização caracterizada por partículas pequenas, pouco cristalinas, na coluna d'água onde há matéria orgânica em decomposição; **barita hidrotermal**, resultante da precipitação direta a partir de fluidos hidrotermais com temperatura baixa a média em descargas no assoalho marinho, juntamente com anidrita e sulfetos polimetálicos; **barita diagenética**, que é formada dentro dos sedimentos a partir da percolação de fluidos ricos em bário em água interticial sulfatada; **barita de emanações frias** (ou de metano), encontrada ao longo das margens continentais, que é resultante da deposição na interface sedimento-água, a partir da migração de fluidos frios (metano) ricos em barita biogênica originados da degradação anaeróbia da matéria orgânica em ambiente de soterramento raso.



Figura 47 - Poço 1-MC-1-BA - concentração de elementos traços e COT

Legenda: A anomalia de bário em 48,3 m de profundidade é acompanhada de aumento do vanádio e diminuição do COT, sendo que os dois primeiros decrescem e o COT aumenta bruscamente e volta também bruscamente a diminuir sua concentração. Observa-se que as curvas de Ba e V têm as mesmas tendências de crescimento e declínio, sendo a concentração de V mais elevada 0,9 m abaixo de 17,3 m, profundidade, onde registra-se um pico de Ba e Zn. Mo, V e Ni coincidem na profundidade de 15,9 m com a concentração de Ba.

está associada a oceanos com grande produtividade de mesozooplâncton (dimensões entre 0,2 e 20 mm) e maior concentração de sulfato, no limite entre o Neoproterozoico e o Cambriano (> 2mM em zonas de sulfato-redução com espessura entre 1 e 30 m). Essa concentração é pequena se comparada aos 28 mM dos oceanos atuais, mas é ainda muito superior à estimativa de < 1mM para o Proterozoico, período de tempo em que, segundo Zhou *et al.* (2015), a frente de barita seria inexpressiva dada a baixa concentração de sulfato nos oceanos e a menor produtividade, considerando-se a predominância de picoplâncton (organismos com dimensões < 2  $\mu$ m, como as bactérias) nos oceanos. Os oceanos proterozoicos mais sulfatados teriam evitado um pouco mais a dissolução de barita. No Proterozoico, os depósitos de barita são interpretados comumente como ligados à exalações hidrotermais.

A barita dos escapes frios (metano) modernos está frequentemente associada a falhas, mas pode ocorrer também, secundariamente, associada a silicatos detríticos (TORRES *et al.*, 2003). A barita então pode representar a remobilização do bário na zona metanogênica (pobre em sulfatos), o transporte ascendente e a sua deposição na zona rica em sulfatos. Em geral depósitos de bário estão associados a zinco. Na Formação Salitre, os gráficos de Ba e Zn também mostram essa tendência, porém o zinco está mais concentrado junto ao bário somente na profundidade mais rasa, isto é, na parte superior do testemunho (Figura 47). O estrôncio tem um comportamento similar ao da concentração de bário e pode também ser resultante de fontes hidrotermais (incluindo-se os fluxos frios), conforme Tribovillard *et al.* (2006).

O enriquecimento de molibdênio em fácies marinhas ricas em matéria orgânica, depositadas em ambiente anóxico, assim como o de outros elementos traços (U, V, Cr, Cu, Ni, Cd, Co, Cr e Zn), é um indicador de aumento das condições redox (TRIBOVILLARD *et al.*, 1994; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006), pois esses metais são menos solúveis em condições redutoras, caso em que são retirados da água do mar e concentrados em sedimentos anóxicos. Porém, Ni, Cu, Co e Zn se ligam diretamente à matéria orgânica, enquanto V, U, Mo e Cr precisam ser reduzidos para se aderirem à matéria orgânica, sendo portanto sua imobilidade dependente de reações de oxi-redução (TRIBOVILLARD *et al.*, 1994). Sob condições de anoxia, de acordo com (TRIBOVILLARD *et al.*, 2006), principalmente durante o processo de redução bacteriana de sulfato, o níquel, o cobre e o zinco são reduzidos e incorporados em pirita, como solução sólida (zinco e cobre também podem formar seus próprios sulfetos).

Esses dados falam da abundância original de matéria orgânica, mesmo que ela tenha sido metabolizada posteriormente, e das condições redutoras que levaram a concentrar esses elementos. Ou seja, a maior concentração de Ni e Cu reflete um relativo alto fluxo original de matéria orgânica. A curva do vanádio indica que houve flutuações das condições redox ao longo do tempo. O fluxo de matéria orgânica pode ter sido maior, conforme aponta a concentração de Cu e Ni no final do poço (entre 112 e 106 m), e foi decrescendo nas fácies diamictito e dolomito de capa, indicando degradação rápida da matéria orgânica, o que pode refletir o início da abertura do rifte. Nos intervalos em que o enriquecimento de Ni e Cu não é tão acentuado, a anoxia pode ter sido desencadeada por condições mais restritas de circulação. Observa-se que,

entre 80 m e 37,4 m de profundidade, os valores de COT são mais elevados, significando que ou o fluxo da matéria orgânica foi maior ou as condições de preservação foram melhores. Nesse último caso, então, um maior potencial redox pode ter se instalado na bacia.

Essa análise é feita com base no trabalho de Tribovillard *et al.* (2006) (sobre metais traços como marcadores de paleoprodutividade e potencial paleoredox), que enfatizam que nem sempre é possível distinguir com esses indicadores se a anoxia foi causada por degradação da matéria orgânica ou se ela já era uma condição existente na bacia antes da deposição. Dessa maneira, nas fácies em que os metais Ni, Cu, e Mo possuem maior concentração, o percentual em peso de COT é pequeno, mas ainda assim assim pode-se inferir que houve um maior fluxo de matéria orgânica.

O vanádio e o molibdênio são caracteristicamente concentrados em ambientes anóxicos, com fraca correlação entre esses elementos e a concentração de COT, como é o caso dos dois poços aqui analisados. Porém, de acordo com Algeo e Lyons (2006), em ambientes anóxicos com ácido sulfídrico (euxínicos), essa relação com o Mo não se verifica. A concentração de Mo é indicativa de bacias fechadas, com restrição de circulação das massas de água: a menor disponibilidade de Mo em águas mais estagnadas leva à menor concentração de Mo nos sedimentos. A permanência das condições euxínicas devido a uma maior restrição de circulação das águas pode por conseguinte diminuir a concentração de Mo. A razão Mo/COT, mostrada na Figura 48, conforme Algeo e Lyons (2006), permite investigar, por conseguinte, o grau de isolamento das massas de água (sem renovação e sem entrada de Mo). Assim, de acordo com esses pesquisadores, valores da razão Mo/TOC (x  $10^{-4}$ ) nos sedimentos < 15 corresponde a ambientes fortemente restritos com sulfetos e valores entre 15 e 35 representam ambientes moderadamente restritos. A Figura 48 indica que os sedimentos da Formação Salitre amostrados nesse poço devem ter se originado em condições de forte restrição de circulação em quase toda profundidade, alternando com ambiente moderadamente restrito para o topo (acima de 16 m de profundidade). A relação entre a razão Cu/Mo com o Cu valida a interpretação de que as condições euxínicas se instalaram mais devido à estagnação das massas de água do que por influxo de matéria orgânica, conforme também indica o gráfico COT x Mo na Figura 48.

### 8.2.2 Poço 1-MC-2-BA

O poço 1-MC-2-BA, totalmente perfurado nos carbonatos da Formação Salitre, apresenta um comportamento isotópico do carbono distinto do poço anterior (apesar de os valores também serem negativos), com tendência ao enriquecimento no isótopo mais leve para o topo (*grosso modo* entre 0 e -3 %). Esse perfil isotópico do carbono é coerente com a maior presença de construções microbianas ao menos no topo, isto é, nos primeiros 50 m do testemunho. (Figura 49). A linha tracejada azul separa a seção em duas unidades com base no comportamento



Figura 48 - Poço 1-MC-1-BA - Evidências geoquímicas de circulação restrita de águas



da curva de Sr e do  $\delta^{18}$ O indicado pela seta lilás: tendência decrescente para o topo na metade inferior de ambas variáveis sugere alteração meteórica tardia ou mistura de águas. Nas maiores profundidades, ocorrem também os maiores deslocamentos da curva: entre 157,3 e 167,3 m, o  $\delta^{13}$ C fica mais leve, passando de -0,1 a -3,6 ‰, se enriquecendo em <sup>13</sup>C (-0,2 ‰) dois metros acima. Entretanto, parece que nesse caso, diferente do que se viu no poço 1-MC-1-BA, os desvios isotópicos negativos não estão correlacionados a mudanças faciológicas, pois a partir da profundidade de 79 m predomina a fácies "F", caracterizada por interlaminações claras e escuras (laminito liso) com espessura entre 0,5 e 5 cm, com aspecto endurecido. Nas porções mais finas dessa fácies, há ocorrência de concreções carbonáticas e fraturas preenchidas. Nas porções mais claras, observam-se, eventualmente, estilolitos e níveis com brechamento intraformacional.

A partir da profundidade de 84,5 m, foram descritos ciclos, decimétricos a métricos, com até 3 m de espessura, de raseamento para o topo nessa fácies. Na base desses ciclos (na porção mais fina), há mais concreções e fraturas preenchidas. Por vezes, o topo dos ciclos também apresenta nódulos e concreções de calcita, além de níveis decimétricos com brechamento.

O brechamento é uma característica recorrente nesse poço, às vezes ocorrendo associado a falhas normais e fraturas preenchidas por calcita. Descrevem-se também, ciclos de cerca de 10 cm de espessura que se iniciam por brechas intraformacionais que gradam ascendentemente para laminito liso (fácies H), intervalos esses que apresentam veios de carbonato paralelos à laminação. Esses ciclos são encontrados entre 8 e 49 m de profundidade. Os veios carbonáticos centimétricos paralelos à laminação são feições que também frequentes nesse poço.

O  $\delta^{18}$ O apresenta uma tendência geral de enriquecimento ascendente no isótopo 18, tal qual no poço 1-MC-1-BA, com valores leves, em geral variando entre cerca de -9 e -4,7‰. Apenas no intervalo entre 115 e 155.3 m de profundidade a curva exibe uma ligeira tendência ascendente ao empobrecimento em <sup>18</sup>O. O estrôncio acompanha a tendência exibida pela curva isotópica do oxigênio (Figura 49). Abaixo da profundidade 155,3 m ocorrem dois grandes deslocamentos negativos da curva ( $\delta^{18}$ O em torno de -12,3 ‰), nas mesmas posições em que se registram anomalias para o  $\delta^{13}$ C (Figura 51), entretanto esses desvios não estão associados a mudança de fácies sedimentológica nem tampouco à presença de diamictitos e dolomitos de capa.

Observa-se a tendência do estrôncio em decrescer para o topo com o declínio da razão calcita/dolomita (feita por análise de DRX), que pode sugerir que a precipitação da calcita reflete a condição inicial, ao menos em parte, e que a dolomita (onde a razão é menor) pode ser diagenética, tal como descrito para o poço MC-1 (Figura 50).

Os valores bem negativos da curva do  $\delta^{18}$ O sugerem também para toda sucessão carbonática provável alteração diagenética nos dois poços e/ou possivelmente composição diferente da água do mar no Neoproterozoico. As menores assinaturas isotópicas do oxigênio são obtidas nas partes mais profundas do testemunho do poço MC-2 em fácies caracterizada sedimentologicamente pela presença de brechamento, feições de rupturas de laminações, fraturas preenchidas



Figura 49 - Descrição do poço 1-MC-2-BA, composição isotópica de carbono e oxigênio e concentração de estrôncio

Legenda: (A) Perfil sedimentológico da seção; (B) Concentração de Sr e curvas isotópicas do C e O. Desvios negativos do  $\delta^{13}$ C (destacados em azul na base) não refletemmudança faciológica nem tampouco a presença de diamictitos; (C) Descrição das fácies; (D) Classificação das fácies sedimentológicas.



Figura 50 - Razão calcita/dolomita e a concentração de Sr no poço 1-MC-2-BA

Legenda: (A) Perfil sedimentológico da seção; (B) Razão C/D; (C) Concentração de Sr (curva em vermelho, no gráfico), ao longo da seção, acompanha a distribuição da razão entre C/D, essa obtida por análise de DRX. A seta indica a tendência da curva do Sr. C = calcita e D = dolomita. Fonte: A autora, 2018.

por calcita, bem como veios de calcita paralelos à laminação, concreções e feições de dissolução preenchidas também por calcita, fácies, portanto com porosidade tardia e possivelmente cimentos tardios.

Diferente do poço 1-MC-1-BA, no poço 1-MC-2-BA, não há correlação linear entre as razões isotópicas do carbono e do oxigênio, calculada em 0,15 (em 85 observações). Porém, em relação à profundidade, ambas as variáveis no poço 1-MC-2-BA possuem distribuição linear, sendo positiva para o  $\delta^{13}$ C e negativa para o  $\delta^{18}$ O (Figura 52)

A análise dos elementos sensíveis às condições redox permite inferir que os depósitos se originaram em ambiente redutor, aproximadamente constante ao longo do poço, se intensificando um pouco mais para o topo (Figura 53).

O Mo e o V não possuem correlação linear com o COT, sugerindo ambientes anóxicoseuxínicos. O COT se enriquece para o topo do poço, a partir de 80 m, profundidade em que se descrevem organoestruturas (microbialitos diversos). O gráfico da razão de Mo/COT indica a existência de restrições severas limitando a renovação das águas, o que pode significar que a anoxia se deva a essa condição muito mais que a um fluxo de matéria orgânica (Figura 54).

A análise conjunta dos dados isotópicos dos dois poços revela que as sequências carbonáticas são distintas conforme mostra a Figura 55 ou a sequência do poço MC-2 amostra apenas uma parte da sequência do poço MC-1. A maior produtividade, um maior tempo de residência talvez determinado por condições mais restritas da bacia durante a deposição dos carbonatos amostrados pelo poço MC-2 poderiam deslocar a origem da curva do  $\delta^{13}$ C para valores mais positivos, desconsiderando-se as alterações diagenéticas posteriores.

Não se encontram em nenhum dos dois poços os valores extremos negativos para o  $\delta^{13}$ C característicos dos depósitos associados à oxidação de metano, porém essa hipótese não pode ser descartada uma vez que os dados existentes correspondem a um valor médio da amostra. É necessária uma análise mais detalhada das fases carbonáticas identificadas: micrita e cimentos, de acordo com a evolução diagenética, a fim de se poder identificar um evento metanogênico sem influência da homogeneização diagenética. Não se pode descartar, entretanto, a possibilidade de que as fases carbonáticas com sinal isotópico do carbono mais leve representem uma mistura de CO<sub>2</sub> proveniente da água do mar (0 ‰) e da oxidação bacteriana da matéria orgânica (cerca de -20 ‰) aeróbica e anaeróbica (MATSUMOTO, 1990)).

## 8.3 Análise da organomineralização e traços de vida

A primeira etapa desse estudo de detalhe consiste em identificar as fases minerais e possíveis evidências de vida em amostras coletadas com ajuda de uma plugadeira na área da Fazenda Arrecife. A locação das sondagens foi feita de forma a se ter representada a diversidade das macroestruturas mapeadas e das tramas observadas em mesoescala.



Figura 51 - Assinatura isotópica do carbono e do oxigênio nos poços 1-MC-1-BA e 1-MC-2-BA

Legenda: Gráficos do  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{18}$ O obtidos para os poços 1-MC-1-BA (à esquerda) e 1-MC-2-BA (à direita). Fonte: A autora, 2018.



Figura 52 - Distribuição espacial das variáveis  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{18}$ O do poço 1-MC-2-BA

Legenda: As variáveis  $\delta^{13}C(A) e \delta^{18}O(B)$  no poço 1-MC-2-BA apresentam distribuição linear, ao longo profundidade, normal e inversa, respectivamente.



Figura 53 - Poço 1-MC-2-BA - concentração de elementos traços (Ni, Mo, Cu, V)

 Legenda: Elementos traços evidenciando constância nas condições redox, à exceção do intervalo possivelmente mais óxico entre 62 e 52 m. Na porção superior do testemunho (menor que 20 m de profundidade), verifica-se tendência ao acúmulo de metais, indicando ambiente mais redutor. Valores em ppb.
 Fonte: A autora, 2018.



Figura 54 - Poço 1-MC-2-BA - Evidências geoquímicas de circulação restrita de águas

Legenda: Os gráficos indicam condições euxínicas em consequência de restrições na bacia. Concentrações em ppb. Fonte: A autora, 2018.



Figura 55 - Análise da tendência isotópica do oxigênio e do carbono dos poços

Legenda: Assinatura isotópica do carbono e do oxigênio para os dois poços. O poço MC-1 exibe ampla variação isotópica e boa correlação entre as variáveis; o poço MC-2 tem menor variação isotópica e fraquíssima correlação entre as variáveis.

Foram feitas lâminas delgadas para análise à lupa e ao microscópio petrográfico, quando se identificaram microfácies e alguns objetos que possivelmente representam traços de vida, considerando-se apenas a morfologia externa. Para maior detalhamento dos objetos encontrados na observação petrográfica, foram preparadas amostras para a microscopia eletrônica de varredura, no segmento aproximado do plugue em que se fez a lâmina delgada. Também se destinaram para ensaio de microtomografia alguns intervalos de plugues representativos dos morfotipos externos em que se havia feito análise petrográfica. Todos os segmentos de cada plugue em que se fez descrição petrográfica tiveram também identificação das principais fases minerais por espectroscopia de difração de R-X, mas nem todos foram analisados ao MEV e microtomógrafo de raios X.

#### 8.3.1 Mineralogia dos microbialitos

Para se determinar a composição mineral dos microbialitos da Fazenda Arrecife, procedeuse à análise de difração de raios X em amostras cominuídas dos plugues selecionados que representam as mesoestruturas identificadas na área de estudo (Tabela 6).

As análises revelam que as amostras são constituídas principalmente por carbonatos (calcita e dolomita). Aparecem também, secundariamente quartzo e fosfatos, pirita, óxido de ferro e outros minerais traços, como illita, titanita e rutilo, entre outros menos frequentes.

A figura 56 exibe os difratogramas obtidos para as amostras feitas no plugue FAR1. Calcita e dolomita aparecem nas tês amostras: CD1, CD2 e CD3. O quartzo foi identificado nas amostras da parte mediana e base do plugue (CD2 e CD3). Na base do plugue, outros minerais foram identificados: carbonato-fluorapatita, rutilo, As-pirita e um alumino-silicato de Na e K (erionita).

O plugue FAR5 foi amostrado em sua parte superior e inferior (CD4 e CD5, respectivamente), revelando composição mineralógica com predominância de calcita, dolomita e quartzo (Figura 57), além de, secundariamente, illita, rutilo, bem como fluorapatita, na base do plugue.

No plugue FAR6 (que amostra um trombolito), fizeram-se três análises por DRX: na parte superior, intermediária e na parte inferior (correspondendo à posição das lâminas CD6, CD7 e CD8, respectivamente), tendo sido reveladas as seguintes fases mineralógicas: calcita, calcita magnesiana, dolomita, quartzo, rutilo e um alumino-silicato de potássio do grupo das micas (Figura 58).

O plugue FAR7, retirado de um paleocanal de circulação entre as cabeças estromatolíticas, é composto, preponderantemente, por dolomita, calcita, quartzo e traços de titanita na parte superior (CD9), registrando-se ainda óxido de ferro e carbonato-fluorapatita na parte inferior do plugue (CD10), conforme mostram os difratogramas na figura 59.

O plugue FAR10 tem como principais fases minerais calcita e dolomita, bem como



Figura 56 - DRX das amostras CD1, CD2 e CD3 retiradas do plugue FAR1 – estromatolito

Legenda: Principais fases minerais do plugue FAR1. Na amostra CD2, D=dolomita, C=calcita e S=quartzo (em amarelo). Fonte: A autora, 2018.



Figura 57 - Difratogramas das amostras CD4 e CD5 retiradas do plugue FAR5 - estromatolito

Legenda: Fases minerais identificadas por DRX no plugue FAR5, em amostras no topo (CD4) e base (CD5). Fonte: A autora, 2018.



Figura 58 - Difratogramas das amostras CD6, CD7 e CD8 retiradas do plugue FAR6 – trombolito

Legenda: Principais fases mineralógicas identificadas por DRX em amostras do topo (CD6), parte mediana (CD7) e base (CD8) do plugue. Fonte: A autora, 2018.



Figura 59 - Difratogramas das amostras CD9 e CD10 retiradas do plugue FAR7 – entre cabeças estromatolíticas

Legenda: Principais fases mineralógicas identificadas por DRX em amostras do topo (CD9) e da base (CD10) do plugue.

quartzo e rutilo, esses na parte superior e inferior do plugue, bem como carbonato-fluorapatita, na na parte inferir. A Figura 60 mostra os difratogramas obtidos.

As sondagens FAR19, FAR20 e FAR21 foram feitas numa área em processo de carstificação. Observou-se nessa pequena área um sistema de fraturas verticais abertas que permitem ver em corte a mesoestrutura trombolítica - isso no caso dos plugues FAR19 e FAR20.

A sondagem FAR21 foi realizada dentro de uma dessas fraturas, a uma profundidade de cerca de um metro, sobre fácies estromatolítica.

O plugue FAR19 teve uma amostragem, apenas, para identificação da sua composição mineralógica por DRX. Como nas demais amostras, essa é constituída por calcita, dolomita, principalmente, e quartzo, apatita e carbonato-fluorapatita, conforme exibe a Figura 61.

O plugue FAR21, feito no fundo de uma fratura, teve três segmentos analisados por DRX correspondentes à posição em que se fizeram as lâminas delgadas CD18, CD19 e CD10.Nota-se a presença de laminações até pouco mais da metade do plugue. No terço inferior, as laminações são mais grossas, desaparecendo para a base da amostra.

A composição mineralógica básica dessas amostras identificada por DRX é igual às demais: calcita e dolomita, além de quartzo e fluorapatita nas três amostras (CD18, CD19 e CD20), conforme Figura 62. Como mineral traço, identificou-se rutilo no topo do plugue.

# 8.3.2 Distribuição das fases mineralógicas

A fim de determinar de que forma as fases minerais identificadas por DRX se relacionam espacialmente, foram feitas análises petrográficas e microscopia eletrônica de varredura, bem como microtomografia de raios-X.

## 8.3.2.1 Plugue FAR1 – estromatólito

O estudo petrográfico do plugue FAR1 revelou a existência de microfácies finamente laminada a calcário cristalino, em contato muitas vezes por fratura de dissolução, constituída por calcita espática, e também de uma microfácies classificada como *packstone* com oncoides de vários tamanhos e formas, esses muitas vezes constituídos por carbonato-fluorapatita (Figura 63). Observam-se com frequência pseudo-laminações dadas por estilolitos, preenchidas por dolomita, às vezes por fosfatos e possivelmente resíduos orgânicos.

Para ir mais longe nessa descrição, procedeu-se à análise de MEV em modo elétron retroespalhado em uma seção polida correspondente à profundidade em que se fez a lâmina CD2. Observam-se ao MEV laminações que são formadas por alternância de camadas ricas em



Figura 60 - Difratogramas das amostras CD11, CD12 e CD13 retiradas do plugue FAR10 - estromatolito

Legenda: Principais fases mineralógicas identificadas por DRX em amostras do topo (CD11), parte mediana (CD12) e base (CD13). Fonte: A autora, 2018.



Figura 61 - Difratogramas da amostra CD14 (plugue FAR19) – trombolito

Legenda: Principais fases mineralógicas identificadas por DRX em amostra de trombolito. Fonte: A autora, 2018.



Figura 62 - Difratogramas das amostras CD18, CD19 e CD20, retiradas do plugue FAR21 estromatolito

Legenda: Principais fases mineralógicas identificadas por DRX em amostra do topo (CD18), parte mediana (CD19) e base (CD20) do plugue.

dolomita e camadas ricas em calcita, conforme pode-se ver na Figura 70. Associada às fases calcita e dolomita encontra-se intercrescida com esses cristais uma fase fosfato (carbonato-fluorapatita), muito mais concentrada nas lamínulas em que predomina a fase dolomita. A fase fosfato é distribuída em venulações muito finas com contornos sinuosos, sem estruturação, subparalela à laminação dos carbonatos. Em imagem de maior detalhe de MEV, observa-se que o fosfato está intercrescido com a calcita, e ambas as fases foram amplamente dolomitizadas, conforme se vê na Figura 65. Registra-se também a presença de silicatos, normalmente de potássio, e quartzo, localmente (Figuras 66 e 67).

As análises ao MEV em modo elétrons secundários feitas para vários segmentos do plugue FAR21 também evidenciam a precipitação do fosfato juntamente com a calcita, formando uma fina cobertura sobre esses cristais, conforme se vê na figura 68.

A amostra CD2 possui porosidade em escala micrométrica (menor que 1  $\mu$ m) em geral concentrada na fase dolomita (aparece também na calcita, porém menos expressivamente), conforme evidenciam as análises por MEV e microtomográfica. Essa microporosidade ocorre em grandes cristais de dolomita bem desenvolvidos, conforme mostram as figuras 69 e 70, perfazendo 22,09% da amostra. Existe também um outro tipo de microporosidade, ocorre nas bordas dos cristais, entre eles, por vezes formando zonas de microfraturas.

# 8.3.2.2 Plugue FAR5 – estromatolito

As lâminas petrográficas CD4 e CD5 do plugue FAR 5 mostram uma rocha com alternância de finas lâminas dolomicríticas com lâminas mais espessas, constituídas por calcita e dolomita microespática ou espática. As laminações micríticas possuem os contornos bem sinuosos e são escuras, sugerindo a presença de matéria orgânica na sua origem (Figura 71).

8.3.2.3 Plugue FAR6 – trombolito

As lâminas CD6, CD7 e CD8 correspondem a uma rocha, em escala mesoscópica, classificada como trombolito. Essa amostra é caracterizada microscopicamente por textura microgrumosa na parte superior e mediana do plugue; porém, a intensa dolomitização quase não permite identificar a textura original, principalmente na lâmina referente à base do plugue (Figura 72). Verifica-se porosidade baixa do tipo intercristalina e de fratura. Sob catodoluminescência, observa-se zoneamento nos cristais euédricos de calcita precipitados em mosaico blocoso (Figura 72 B). O tingimento com alizarina permite identificar ainda remanescentes de calcita em porções da lâmina bem dolomitizadas (Figura 72 C). Figura 63 - FAR1 - Lâminas petrográficas



Legenda: Micrografia de lâminas delgadas com luz plana. (A-B) Sutis laminações e pseudolaminações, essas formadas por processos de estilolitização, onde se concentram dolomitas e material não solúvel; (C-D) Intercalações de finas lâminas com dolomitas e calcitas; (E-F) Base do plugue, exibindo duas microfácies, sendo a parte superior mais homogênea, sem laminações, e a inferior com nódulos de fosfatos e dolomitas. B, D e F estão tingidas por alizarina. 1, 2 e 3 significam dolomita, calcita e fluorapatita, respectivamente. Fotos com luz plana.



Figura 64 - Fotomicrografias MEV da amostra CD2

Legenda: (A,D,F) Microlaminações em estromatolito formadas por alternância de lâminas claras e escuras. (B) Detalhe da área amarela selecionada em (A) mostrando que as microlaminações são dadas por alternância de dolomitas euédricas a subédricas (cinza escuro) e calcita (cinza claro);
(C) Detalhe destacado em vermelho em (B), predominando calcita e dolomita; (E) Detalhe da área demarcada em lilás em (D); (F) Imagem multiscan da seção polida e a delimitação das fotomicrografias (A) e (D). As estrelas grená identificam silicatos; círculos azuis, sulfetos/óxidos; losangos verdes são fosfatos de Ca.

Fonte: A autora, 2018.





Legenda: MEV da amostra CD2. As imagens exibem a forma de distribuição da fase fosfato (cor branca) na amostra, em venulações. Fonte: A autora, 2018.



Figura 66 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD2 - fases minerais

Legenda: (A,B,H) Cristais de pirita euédricos; (C-H) Fosfato associado à calcita; (G) Aspecto granular do fosfato. 1, 2 e 3 representam quartzo, pirita e silicato de potássio, respectivamente. As letras C, D e P, em rosa, significam calcita, dolomita e fosfato.



Figura 67 - Microanálise elementar da amostra CD2 por EDX

Legenda: Microanálise por energia dispersiva (EDX) revela composição química da amostra: basicamente KAlSi, (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaP, FeS e Ti.



Figura 68 - MEV do segmento "O" do plugue FAR21 - mineralização de fosfatos associada à calcita

Legenda: Microscopia eletrônica do segmento "O" do plugue FAR21 em que se observa associação de fosfatos e calcita. Os gráficos correspondem aos pontos 1 e 8 em que se fez espectrometria de dispersão de raios-X (EDX).



Figura 69 - Microporosidade intracristalina em estromatolito (amostra CD2) identificada por microtomografia

Legenda: Imagem exibindo uma fatia do cubo de imagens escolhida aleatoriamente. Microporos na fase dolomita (em vermelho) identificados por pequenos pontos pretos dentro da fase cristalina (seta azul). A fase dolomita ocupa 22,09% da amostra.



Figura 70 - Microporosidade intracristalina em estromatolito identificada por MEV em modo elétron retroespalhado (amostra CD2)

Legenda: Microporosidade intracristalina em dolomita (seta), sugerida como uma bioassinatura microbiana. Fonte: A autora, 2018.



Figura 71 - Petrografia das lâminas CD4 e CD5 (plugue FAR5) - estromatolito

Legenda: Microfácies de estromatolito, caracterizada por intercalações de lâminas escuras mais finas (dolomicríticas - círculo azul) e claras (círculo branco), essas mais espessas constituídas por doloespatito e espatito e microespatito e dolomicroespatito. (A-D) corresponde ao topo do plugue (lâmina CD4); (E-F) corresponde à base do plugue (lâmina CD5). Todas as micrografias em luz plana. B, D, F são imagens de catodoluminescência.