UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

SERGIO CAETANO FILHO

ESTUDO MICROFACIOLÓGICO E QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE CALCÁRIOS DO GRUPO MACAÉ A PARTIR DE UMA SEÇÃO DISTAL DA BACIA DE CAMPOS

Orientador: Profº. Dr. Dimas Dias Brito

Rio Claro - SP

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

SERGIO CAETANO FILHO

ESTUDO MICROFACIOLÓGICO E QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE CALCÁRIOS DO GRUPO MACAÉ A PARTIR DE UMA SEÇÃO DISTAL DA BACIA DE CAMPOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Profº. Dr. Dimas Dias Brito

Rio Claro - SP

2015

551.7 Caetano Filho, Sergio
C128e Estudo microfaciológico e quimioestratigráfico de calcários do Grupo Macaé a partir de uma seção distal da Bacia de Campos / Sergio Caetano Filho. - Rio Claro, 2015
227 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dimas Dias Brito

1. Geologia estratigráfica. 2. Quimioestratigrafia e microfácies carbonáticas. 3. Aptiano-Albiano. 4. Atlântico Sul. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

SERGIO CAETANO FILHO

ESTUDO MICROFACIOLÓGICO E QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE CALCÁRIOS DO GRUPO MACAÉ A PARTIR DE UMA SEÇÃO DISTAL DA BACIA DE CAMPOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Profº. Dr. Dimas Dias Brito

Profº. Dr. René Rodrigues

Dr. Ricardo Latgé Milward de Azevedo

Rio Claro, SP, 16 de outubro de 2015.

Ao meu amado avô Elisio Caetano, eterno apaixonado por nossa Mãe Natureza.

Agradecimentos

À minha família, em especial aos meus pais Sergio e Alaide, minha irmã Aline e meu novo irmão Diogo. Vocês são minha eterna fonte de inspiração e apoio incondicional. Ao meu avô Elisio, o pai de todos, obrigado por tudo, serei seu eterno "caçador de minhocas".

À Flávia, meu grande amor e melhor amiga, só você sabe o quanto foi difícil esta fase, me ajudou a segurar as pontas e me deu forças para seguir em frente. Esteve ao meu lado nos piores e foi responsável pelos melhores momentos da minha vida... sem você definitivamente não teria conseguido. À Rita por ter criado essa pessoa maravilhosa, pela confiança em mim depositada e por ter me acolhido como um filho.

Aos meus tios e padrinhos Elisio e Cleonice e toda família Mollica Caetano, por me acolherem mais uma vez e me ajudar numa fase tão conturbada.

Ao Prof. Dr. Dimas Dias Brito pela oportunidade, orientação e confiança.

À PETROBRAS, pela disponibilização dos dados e financiamento deste projeto. Aos geólogos Dr. Rogério Loureiro Antunes e Dr. Ricardo Latgé Milward de Azevedo pela grande disposição no suporte dado desde o início do projeto.

Às mestras Julia e Juliana, amigas e parceiras diárias da pós-graduação, pelos conselhos, conversas e por terem tornado minha vida em Rio Claro muito mais divertida e agradável. Aos jovens "siliclastólogos" e estratígrafos Filipe Carioca e Bruno Catto, pelas discussões geológicas. À Dra. Fernanda Quaglio, pelos conselhos e sugestões ao projeto.

A todo corpo técnico do UNESPetro, minha casa durante a maior parte desta etapa: Fabiana, Rodrigo, Renato, Deryk, Carlos, Jonas, Márcia e Rosângela. Em especial a José Maria e Hermes, pelo suporte dado ao projeto na parte analítica.

Ao extenso e qualificado suporte técnico que tive à disposição, essencial para a materialização deste projeto. Ao Prof. René Rodrigues, pelos conselhos e disposição, junto a todo corpo técnico do Laboratório Geológico de Processamento de Amostras e Laboratório de Geoquímica – Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da FGEL/UERJ. Ao Laboratório de Geoquímica do DPM/UNESP, aos professores Nardy e George, pelos conselhos metodológicos. Ao corpo técnico do LIE, CPGeo e Laboratório de Química do IGc/USP, especialmente a Nicolás Strikis, Profª. Marly Babinski e Sandra Andrade.

Aos eternos amigos de Geologia que se fizeram presentes mesmo distantes, chamados aqui pelos respectivos apelidos de nascença (já que à medida que o tempo passa as coisas ficam mais sérias): Caio, Clóvis, Dailson, Guilherme Fernandez, Guilherme Garcia, Renato Martinez, Renato Contessotto, Marcelo, Fernando Caramello, Paulo Fiorini e aqueles que se perderam nesse mundão.

Ao parceiro Léo Kawata, pelas aparições pontuais e precisas. Ao amigo e Mestre Gustavo de Paula-Santos, pela ajuda com análises, conselhos e profundas reflexões geológicas.

Ao pessoal da BPA/CENPES, em especial ao grupo de Estratigrafia Química, Raphael, Milene, Joselito e Alessandra, ao qual tenho orgulho e a honra de fazer parte, pela ajuda e conselhos nesta reta final. Ao geólogo Christiano Ng, pela disposição e entusiasmo em ajudar este trabalho.

Às amizades feitas em Rio Claro. Ao Samuel Bala, pela receptividade e camaradagem quando cheguei à cidade; Ao Cesão, por ter me feito rodar 100 km de bicicleta no sertão rio clarense; Ao Paulo Koch, pela parceria no curso de carbonatos 2013; À Ana Lívia, por aguentar meu violão arranhado; Ao pessoal da república LBG, Ricardo, Dimitri, Ariane e Flávio, pela receptividade e companhia.

Ao Maurício Suzuki, companheiro de Rio de Janeiro, pelo acolhimento, companhia e conselhos nesta reta final.

A todos que passaram por minha vida nestes últimos três anos e de alguma forma me fizeram crescer. Sempre em frente!

“A necessidade de se orientar na vida é fundamental para os seres humanos. Não precisamos apenas de comida e bebida, de calor, compreensão e contatos físicos; precisamos também descobrir por que estamos vivos.”

(Jostein Gaarder - O livro das religiões)

Resumo

Calcários marinhos neoaptianos-eoalbianos das bacias da Margem Leste Brasileira registram as fases iniciais de instalação do primitivo Oceano Atlântico Sul (AS). Associações fossilíferas e assinaturas geoquímicas presentes nestas rochas apontam para influência de águas do paleoceano Tétis sobre este mar restrito, com preservação de matéria orgânica e bioeventos de foraminíferos planctônicos associados. O intervalo Aptiano superior-Albiano inferior é marcado por mudanças climáticas e paleoceanográficas responsáveis por perturbações no ciclo global do carbono e sua investigação no AS e correlação com seções contemporâneas possibilitam melhor compreensão e definição temporal dos processos atuantes neste contexto, fundamentais para exploração petrolífera. Este trabalho apresenta o estudo quimioestratigráfico e microfaciológico de uma seção distal do Grupo Macaé (Neoaptiano-Cenomaniano), Bacia de Campos, visando à caracterização paleoambiental e correlações globais para a base desta unidade. O estudo microfaciológico envolveu petrografia e catodoluminescência óptica, análises em MEV/EDS, enquanto a quimioestratigrafia utilizou isótopos de C, O e Sr, elementos maiores, menores e traços, COT e pirólise. Os resultados permitiram a divisão da seção em seis unidades informais, I-VI (base para o topo), associadas às formações Quissamã e Outeiro, que registram o progressivo afogamento da plataforma e clima mais úmido. O estudo microfaciológico das unidades I e III identificou seis microfácies, agrupadas em cinco associações microfaciológicas dispostas em modelo de rampa carbonática. As microfácies correspondentes à Unidade I (CCB e C*CB), compostas por *wackestones* e *packstones* bioclásticos ricos em organismos bentônicos, foram dispostas em rampa protegida/interbanco e flancos de banco (AM-1 e AM-2, respectivamente), como ambiente mais proximal e oxigenado. As microfácies da Unidade III (CPP, C*PP e C*RP), compostas por *mudstones* e *wackestones* bioclásticos dominados por biota planctônica, foram dispostas em rampa média-externa (AM-3 e AM-4), com depósitos carbonáticos alóctones associados (AM-5), em ambiente distal subóxico a anóxico, com altos valores de COT e IH nos carbonatos. A diminuição do fracionamento isotópico de carbono ($\Delta^{13}C$), associado aos maiores teores de COT e taxas de soterramento de matéria orgânica na porção intermediária da Unidade III, delimitaram o intervalo de máxima bioprodutividade e máximo soterramento de matéria orgânica. A presença de altos teores de COT em ambientes considerados oxigenados sugeriu que condições subóxicas/anóxicas não foram determinantes no acúmulo e preservação de matéria orgânica nos sedimentos, porém acentuaram este processo, possivelmente resultante do aumento de bioprodutividade. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos calcários das unidades I e III foram ajustadas ao intervalo Aptiano superior-Albiano inferior da curva global, compatível com o intervalo de co-ocorrência de *Colomiella recta* e *Favusella washitensis*, presentes na Unidade III. Correlações baseadas no perfil de $\delta^{13}C$ com seções tetianas permitiram a inferência do limite Aptiano-Albiano e associação da Unidade III ao evento anóxico oceânico 1b, como sua expressão no AS, sob condições acentuadas de anoxia decorrentes dos padrões de circulação restrita. Isto confirma a ampla abrangência geográfica deste evento e sincronicidade dos depósitos ricos em matéria orgânica associados, além de apontar o intervalo neoaptiano-eoalbiano como potencial gerador petrolífero em regiões distais das bacias da Margem Leste Brasileira.

Palavras-chave: Quimioestratigrafia. Atlântico Sul. Aptiano – Albiano. OAE 1b.

Abstract

Late Aptian-Early Albian marine limestones from the basins of eastern Brazilian Continental Margin record the early stages of the South Atlantic Ocean (SA). Fossil assemblages and geochemical signatures of these rocks indicate marine incursions from Tethys paleocean in this restricted sea, with organic-rich sediments and planktic foraminiferal bioevents registered. The Late Aptian-Early Albian transition is marked by paleoclimatic and paleoceanographic changes which resulted in global carbon cycle perturbations. The investigation of this interval at the SA and its stratigraphic correlation with coeval sections promote a better understanding and temporal definition of the geological processes that occurred in this setting, which are fundamental to petroleum exploration. This work presents the chemostratigraphy and microfacies analysis of a distal section of the Macaé Group (Late Aptian-Cenomanian), in Campos Basin, focusing on the paleoenvironmental characterization and global correlations to the base of this unit. The study of microfacies was carried out by petrography, cathodoluminescence and SEM/EDS analysis. The chemostratigraphy encompassed C, O and Sr isotopes, major, minor and trace elements, TOC and pyrolysis analysis. The results allowed the section division into six informal units, I to IV (bottom to the top), and its association with Quissamã and Outeiro formations, which record a gradual platform drowning and more humid climate conditions. Six microfacies were identified in units I and III, which were grouped in five microfaciological associations in a carbonate ramp model. In unit I, the microfacies are composed by benthic-dominated wackestones and packstones (CCB and C*CB) deposited on the inner-ramp/inter-bank and its flanks (AM-1 and AM-2, respectively), in a proximal and oxygenated environment. The microfacies from unit III (CPP, C*PP and C*RP) are composed by planktic-dominated mudstones and wackestones, deposited on the medium to outer-ramp (AM-3 and AM-4), with allochthonous carbonate deposits (AM-5), in a distal suboxic to anoxic environment. In the middle portion of the unit III, the decreasing carbon isotope fractionation ($\Delta^{13}C$) in association with the higher TOC contents and burial organic matter rates mark the maximum bioproductivity and organic matter burial interval. High TOC contents were found in oxygenated environments, suggesting that suboxic/anoxic conditions had not played a crucial role to organic matter accumulation and preservation, but they would have enhanced this process, possibly by enhanced bioproductivity. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of whole-rock carbonates from units I and III were adjusted to the Upper Aptian-Lower Albian interval in the strontium isotope global curve, which is in accordance with the co-occurrence of *Colomiella recta* and *Favusella washitensis* in unit III. Stratigraphic correlations based by $\delta^{13}C$ with Tethyan sections allowed the inference of the Aptian-Albian boundary in the studied section and the association of the unit III to the Ocean Anoxic Event 1b (OAE 1b), as its sedimentary expression in the SA, under enhanced anoxic conditions due to restricted water circulation patterns. Thus, this confirms OAE 1b as a widespread event and the synchronicity of its organic-rich deposits, pointing out the Late Aptian-Early Albian as a potential petroleum source rock interval in distal portions of the Brazilian Continental Margin's basins.

Keywords: Chemostratigraphy. South Atlantic. Aptian-Albian. OAE 1b.

Índice de Figuras

Figura 1: Mapa da Bacia de Campos, com a posição aproximada do poço estudado. 19

Figura 2: Carta cronoestratigráfica da Bacia de Campos (WINTER *et al.* 2007). 26

Figura 3: Detalhe da carta estratigráfica para o intervalo correspondente ao Grupo Macaé, Bacia de Campos (WINTER *et al.* 2007) 27

Figura 4: Distribuição de fácies e compartimentação dos calcários do Grupo Macaé em ambiente plataformal raso no Eo-Mesoalbiano. (GUARDADO *et al*., 1989). 28

Figura 5: Área do Megatétis (DIAS-BRITO, 2000) 28

Figura 6: Curva de $\delta^{13}C$ para o Cretáceo com dados compilados de Katz *et al*. 2005. 39

Figura 7: Curva das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ para todo o Fanerozoico e Neoproterozoico, com detalhe para o intervalo do Cretáceo inferior ao Recente (McArthur *et al*. 2012). 42

Figura 8: Curva de $^{87}Sr/^{86}Sr$ para o Cretáceo médio e sua associação com as biozonas de foraminíferos e nanofósseis (BRALOWER *et al*. 1997). 43

Figura 9: A) fragmento de amostra lateral, profundidade 5365,1 m. B) fragmentos triados de calcários referentes à amostra de calha da profundidade de 5628,0 m. 54

Figura 10: Perfil composto da seção estudada, com as unidades informais indicadas por algarismos romanos. 66

Figura 11: Amostras de calha do Poço CD-1. Unidades I a IV. 67

Figura 12: Linha sísmica (distância x tempo), de direção NW-SE na Bacia de Campos. 68

Figura 13: Amostras do poço CD-1. Unidades IV e V.. 69

Figura 14: Amostras de calha do poço CD-1. Unidade VI. 70

Figura 15: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5644,8 m (Unidade I).. 73

Figura 16: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5620,0 m (Unidade I). 74

Figura 17: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5629,3 m (Unidade I). 75

Figura 18: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5629,3 m (Unidade I). 76

Figura 19: Microfácies CC - Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I).. 78

Figura 20: Microfácies C*CB - Amostra lateral, profundidade 5634,9 m (Unidade I).. 81

Figura 21: Microfácies C*CB - Amostra lateral, profundidade 5634,9 m (Unidade I).. 82

Figura 22: Microfácies C*CB - Amostra lateral, profundidade 5558,3 m (Unidade III).. 83

Figura 23: Microfácies C*CB - Amostra lateral, profundidade 5558,3 m (Unidade III). 84

Figura 24: Microfácies C*CB - Amostra lateral, profundidade 5558,3 m (Unidade III). 85

Figura 25: Microfácies CPP - Amostras laterais referentes às profundidades 5544,2 m e 5460,4 m (A e B, respectivamente - Unidade III). 87

Figura 26: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5460,4 m (Unidade III). 88

Figura 27: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5377,5 m (Unidade III). 89

Figura 28: Microfácies CPP - Amostras laterais referentes às profundidades 5512,0 m e 5499,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III).. 90

Figura 29: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5377,5 m (Unidade III). 91

Figura 30: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5423,0 m (Unidade III). 92

Figura 31: Microfácies CPP - Imagens em MEV, amostra lateral referentes às profundidades 5512,0 m e 5377,5 m (Unidade III). 93

Figura 32: Microfácies CPP - Imagem em MEV da amostra lateral referente à profundidade 5423,2 m (Unidade III). 94

Figura 33: Microfácies C*PP - Amostra lateral, profundidade 5399,6 m (Unidade III). 96

Figura 34: Microfácies C*PP - Amostra lateral, profundidade 5399,6 m (Unidade III). 97

Figura 35: Microfácies C*RP - Amostras laterais referentes às profundidades 5365,8 m e 5365,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III). 98

Figura 36: Microfácies C*RP - Amostras laterais referentes às profundidades 5365,8 m e 5365,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III). 99

Figura 37: Microfácies C*RP - Amostra lateral, profundidade 5413,5 m (Unidade III). 100

Figura 38: Microfácies C*RP - Amostra lateral, profundidade 5365,8 m (Unidade III). 101

Figura 39: Microfácies C*RP - Amostra lateral, profundidade 5413,5 m (Unidade III), imagens em MEV. 102

Figura 40: Análises pontuais de EDS em MEV da amostra lateral referente à profundidade 5638,5 m (Unidade I). 105

Figura 41: Processo de dolomitização e dedolomitização na Unidade I. 106

Figura 42: Amostra lateral, profundidade 5620,0 m (Unidade I). 107

Figura 43: Amostra lateral, profundidade 5634,9 (Unidade I). 108

Figura 44: Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I). 109

Figura 45: Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I). Mapeamento EDS composicional. 110

Figura 46: Quadro evolutivo para os processos diagenéticos presentes na Unidade I. 111

Figura 47: Amostra lateral, profundidade 5499,1 m (Unidade III). 114

Figura 48: Amostra lateral, profundidade 5558,3 m (Unidade III). 115

Figura 49: Imagens de MEV de pirita framboidal nas amostras laterais da Unidade III. 116

Figura 51: Imagens de MEV das amostras laterais referentes às profundidades 5460,4 m e 5346,8 m (A e B, respectivamente - Unidade III). 118

Figura 52: Amostra lateral, profundidade 5460,4 m (Unidade III). 119

Figura 53: Amostra lateral, profundidade 5365,8 m (Unidade III). 120

Figura 54: Amostra lateral profundidade 5346,8 m (Unidade III). Mapeamento EDS composicional com principais elementos maiores. 121

Figura 55: Espectro de EDS, análise pontual da amostra lateral profundidade 5346,8 m (Unidade III). 122

Figura 56: Amostra lateral, profundidade 5423,2 m (Unidade III). Espectro de EDS da pitira (A) e dolomita (B) 123

Figura 57: A) Amostra lateral, profundidade 5365,1 m (Unidade III), fratura preenchida por calcita. Polarizadores cruzados. B) Amostra lateral profundidade 5544,2 m (Unidade III), estilolitos oblíquos de pequena amplitude. 124

Figura 58: Quadro evolutivo para os processos diagenéticos presentes na Unidade III. 125

Figura 59: Perfis isotópicos de C e O da seção CD-1. As unidades informais estão indicadas pelas camadas coloridas e algarismos romanos. 128

Figura 60: Perfis quimioestratigráficos das unidades I e III da seção CD-1, com resultados provenientes de amostras laterais. 133

Figura 61: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5634,9 m (C*CB - Unidade I)....138

Figura 62: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5413,5 m (C*RP - Unidade III). 139

Figura 63: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5365,8 m (C*RP - Unidade III). 140

Figura 64: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5460,4 m (CPP - Unidade III). 141

Figura 65: Diagramas de distribuição ETR/PAAS para as amostras laterais de calcários do poço CD-1 analisadas, referentes às unidades I e III (A e B, respectivamente). 147

Figura 66: Diagrama S2 x COT, para as amostras da seção estudada com os campos delimitados para querogênio dos tipos I, II e III (LANGFORD; BLANC-VALLERON, 1990). 149

Figura 67: Diagrama de dispersão entre os parâmetros $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ analisados para as unidades I, III, IV, V e VI. 153

Figura 68: Diagramas de dispersão entre os parâmetros $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ das unidades I, III, IV, V e VI. 154

Figura 69: Diagrama $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para as amostras laterais das unidades I e III. 155

Figura 70: A) Diagrama Fe *vs* Sr/Ca e B) Diagrama Mn *vs* Sr/Ca. 157

Figura 71: Diagrama $\delta^{18}O$ *vs* Mn com as tendências diagenéticas propostas por Kah (2000). 159

Figura 72: Diagramas de dispersão $\delta^{13}C$ *vs* Mn, $\delta^{13}C$ *vs* Fe, $\delta^{13}C$ *vs* Mg/Ca e $\delta^{13}C$ *vs* Sr/Ca. 162

Figura 73: Diagramas de dispersão Mg/Ca *vs* Fe, Mg/Ca *vs* Sr/Ca, Mg/Ca *vs* Mn e Mg/Ca *vs* Sr. 164

Figura 74: Diagramas Rb/Sr *vs* $^{87}Sr/^{86}Sr$ para as amostras analisadas das unidades I e III. 167

Figura 75: Diagrama Sr *vs* Sr/Sr com as tendências esperadas para os modelos de recristalização rocha-total e de filme delgado em ambiente microporoso. 171

Figura 76: Diagrama Zr *vs* Al para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1. 172

Figura 77: Diagramas Sc *vs* ΣETR, Th *vs* ΣETR e Zr *vs* ΣETR, para avaliação da contaminação do conteúdo de ETR dos carbonatos por detríticos siliciclásticos nas unidades I e III. 176

Figura 78: Diagramas Ce/Ce* *vs* P, Ce/Ce* *vs* Mn, Ce/Ce* *vs* ΣETR e Ce/Ce* *vs* Eu/Eu*, para avaliação das alterações nas anomalias de Ce medida nos carbonatos das Unidades I e III. 177

Figura 79: Diagramas Th *vs* Eu/Eu*, Zr *vs* Eu/Eu* e Ba *vs* Eu/Eu* para avaliação das alterações nas anomalias de Eu medida nos carbonatos das unidades I e III. 178

Figura 80: Modelo paleoambiental proposto para a deposição dos calcários da base do Grupo Macaé, nas porções distais da Bacia de Campos. 184

Figura 81: Perfis de $\delta^{13}C$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C$, f_{org}, COT, IH e Ce/Ce* da seção CD-1, a partir de análises em amostras laterais de calcários.. 190

Figura 82: Diagrama $\delta^{13}C$ *vs* COT (A) e $\delta^{13}C$ *vs* $\delta^{13}C_{org}$ (B) para as amostras laterais de calcários das unidades I e III, na seção CD-1. 191

Figura 83: Curvas ajustadas das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ medidas nas amostras laterais de calcários das unidades I e III, na seção CD-1.. 194

Figura 84: Corelação da Unidade III do presente estudo, Bacia de Campos, com a seção Poggio le Guaine, na Bacia Umbria-Marche (Sabatino *et al*., 2015). 201

Figura 85: Correlação da Unidade III da seção estudada com as seções tetianas Poggio le Guaine (SABATINO *et al*., 2015), seção composta da Bacia Vocontiana (HERRLE *et al*., 2004) e seção Col de Pré-Guittard (KENNEDY *et al*., 2014; PETRIZZO *et al*., 2012). 202

Figura 86: Modelo Paleogeográfico/paleoceanográfico para o Atlântico Sul Central, segundo Azevedo (2004). 204

Figura 87: Associação dos eventos anóxicos oceânicos à curva da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, segundo Jones e Jenkyns (2001), com o ajuste para as amostras analisadas na seção estudada. É indicado o intervalo referente ao OAE 1b neoaptiano-neoalbiano. 207

Índice de Tabelas

Tabela 1: Valores médios, máximos e mínimos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ nas amostras de calha, por unidade na seção CD-1. 125

Tabela 2: Resultados das análises isotópicas de C e O das amostras de calha do poço CD-1. 129

Tabela 3: Resultados de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C$ e f_{org} para as amostras laterais de carbonatos das unidades I e III da seção CD-1. 130

Tabela 4: Resultados dos elementos maiores, menores e traços para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, analisadas pela técnica de FRX. 136

Tabela 5: Resultados dos elementos traços para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, analisadas pela técnica de ICP-MS. 137

Tabela 6: Razões Mn/Sr, Mg/Ca e Sr/Ca para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1. 137

Tabela 7: Resultados das análises de ETR para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, pela técnica de ICP-MS. 145

Tabela 8: Resultados das análises de ETR para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1 normalizados em relação ao padrão PAAS. 146

Tabela 9: Anomalias de La, Ce, Pr, Eu, razões Y/Ho e somatória dos ETR calculados para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1. 148

Tabela 10: Resultados das análises de COT, S e pirólise, com os parâmetros IH e IO calculados para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1. 150

Tabela 11: Razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ analisadas nas amostras laterais das unidades I e III, seção CD-1. 151

Tabela 12: Dados utilizados para correção das razões $^{87}Sr/^{86}Sr_{medido}$ a partir do decaimento do ^{87}Rb, com as razões $^{87}Sr/^{86}Sr_{inicial}$ obtidas para tempo aproximado de 113 Ma. 170

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 17
1.1. Objetivos e justificativas 18
1.2. Localização da área de estudo 19
CAPÍTULO 2 - CONTEXTO GEOLÓGICO 20
2.1. Bacias da Margem Continental Brasileira 20
2.2. Bacia de Campos 21
2.2.1. Rochas carbonáticas do Grupo Macaé 23
2.3. O limite Aptiano - Albiano 29
CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 35
3.1. Quimioestratigrafia em rochas carbonáticas 35
3.1.1. Isótopos de Carbono e Oxigênio 36
3.1.2. Isótopos de Estrôncio 41
3.1.3. Considerações acerca da quimioestratigrafia isotópica 44
3.1.4. Elementos Terras Raras 45
3.1.5. Geoquímica orgânica – Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval 48
3.2. O estudo de microfácies carbonáticas 50
3.2.1. Técnicas empregadas no estudo microfaciológico 50
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS 54
4.1. Técnicas petrográficas e estudo microfaciológico 55
4.2. Preparação mecânica das amostras de carbonato para análises geoquímicas 56
4.3. Análises de elementos maiores, menores e traço por Fluorescência de Raios-X (FRX) 57
4.4. Análises de elementos traços por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) 57
4.5. Análises isotópicas de C e O em carbonato 59
4.6. Análises das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ 60
4.7. Análises de COT e $\delta^{13}C_{org}$ 60
4.8. Pirólise *Rock-Eval* 61
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS 62
5.1. Compartimentação da seção estudada 62
5.2. Estudo microfaciológico das amostras laterais de calcários (unidades I e III) 71
5.2.1. Petrografia e Microfácies carbonáticas 71

5.2.2. Aspectos diagenéticos das rochas carbonáticas estudadas 103
5.3. Estudo quimioestratigráfico 125
5.3.1. Isótopos de C e O 125
5.3.2. Geoquímica de elementos maiores, menores e traços 134
5.3.3. Geoquímica dos Elementos Terras Raras 142
5.3.4. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval 148
5.3.5. Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ 151
CAPÍTULO 6 - DISCUSSÕES 152
6.1. Avaliação das alterações diagenéticas e assinaturas geoquímicas 152
6.1.1. Geoquímica isotópica 152
6.1.2. Elementos Terras Raras 172
6.2. Integração do estudo microfaciológico e geoquímico das rochas carbonáticas: aspectos paleoambientais, paleoceanográficos e geotectônicos 179
6.2.1. Associações microfaciológicas e modelo paleoambiental 179
6.2.2. Assinatura geoquímica dos Elementos Terras Raras – inferências paleoambientais/paleoceanográficas e indícios da produção de crosta oceânica no Atlântico Sul Central 185
6.2.3. Aspectos acerca da preservação da matéria orgânica 187
6.3. Correlações estratigráficas e inferências cronoestratigráficas: a porção basal do Grupo Macaé em águas profundas como expressão do evento anóxico global OAE 1b (Aptiano superior/Albiano inferior) no primitivo Atlântico Sul 193
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES 210
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 214

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O registro carbonático neoaptiano-eoalbiano das bacias da Margem Continental Leste do Brasil é representado por depósitos relacionados à incursão de águas marinhas que marcaram a progressiva instalação do primitivo Oceano Atlântico Sul. As sequências carbonáticas do Grupo Macaé, Bacia de Campos, estão inseridas neste contexto, saindo de uma fase marinha restrita para um ambiente francamente marinho, como registrado nas litofácies, associação fossilífera e assinatura geoquímica destas rochas (DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986; AZEVEDO, 2001). O estudo desse intervalo geológico a partir de seções perfuradas em águas profundas interessa ao aprimoramento do modelo geológico paleoambiental/paleoceanográfico da bacia, visto que as porções mais distais são pouco abordadas na literatura. Além disso, a correlação com seções de outras partes do globo permitem a melhor definição temporal dos eventos presentes nesse contexto geotectônico, fundamentais para a exploração petrolífera na bacia.

Os primeiros registros de fases marinhas no Oceano Atlântico Sul Central, região deste oceano ao norte da Dorsal de Walvis-Platô de São Paulo, apresentam idade neoaptiana, contendo associações fossilíferas com afinidades tetianas que sugerem influência de águas oriundas das províncias do Tétis ocidental e do Atlântico Norte (KOUTSOUKOS *et al*., 1991). Em outras bacias da Margem Continental Leste do Brasil foram igualmente identificadas associações microfaciológicas tetianas, de idade eoalbiana (CARVALHO *et al*., 1999; DIAS-BRITO, 1992; 1995; 1999; 2002), levando à delimitação do Atlântico Sul Central como um engolfamento do paleoceano Tétis, limitado a sul pela Dorsal de São Paulo-Walvis (ARAI, 2014; DIAS-BRITO, 1992; 1995; 2000).

Em recente revisão do conteúdo de foraminíferos planctônicos do intervalo Aptiano – Albiano do poço DSDP 364 na Bacia de Kwanza, Kochhan *et al*. (2013) identificaram variações bruscas, como extinções e aparecimento de novas espécies, assim como mudanças morfotexturais nos indivíduos, atribuídas a bioeventos que marcam o limite Aptiano – Albiano (HUBER; LECKIE, 2011; PETRIZZO *et al*., 2012). Esta passagem também é marcada por grandes perturbações no ciclo global do carbono, com episódios de preservação de matéria orgânica associados ao evento anóxico oceânico OAE 1b (*Ocean Anoxic Event* 1b), registrado em diversas seções na Europa e no Atlântico Norte (HERRLE *et al*., 2004; SABATINO *et al*., 2015; TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011).

A integração da geoquímica com o estudo microfaciológico promove avanços nas investigações paleoambientais e paleoceanográficas (FLÜGEL, 2004) e, apesar disso, existem poucos trabalhos na literatura brasileira com este foco. Por sua vez, a quimioestratigrafia permite a subdivisão de uma seção em unidades com composições geoquímicas características, também contribuindo com as inferências sobre os processos atuantes no meio deposicional (RODRIGUES, 2005; RAMKUMAR, 2015). Particularmente, a quimioestratigrafia isotópica é utilizada para correlação estratigráfica por meio da identificação de marcos regionais associados a eventos globais. Isto se deve ao curto tempo de mistura do sistema oceano-atmosfera, com mudanças globais registradas em depósitos marinhos e continentais a partir de alguns parâmetros isotópicos, como $\delta^{13}C$ e a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ (BRALOWER *et al*., 1997; SCHOLLE; ARTHUR, 1980; WEISSERT *et al*., 2008).

Esta investigação focou uma seção distal da Bacia de Campos que foi atravessada por um poço da PETROBRAS, perfurado sob águas ultraprofundas. Envolveu estudo microfaciológico e quimioestratigráfico de rochas do Grupo Macaé, possibilitando avanços nas inferências paleoambientais e correlações com seções em outras partes do planeta.

1.1. Objetivos e justificativas

Este trabalho objetiva detalhar a evolução paleoambiental da sucessão carbonática acima referida e estabelecer sua correlação com seções coevas de outras partes do planeta, por meio da integração do estudo microfaciológico e quimioestratigráfico. O estudo focou os calcários da porção basal do poço CD-1, que estão assentados imediatamente após a sequência evaporítica da Formação Retiro. Investigou, portanto, rochas particularmente interessantes para a compreensão da fase mais antiga do Atlântico Sul na bacia e sua associação a eventos globais contemporâneos.

A maior parte dos estudos publicados a respeito das rochas carbonáticas do Grupo Macaé foram realizados nas porções mais proximais da bacia, onde estão presentes carbonatos de águas rasas, constituintes de importantes reservatórios e campos petrolíferos, descobertos na década de 1970 (BRUHN *et al.*, 2003; DIAS-BRITO, 1987; SPADINI *et al*., 1988). Consequentemente, os modelos presentes são baseados quase totalmente em informações provenientes destas regiões, carecendo de dados das porções mais distais, situadas sob águas profundas, o que torna esta pesquisa oportuna.

Adicionalmente, os calcários pelágicos, tais quais os investigados por este estudo, são mais adequados para correlações regionais e globais por meio da quimioestratigrafia isotópica, em vista de sua menor susceptibilidade às alterações diagenéticas, além de representarem a composição média dos constituintes marinhos (WEISSERT *et al*., 2008).

1.2. Localização da área de estudo

O poço CD-1 foi perfurado sob uma lâmina d'água de aproximadamente 2850 m, em águas ultraprofundas da Bacia de Campos, na Margem Continental Sudeste Brasileira (Figura 1).

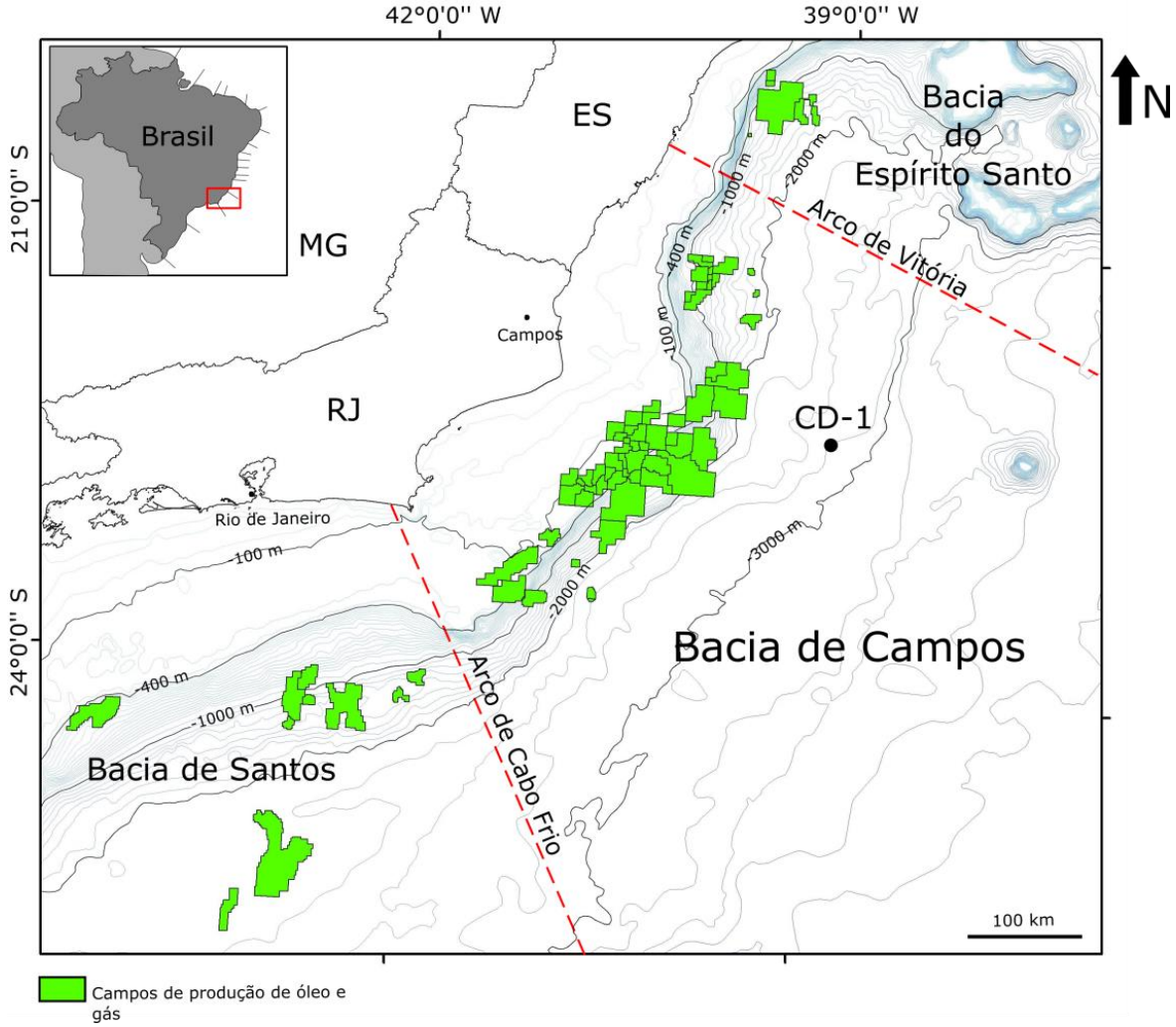


Figura 1: Localização da Bacia de Campos, com a posição aproximada do poço CD-1. Em verde, a representação dos principais campos produtores de óleo e gás (BDEP-ANP, 2014).

CAPÍTULO 2 - CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. Bacias da Margem Continental Brasileira

As bacias da Margem Continental do Brasil têm sua origem ligada à ruptura do Gondwana e consequente abertura do Oceano Atlântico Sul. Ponte e Asmus (2004), com base em critérios estratigráficos e tectono-estruturais, dividiram estas bacias em duas províncias, Leste e Norte. Enquanto que a Província Leste, ou Margem Leste, reúne um conjunto de treze bacias (da Bacia de Pelotas à Bacia de Pernambuco-Paraíba), a Província Norte abrange as cinco bacias da Margem Equatorial (Bacia Potiguar à Bacia da Foz do Amazonas).

A Margem Leste apresenta um estilo tectônico distensional, do Neojurássico ao Eocretáceo, com estruturas paralelas às do embasamento pré-cambriano (PONTE *et al.*, 1978; PONTE; ASMUS, 2004). O registro estratigráfico compreende três sequências deposicionais: (i) inferior, clástica não-marinha (Neojurássico a Eocretáceo) e relacionada à fase rifte; (ii) intermediária, evaporítica (Aptiano) depositada em relativa estabilidade tectônica; e (iii) superior, marinha (Aptiano ao Recente) referente à fase drifte, condicionada à franca expansão do assoalho oceânico.

A Margem Equatorial apresenta estilo tectônico distensional e compressivo, do Neojurássico ao Neocretáceo, com estruturas tanto paralelas quanto transversais aos lineamentos do embasamento pré-cambriano (PONTE; ASMUS, 2004). As bacias desta província não apresentam a sequência intermediária evaporítica, tendo a sequência clástica não-marinha se estendido até o Aptiano. A relação entre os estágios de rifte continental e marinho é bem definida, uma vez que há evidências de movimentos transformantes ligados ao estágio marinho.

A evolução estratigráfica das bacias da Margem Continental Brasileira resulta da interação de fatores ligados à subsidência tectônica, variação eustática do nível do mar, suprimento sedimentar e clima. Seguindo o modelo de McKenzie (1978), Chang e Kowsmann (1987) propuseram duas fases de subsidência: a primeira, mecânica, atuou na fase rifte em resposta à distensão da crosta e aumento da densidade devido à ascensão passiva do manto; a segunda, termal, decorreu do resfriamento da crosta e contração, conforme se processava a contínua acresção de crosta oceânica. Segundo Pitman (1978), a variação eustática do nível do mar durante o Mesozoico e o Paleogeno se deu por efeito da variação do volume das dorsais meso-oceânicas, que predominou sobre o efeito das glaciações. Por sua vez, o suprimento

sedimentar e o clima se relacionam à paleogeografia, com influência direta sobre a variação da linha de costa.

As bacias da Margem Leste, dentre as quais está a Bacia de Campos, apresentam na sua evolução geológica os estágios típicos de fragmentação e deriva de margem continental, com os estágios pré-rifte e rifte, transicional evaporítico, marinho restrito a oceânico. Tais estágios são representados pelas três sequências tectonoestratigráficas (CHANG; KOWSMANN, 1987; OJEDA, 1982; PONTE; ASMUS, 2004):

Sequência Continental: constituída dominantemente por sedimentos depositados na fase rifte, com sedimentos clásticos acumulados em ambientes deltaicos-lacustres durante o Neocomiano [*sic*].

Sequência Transicional: acumulada no início da fase de subsidência termal, em relativa quiescência tectônica, com deposição marcante de evaporitos em ambiente transicional lacustre-marinho, hipersalino e restrito, durante o Aptiano.

Sequência Marinha: desenvolvida com a progressiva expansão do assoalho oceânico, diminuição da salinidade e incursão definitiva de águas marinhas, podendo ser subdividida em quatro sequências deposicionais. A primeira correspondeu à instalação de uma ampla plataforma carbonática neoaptiana-albiana que, na Bacia de Sergipe-Alagoas, se estendeu até o Santoniano (KOUTSOUKOS, 1989; KOUTSOUKOS *et al*., 1991). A segunda sequência foi marcada por uma extensa transgressão, com afogamento das plataformas carbonáticas e deposição de sedimentos de águas profundas, do Cenomaniano ao Coniaciano. Do Coniaciano ao fim do Cretáceo se desenvolveu uma sequência denominada transgressiva-regressiva, a depender da bacia, resultante de um momento de nível do mar estável, com padrão de preenchimento dependente do suprimento sedimentar. Por fim, do Paleogeno ao Recente, uma sequência regressiva marcou uma fase de baixa taxa de subsidência tectônica e nível do mar descendente.

2.2. Bacia de Campos

A Bacia de Campos apresenta uma área aproximada de 100.000 km² e corresponde à bacia que mais produziu petróleo na história do país, com mais de cinco décadas de produção.

Schaller (1973) foi o primeiro autor a propor uma carta estratigráfica para a bacia, a partir de dados provenientes dos primeiros poços perfurados. Com o desenvolvimento da atividade petroleira e a crescente disponibilidade de dados foram propostas algumas atualizações, sendo a mais recente de Winter *et al.* (2007; Figura 2). Para a sua confecção foram utilizados dados sísmicos, dados de poços e tabelas bioestratigráficas internas da PETROBRAS, calibradas com a escala de tempo de Gradstein *et al.* (2004). Desta carta foram extraídas parte das informações apresentadas a seguir.

Os depósitos sedimentares da bacia correspondem às supersequências Rifte, Pós-Rifte e Drifte, com gnaisses proterozoicos da Faixa Ribeira como embasamento cristalino. Discordantemente sobre o embasamento, encontram-se basaltos da Formação Cabiúnas, de idade Hauteriviano, correlatos ao evento Serra Geral na Bacia do Paraná.

A Supersequência Rifte apresenta três sequências deposicionais, de idades Hauteriviano, Barremiano (andar local Aratu superior) e Eoaptiano (andar local Jiquiá). A sequência hauteriviana é representada por derrames basálticos da Formação Cabiúnas. A sequência barremiana é constituída pelas formações Itabapoana, composta por sedimentos siliciclásticos depositados em borda de falha, e Atafona, com sedimentos depositados em ambiente alcalino, como sugere a presença de minerais da série talco-estevensita. A sequência eoaptiana é constituída pelas formações Itabapoana, na porção proximal, e Coqueiros, constituída por folhelhos ricos em matéria orgânica e carbonatos lacustres compostos predominantemente por moluscos bivalves, formando as clássicas coquinas Lagoa Feia, distribuídas em barras.

A Supersequência Pós-Rifte abrange a porção superior do Grupo Lagoa Feia, as formações Itabapoana, Gargaú e Macabu. Em sua base, apresenta rochas argilosas (Folhelho Alagoas), discordantes à seção rifte, e estratos que marcam retrabalhamento da Coquina Jiquiá, além de arenitos e conglomerados nas porções proximais, com padrão progradacional seguido de retrogradação no topo. Apresenta conteúdo fossilífero escasso, com ostracodes e calcários microbianos na Formação Macabu, resultado do estresse ambiental (alta salinidade) presente no ambiente deposicional. No topo da sequência estão os evaporitos da Formação Retiro, topo do Grupo Lagoa Feia, no andar local Alagoas superior (DIAS, 2009). O pacote evaporítico foi de extrema importância para a posterior história deposicional da bacia, com a movimentação do sal condicionando caminhos preferenciais de fluxos hiperpicnais

responsáveis pelo depósito de areias, além de ter estruturado armadilhas em reservatórios pós-sal e definido caminhos para a migração de hidrocarbonetos (WAISMAN, 2009).

A Supersequência Drifte abrange sedimentos marinhos depositados em regime de subsidência térmica e sujeitos à deformação adiastrófica, ligadas à halocinese e estruturas associadas. Sua história foi iniciada no Albiano com a deposição dos sedimentos do Grupo Macaé, com as formações Goitacás, como leques aluviais proximais, e Quissamã, representada por calcarenitos de águas rasas ("Macaé alfa" ou "Macaé águas rasas"). Os calcilutitos da Formação Outeiro, sobrejacentes à Formação Quissamã, representam um progressivo afogamento da plataforma rasa, com a deposição de sedimentos carbonáticos pelágicos. No Cenomaniano, folhelhos e margas da Formação Imbetiba, topo do Grupo Macaé, marcam o fim da sedimentação carbonática pelágica neoalbiana, delimitada pelo Marco Chalk (SPADINI, 1982). Nesta unidade cenomaniana são identificados eventos anóxicos responsáveis pela deposição de folhelhos ricos em matéria orgânica (DIAS-BRITO, 1982; 1987; DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986). As unidades carbonáticas do Grupo Macaé serão mais detalhadas à frente.

Do Turoniano ao Recente, sedimentos do Grupo Campos, compostos pelas formações Emborê, Ubatuba e Carapebus, se interdigitam em padrões retrogradantes-progradantes. Referem-se a depósitos clásticos proximais e folhelhos e margas distais, conforme variações na relação espaço de acomodação/aporte de sedimentos da bacia.

Ocorrências de sedimentação carbonática reaparecem do Mesoeoceno ao Recente, como acumulações bioclásticas principalmente associadas a algas vermelhas, representadas pelos membros Grussaí e Siri. Quanto aos eventos magmáticos, além da Formação Cabiúnas na base da Supersequência Rifte, são identificados mais cinco eventos, um na Supersequência Pós-Rifte e quatro na Supersequência Drifte (Figura 2).

2.2.1. Rochas carbonáticas do Grupo Macaé

A deposição carbonática inicial do Grupo Macaé é representada pela Formação Quissamã, inserida na sequência K60 (Figura 3). Também chamada de "Macaé Alfa" ou "Macaé Águas Rasas", corresponde a sedimentos carbonáticos de energia moderada a alta depositados em rampa, constituindo bancos de calcarenitos oolíticos, oncolíticos e microoncolíticos não necessariamente restrito às porções proximais (Figura 4), sob ciclos de

arrasamento ascendente, de porosidade variável, (ESTEVES *et al*., 1987). Nas porções distais da bacia, há um aumento do teor de argila ("Folhelho Albiano Alfa"), com seções condensadas e na base da sequência, um sistema carbonático de planície de maré. Um espesso pacote de dolomitos, o Membro Búzios da Formção Quissamã, é encontrado na base da sequência nas porções proximais central e sul.

A sequência K60 é limitada na base pelos evaporitos da Formação Retiro, Grupo Lagoa Feia, e no topo pelo Marco Beta, uma superfície de inundação máxima, correlacionada ao Marco Glauconítico nas porções proximais. Esta sequência pode ser associada à Unidade Microbiofaciológica I (UMBF I) de Dias-Brito (1982), inserida na Sequência Nerítica Rasa depositada no Eo-Mesoalbiano (DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986; SPADINI *et al*. 1988).

Os calcários pelágicos transgressivos da Formação Outeiro encerram a deposição francamente carbonática do Grupo Macaé (sequência K70; Figura 3). Nesta unidade, estão presentes lentes arenosas turbidíticas da Formação Namorado (antigo Arenito Namorado). O limite inferior desta sequência é delimitado pelo Marco Beta nas porções distais e pela discordância que separa as formações Goitacás e Quissamã nas regiões proximais. O limite superior é dado pela discordância que marca a passagem do Cretáceo Inferior para o Superior, nas regiões proximais, e pelo Marco Chalk, nas áreas distais (WINTER *et al*., 2007). A sequência K70 é associada à Unidade Microbiofaciológica II e III (UMBF II e III; DIAS-BRITO, 1982), na Sequência Carbonática Nerítica Profunda, de idade neoalbiana (DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986; SPADINI *et al*. 1988).

A Formação Outeiro é composta por calcilutitos com predomínio de organismos planctônicos, principalmente calcisferulidos e foraminíferos planctônicos, incluindo radiolários, sobretudo na parte superior da sequência (DIAS-BRITO 1982; 1987; DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986). Nas regiões distais, há o enriquecimento em folhelhos e margas, com aumento na ocorrência de foraminíferos planctônicos, nanofósseis e radiolários. Os depósitos arenosos turbidíticos da Formação Namorado se encontram encaixados em baixos deposicionais (*intraslope basins*), gerados e controlados pela halocinese albiana.

Os sedimentos pelíticos e margas da Formação Imbetiba (sequências K82 e K84; Figura 3), de idade cenomaniana, acumularam-se em clima mais úmido e sob maior influência de águas oceânicas. Esta unidade é delimitada na base pelo Marco Chalk e nela são identificados eventos anóxicos globais, responsáveis pela deposição de folhelhos ricos em

matéria orgânica, potenciais geradores de hidrocarbonetos (DIAS-BRITO 1982; 1987; DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986).

Sob a ótica paleoceanográfica/paleoecológica, as sequências deposicionais que abrangem os carbonatos do Grupo Macaé estão incluídas na fase pré-oceânica de Dias-Brito e Azevedo (1986). Esta fase é caracterizada por baixa diversidade de organismos bentônicos e planctônicos, em ambiente nerítico raso e hipersalino, em clima quente e seco, com progressiva umidificação até o estabelecimento de clima quente e úmido, no Cenomaniano (DIAS-BRITO, 1987). Estudos paleobatimétricos de Koutsoukos e Dias-Brito (1987) estimaram que no Neoalbiano as maiores profundidades até então estudadas alcançaram de 100 a 200 m, passando no Cenomaniano a profundidades entre 200 e 300 m (AZEVEDO *et al*. 1987).

Os estudos de microfácies dos carbonatos pelágicos albianos das bacias de Santos, Campos e Jequitinhonha revelaram influência de águas do Tétis no Atlântico Sul. Entre os constituintes bióticos estão colomielidos, pitonelidos, calcisferulidos, nannoconidos, crinoides pelágicos e favuselidos (Dias-Brito, 1995; 2000). A partir da paleobiogeografia de pitonelidos, Dias-Brito (2000) propôs novos limites para o Tétis, expandindo-o e designando-o Megatétis, do qual o Atlântico Sul primitivo constituiu um golfo meridional, limitado a sul pela Dorsal de Walvis - Platô de São Paulo (Figura 5).

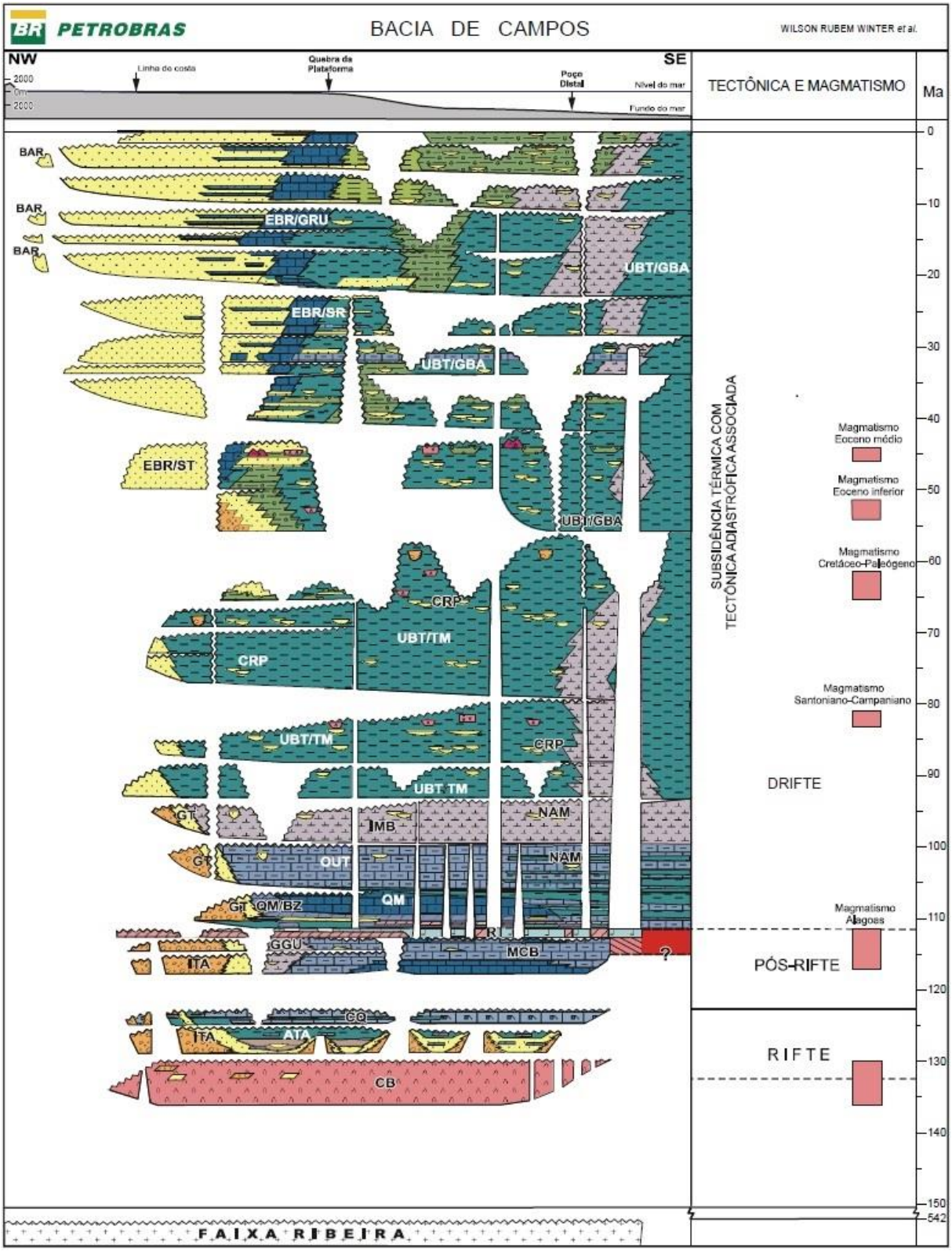
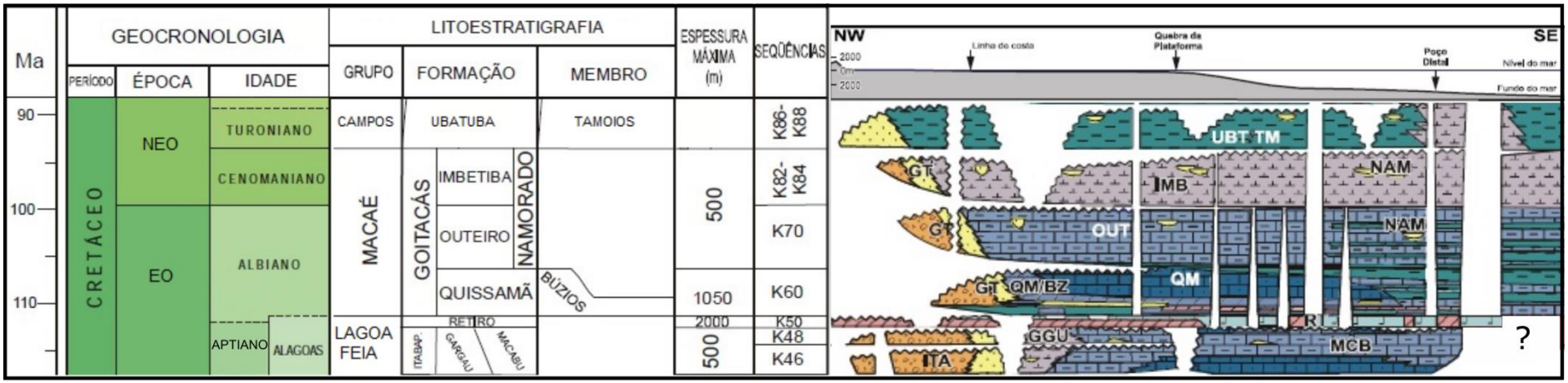


Figura 2: Carta cronoestratigráfica da Bacia de Campos (WINTER *et al.* 2007). Legenda litoestratigráfica: CB – Formação Cabiúnas; ITA – Formação Itabapoana; ATA- Formação Atafona; CQ – Formação Coqueiros; GGU – Formação Gargau; MCB – Formação Macabu; RT – Formação Retiro; GT –Formação Goitacás; QM – Formação Quissamã; QM/BZ – Formação Quissamã/Membro Búzios; OUT – Formação Outeiro; NAM – Formação Namorado; IMB – Formação Imbetiba; UBT/TM – Formação Ubatuba/Membro Tamoios; UBT/GBA – Formação Ubatuba/Membro Geribá; CRP – Formação Carapebus; EBR/ST – Formação Emborê/Membro São Tomé; EBR/SR – Formação Emborê/Membro Siri; EBR/GRU – Formação Emborê/Membro Grussaí; BAR – Formação Barreiras.



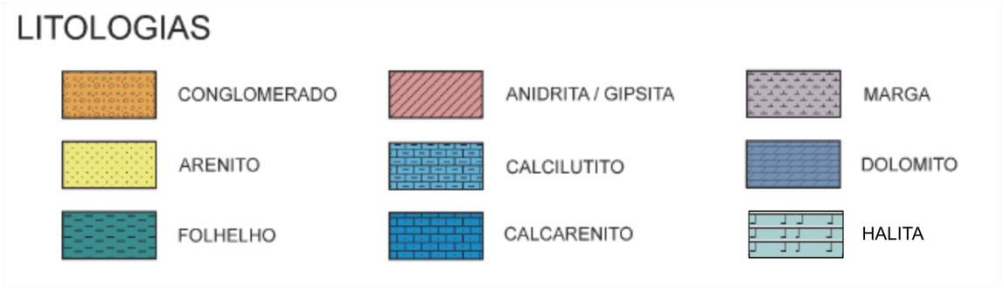


Figura 3: Detalhe da carta estratigráfica para o intervalo correspondente ao Grupo Macaé, Bacia de Campos (WINTER *et al.* 2007).

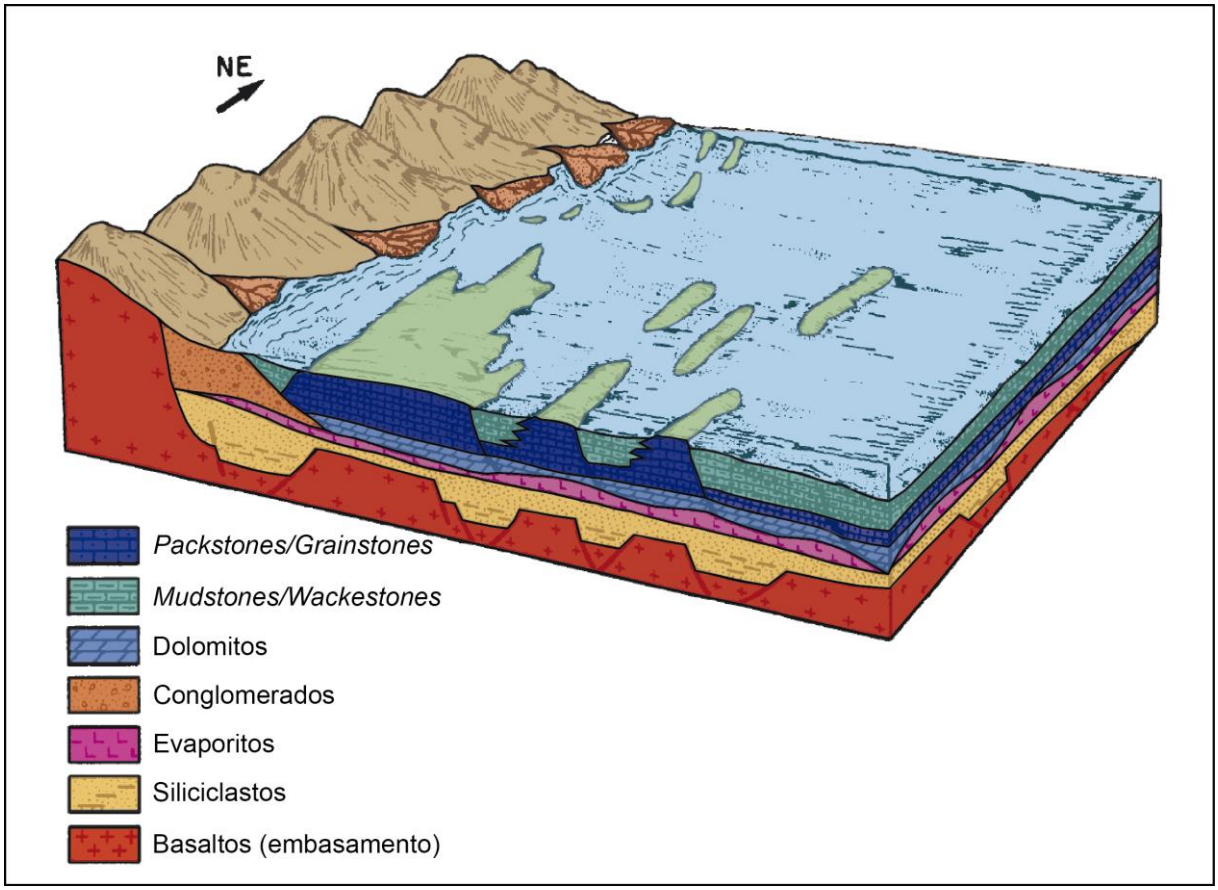


Figura 4: Distribuição de fácies e compartimentação dos calcários do Grupo Macaé em ambiente plataformal raso no eo-mesoalbiano (GUARDADO *et al*., 1989).

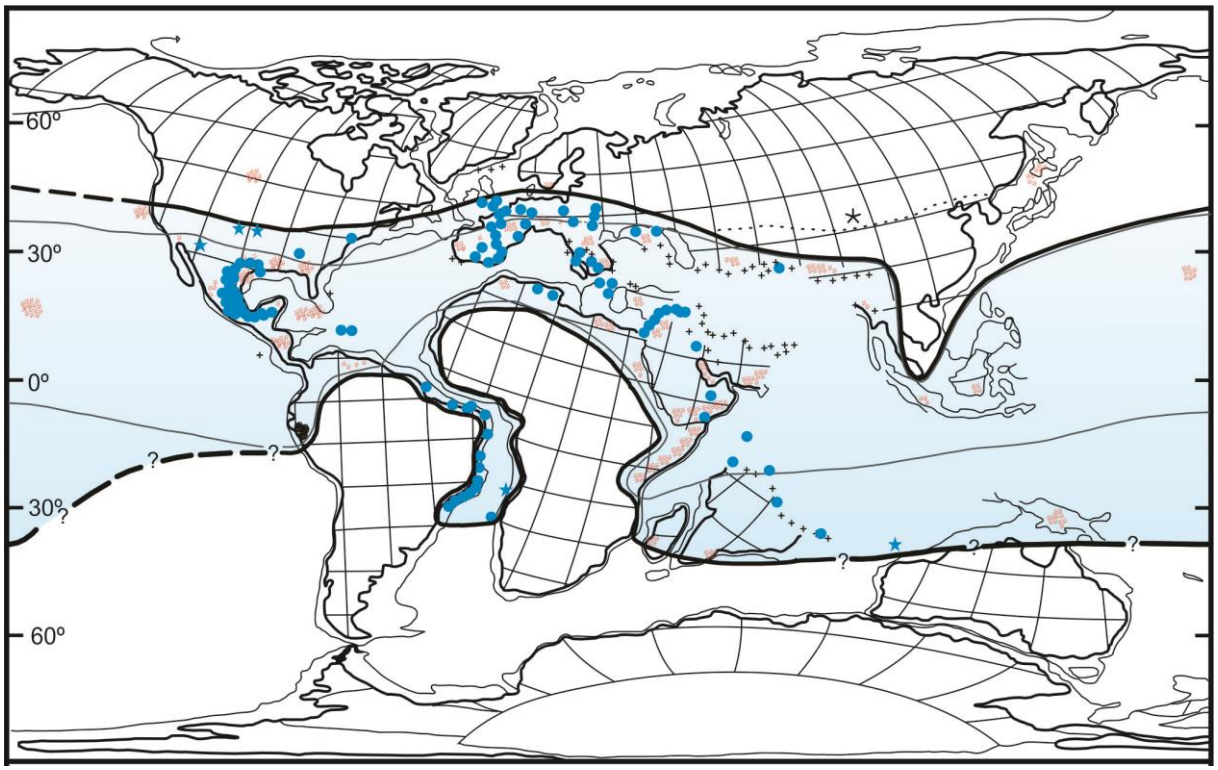


Figura 5: Área do Megatétis (DIAS-BRITO, 2000), delimitada pelas ocorrências de pitonelidos (em azul). Em vermelho, ocorrências de biolititos a corais, algas calcárias, corais-rudistas e a rudistas.

2.3. O limite Aptiano - Albiano

Devido aos dados microfaciológicos e bioestratigráficos que posicionam unidades carbonáticas imediatamente pós-sal de bacias no Atlântico Sul próximas ao limite Aptiano-Albiano, ou ainda no Neoaptiano (CHEVALIER; FISCHER, 1982; DIAS-BRITO, 1995; KOCHHANN *et al*., 2013; KOUTSOUKOS *et al*., 1991), especialmente para seções em águas relativamente profundas, este trabalho aborda as recentes discussões e tentativas de definições deste limite. Desta forma, foram feitas inferências cronoestratigráficas para o Grupo Macaé na porção distal da Bacia de Campos, a partir de critérios microfaciológicos e quimioestratigráficos.

O Grupo Macaé tem sua história deposicional associada ao Albiano (AZEVEDO, 2001; WINTER *et al*., 2007). Um histórico detalhado acerca das definições deste andar ao longo do século passado, assim como sua ocorrência no Atlântico Sul, é encontrado em Azevedo (2001). A mais recente subdivisão do Aptiano e Albiano, assim como seu histórico, é encontrada em Ogg e Hinnov (2012), pertencente à última revisão publicada da Escala de Tempo Geológico (GRADSTEIN *et al*., 2012).

O limite Aptiano – Albiano não foi definido formalmente até o momento, devido ao fato de não se ter chegado a um consenso quanto às seções portadoras de estratótipos globais (*Global Boundary Stratotype Section and Point* - GSSP) que posicionem este limite. Também não existem estratótipos definidos ao longo de todo o Aptiano e Albiano, com suas subdivisões ainda em discussão (OGG; HINNOV, 2012).

A bioestratigrafia de amonoides, classicamente utilizada nas tentativas de subdivisão dos andares Aptiano e Albiano, não é adequada para o posicionamento do limite Aptiano – Albiano, uma vez que coincide com um hiato regional associado a um limite de sequência. Adicionalmente algumas espécies são endêmicas à porção oeste da Europa. Por este motivo, as biozonas próximas ao limite não apresentam abrangência global e não podem ser utilizadas em correlações neste contexto (MUTTERLOSE *et al*., 2003), havendo necessidade da busca por outros marcos bioestratigráficos ou alternativos.

Em fácies de águas profundas do domínio tetiano, o limite Aptiano – Albiano é comumente associado a fácies argilosas referentes a quatro horizontes ricos em matéria orgânica: os níveis “Jacob”, “Kilian”, “Paquier” (ou “Urbino” na Itália) e “Leenhardt”, em ordem ascendente na estratigrafia. O Cretáceo médio contém mais de um quarto das rochas-

fonte das reservas atuais de petróleo e gás, as quais tiveram gênese associada a eventos anóxicos oceânicos globais (*Ocean Anoxic Events* - OAE; SCHLANGER; JENKYNS, 1976). Estes eventos teriam sido resultantes do aumento de bioprodutividade oceânica em resposta a condições acentuadas de efeito estufa (JENKYNS, 2010). A nomenclatura dos eventos deriva de horizontes europeus, com números associados a cada OAE.

Os quatro níveis ricos em matéria orgânica mencionados, próximos ao limite Aptiano – Albiano, são associados ao OAE 1b. Constituem um complexo conjunto de fases de excursões positivas e negativas de $\delta^{13}C$, observadas globalmente, com seções de referência situadas no sudeste da França (FÖLLMI *et al*., 2006; GALE *et al*., 2011). Alguns dos limites propostos para o Aptiano-Albiano estão em meio aos três primeiros eventos citados, com destaque para aqueles propostos por *datuns* de microfósseis próximos ao nível Kilian (e.g. PETRIZZO *et al*., 2012). Kennedy *et al*. (2000) sugeriram a associação do limite Aptiano – Albiano ao nível "Paquier", junto à base da zona de amonoide *Leymeriella tardefurcata*. Estes autores também sugeriram a seção estudada como GSSP, em Tartonne, sudeste da França. Esta seção, todavia, foi rejeitada pela Subcomissão para Estratigrafia do Cretáceo devido a deficiências ligadas aos marcos bioestratigráficos (OGG; HINNOV, 2012).

Dentre as atuais opções para o posicionamento do limite Aptiano – Albiano destacam-se (OGG; HINNOV, 2012):

(i) O surgimento do amonoide *Leymeriella schrammeni*, com seção referência em Vörhum, norte da Alemanha (HART *et al*., 1996; MUTTERLOSE *et al*., 2003). Datações U-Pb em zircões de cinzas vulcânicas logo acima deste nível apresentaram idade de 113,1 ± 0,3 Ma (SELBY *et al*., 2009). A zona *L. schrammeni* do domínio Boreal precede a zona regional *Leymeriella tardefurcata* e sobrepõe-se à ocorrência superior de *Hypacanthoplites jacobi* (MUTTERLOSE *et al*., 2003).

(ii) O surgimento do nanofóssil calcário *Prediscophaera columnata* (forma subcircular), base da zona de nanofósseis calcários NC8, logo acima do nível Kilian (e.g. HUANG *et al*., 2010). Este bioevento de nanofóssil é um candidato a marco global para o limite Aptiano – Albiano (HART *et al*., 1996; OWEN, 2002) e provavelmente ocorre próximo ao surgimento do amonoide *L. schrammeni* na Alemanha. Entretanto, o nanofóssil calcário *P. columnata* ainda encontra problemas taxonômicos (MUTTERLOSE *et al*., 2003).

(iii) Bioeventos de foraminíferos planctônicos, iniciada com a extinção da *Paraticinella rohri*, antiga *P. eubejaouaensis*, comumente utilizada na definição da base do Albiano, logo abaixo do nível Kilian, na seção Col de Pré-Guittard, Bacia Vocontiana, sudeste da França (PETRIZZO *et al*., 2012; KENNEDY *et al*. 2014). Esse limite estaria associado a uma queda brusca no número de espécies e à redução do tamanho de foraminíferos, junto a uma excursão negativa de $\delta^{13}C$ (1‰ de magnitute). O surgimento do foraminífero planctônico *Microhedbergella miniglobularis* está inserida no nível Kilian, seguida do surgimento da *Microhedbergella renilaevis* e *Microhedbergella rischi* (HUBER; LECKIE, 2011; HUBER *et al*., 2011; PETRIZZO *et al*., 2012). Essa sucessão de bioeventos de curta duração de foraminíferos planctônicos também é observada em seções provenientes de poços nos oceanos Atlântico Norte e Sul e no oceano Índico (HUBER; LECKIE, 2011).

(iv) Folhelho "Jacob", rico em matéria orgânica, com excursão isotópica de $\delta^{13}C$ associada que, de acordo com análises de cicloestratigrafia (HUANG *et al*., 2010), é cerca de dois milhões de anos mais antigo que a primeira ocorrência da *P. columnata*.

A Escala de Tempo Geológico de 2012 (GRADSTEIN *et al*., 2012) manteve o surgimento do nanofóssil calcário *P. columnata* (forma subcircular, base da biozona NC8) para a base do Albiano, assim como na Escala de Tempo Geológico de 2004 (GRADSTEIN *et al*., 2004). Este *datum* pode ser colocado em um contexto temporal global próximo à excursão de $\delta^{13}C$ e à base da zona de foraminífero planctônico *Microhedbergella rischi,* baseado na cicloestratigrafia. A idade atribuída ao limite se aproxima da datação U-Pb de 113,1 Ma na seção de Vöhrum, Alemanha (SELBY *et al*., 2009).

Também é possível que os eventos de mudanças nas espécies de foraminíferos planctônicos no intervalo Kilian sejam utilizados como principal marco para a base do Albiano (HUBER *et al*., 2011, PETRIZZO *et al*., 2012). Entretanto, considerando as recentes propostas, o limite Aptiano – Albiano pode variar em uma margem superior a dois milhões de anos, para mais ou para menos.

Herrle *et al*. (2004) propuseram a excursão negativa de $\delta^{13}C$ como alternativa para o limite Aptiano – Albiano, na Bacia Vocontiana, sem deixar de lado calibrações com a bioestratigrafia. Os autores sugeriram o limite no ponto de quebra do perfil de $\delta^{13}C$ no

Neoaptiano, na inflexão de uma excursão positiva para a instalação de uma excursão negativa pronunciada, de 3‰ para 1‰, pouco abaixo do topo da zona de foraminíferos planctônicos *Ticinella eubejaouaensis* (atual *Paraticinella rohri)* e do nível Kilian.

Trabalhos mais recentes também consideraram as excursões negativas de $\delta^{13}C$ relacionados ao OAE 1b (da ordem de 1,5 a 2,5‰) como portadoras do limite Aptiano – Albiano, entre os dois níveis intermediários ricos em matéria orgânica desse evento (Kilian e Paquier/Urbino - FOLLMI *et al*., 2006; GALE *et al*., 2011; HUBER *et al*., 2011; PETRIZZO *et al*., 2012; SABATINO *et al*., 2015). Huber *et al*. (2011), ao estudarem a seção ODP 1049 no Atlântico Norte, reajustaram o limite Aptiano – Albiano da seção de Herrle *et al*. (2004) na Bacia Vocontiana para coincidir com a extinção do foraminífero planctônico *Paraticinella eubejouaensis*, junto ao nível Kilian. Esta solução segue os bioeventos de foraminíferos planctônicos de Huber e Leckie (2011), confirmados por Petrizzo *et al*. (2012).

Kennedy *et al*. (2014) formalizaram a proposta da seção Col de Pré-Guittard, no sudeste da França, como candidata à GSSP portadora do limite Aptiano – Albiano, marcado pela primeira ocorrência do foraminífero planctônico *Microhedbergella renilaevis* (HUBER; LECKIE, 2011). A curva de $\delta^{13}C$ para esta seção foi apresentada por Petrizzo *et al*. (2012), com o limite coincidindo com o mínimo da excursão negativa ($\delta^{13}C \sim 1,5‰$). Os autores defendem que a proposta torna possível o estabelecimento de correlações globais, da França até os oceanos Atlântico e Índico.

Sabatino *et al*. (2015) identificaram os quatro níveis ricos em matéria orgânica representantes do OAE 1b, a partir da quimioestratigrafia e bioestratigrafia de alta resolução na seção Poggio le Guaine, Bacia Umbria-Marche, Itália. São constituídos por quatro níveis de folhelhos escuros com altos teores de COT precedidos por excursões negativas de $\delta^{13}C$. Os níveis Kilian e Paquier/Urbino apresentam aumento dos valores de $\delta^{13}C_{org}$, sendo que o limite Aptiano – Albiano foi posicionado no primeiro deles.

Apesar do limite Aptiano-Albiano ser marcado por um hiato na seção estudada por Huber *et al*. (2011), a mudança nos valores de $\delta^{13}C$ sugerem maiores mudanças na paleoceanografia, ao menos no primitivo oceano Atlântico Norte. Ludvigson *et al*. (2015) identificaram as excursões de $\delta^{13}C$ do limite Aptiano – Albiano em carbonatos continentais, a partir do estudo de paleossolos da Formação Cedar Mountain, EUA. Isto implica que as flutuações no ciclo de carbono teriam afetado todo sistema oceano-atmosfera-clima, o que foi associado às atividades vulcânicas da província ígnea de Kerguelen, sul do Oceano Índico. O

pico da excursão positiva de $\delta^{13}C$ (C10), proposta por Herrle *et al*. (2004) como limite Aptiano – Albiano, corresponderia a um pico de pCO_2 atmosférico de aproximadamente 1200 ppm, seguido de queda ao longo do Albiano, representado pelas excursões negativas de $\delta^{13}C$.

Outro indicador potencial é a razão de $^{87}Sr/^{86}Sr$ em carbonatos, a qual sofre uma queda a um mínimo pronunciado no Cretáceo de aproximadamente 0,7073, pouco antes do atual limite Aptiano – Albiano (base da zona *P. columnata*). Esta queda nos valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ pode estar associada ao evento vulcânico Kerguelen, com aumento brusco ao longo do Eoalbiano, estabilizando em valores próximos de 0,7075 no Neoalbiano (BRALOWER *et al*., 1997; HUBER *et al*., 2011; OGG; HINNOV, 2012).

No Atlântico Sul Central, acima da Dorsal de São Paulo – Walvis, depósitos marinhos pós-sal neoaptianos são encontrados na Bacia de Sergipe-Alagoas, na Formação Riachuelo, com microfauna com afinidades ao Tétis norte-atlântico (KOUTSOUKOS, 1989; KOUTSOUKOS *et al*., 1991). A seção neoaptiana-eoalbiana nesta bacia também apresenta registro de condições de anoxia intermitentes, com níveis ricos em matéria orgânica (KOUTSOUKOS *et al*., 1991).

Associações microfaciológicas tetianas foram detectadas nas bacias de Santos (Formação Guarujá) e Jequitinhonha (Formação Regência), com a presença de calpionelidos, pitonelidos, cadosinidos, estomiosferidos, nanoconidos, foraminíferos e microcrinoides (saccocomidos e roveacrinidos). Destacam-se o foraminífero planctônico *Favusella washitensis* e o colomielido *Colomiella recta* (CARVALHO *et al*., 1999; DIAS-BRITO, 1995; 1999; 2002), também encontrados no presente estudo. A associação *Favusella* spp. e *Colomiella recta* é encontrada em seções carbonáticas do México (GONZÁLEZ-LEÓN *et al*., 2008; LONGORIA; MONREAL, 1991; 2009; MONREAL; LONGORIA, 2000; NÚÑEZ-USECHE; BARRAGÁN, 2012), Golfo do México (PREMOLI-SILVA; MCNULTY, 1984), e Cárpatos Ocidentais (DANILOVA; PEJOVIC, 1981; MICHALÍK; SOTÁK, 1990; MICHALÍK *et al*., 2012) e estão posicionadas no intervalo Aptiano superior-Albiano inferior, confirmando a influência de águas tetianas no Atlântico Sul Central em tempos neoaptianos/eoalbianos (DIAS-BRITO, 2000).

Dias-Brito (1995) ao analisar o poço 1-SPS-6 na Bacia de Santos, detectou a presença de *Colomiella recta e Colomiella mexicana* próxima à base da seção, atribuindo ao intervalo Albiano inferior, baseado em trabalhos no Golfo do México (e.g. MCNULTY, 1985). Devido ao fato do poço não ter atingido a camada de sal, interrompido a poucas centenas de metros

acima dela, o autor sugeriu a possibilidade da existência de uma seção aptiana marinha pós-sal nesta bacia.

Em recente revisão dos foraminíferos planctônicos do poço DSDP 364, na Bacia de Kwanza (Angola), Kochhann *et al*. (2013) identificaram as biozonas *Hedbergella trocoidea* (Neoaptiano), *Paraticinella eubejaouaensis* (atual *Paraticinella rohri*; Neoaptiano), *Microhedbergella rischi* (Eoalbiano) e *Pseudothalmanninella ticinensis* (Neoalbiano). Segundo os autores, o limite Aptiano – Albiano estaria em um intervalo não amostrado, entre as zonas *Paraticinella eubejaouaensis* e *Microhedbergella rischi*, sendo reportados os bioeventos de foraminíferos planctônicos, como extinções e mudanças morfológicas (HUBER; LECKIE, 2011; PETRIZZO *et al*. 2012).

Em suma, os dados presentes nos trabalhos acima citados apontam para a possibilidade da presença de estratos aptianos marinhos nestas bacias do Atlântico Sul, porém ainda não formalmente registrados na Bacia de Campos. O presente estudo em uma seção distal em águas ultraprofundas na bacia, na qual é encontrada associação *Favusella* spp. e *Colomiella recta,* aliada à presença de níveis carbonáticos ricos em matéria orgânica, pode indicar proximidade ao limite Aptiano – Albiano e requer atenção quanto a sua possível identificação e caracterização.

CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Quimioestratigrafia em rochas carbonáticas

Poucos trabalhos se propuseram a estabelecer um conceito para a quimioestratigrafia, ou estratigrafia química, podendo ser definida basicamente como o uso de assinaturas geoquímicas das rochas para caracterização e correlação de estratos (RODRIGUES, 2005; WEISSERT *et al*., 2008). Em recente publicação, Ramkumar (2015) propôs a padronização de terminologias voltadas para aplicação da quimioestratigrafia como um método estratigráfico formal, seguindo as definições da Comissão Internacional de Estratigrafia (ICS). O autor sugeriu a definição de Quimioestratigrafia como "o estudo da variabilidade geoquímica espacial e temporal das rochas, visando o estabelecimento de unidades 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, p. 4).

As assinaturas geoquímicas em questão podem refletir a fonte de sedimentos, o ambiente deposicional e também processos pós-deposicionais. Mudanças nestes controles podem não ser aparentes nas sucessões de rochas, porém quase sempre resultam em diferenças na composição geoquímica das mesmas, como variações em razões isotópicas e conteúdos elementares. As principais forçantes controladoras da composição geoquímica das rochas são o contexto geotectônico, clima e processos de produção e preservação de sedimentos (RAMKUMAR, 2015).

Dessa forma, a quimioestratigrafia possibilita a subdivisão de uma sucessão rochosa em estratos com composições geoquímicas características, de forma espacial e temporal, permitindo a correlação entre estratos coevos e avanços nas inferências sobre os processos atuantes no meio deposicional. Assim como a estratigrafia clássica, a quimioestratigrafia não se restringe às sucessões sedimentares, embora seja neste tipo de rocha sua maior aplicação. Esta área ganha força principalmente quando outras ferramentas apresentam limitações, como no caso de seções com conteúdo fossilífero escasso ou ausente para aplicação da bioestratigrafia (RODRIGUES, 2005; RAMKUMAR, 2015).

Devido ao curto tempo de mistura do sistema oceano-atmosfera, da ordem de milhares de anos, algumas assinaturas referentes a mudanças globais na composição atmosférica e/ou da água do mar podem estar registradas em depósitos marinhos ou continentais, a partir de

alguns parâmetros geoquímicos ($\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, entre outros). Portanto, nestas situações estes parâmetros podem ser utilizados como marcos estratigráficos precisos (WEISSERT *et al*., 2008).

Para melhor compreensão e interpretação dos dados geoquímicos é necessário o conhecimento básico sobre os processos controladores da assinatura geoquímica das rochas analisadas, conforme o parâmetro utilizado, apresentados a seguir.

3.1.1. Isótopos de Carbono e Oxigênio

O carbono possui dois isótopos estáveis, o ^{12}C e o ^{13}C, com abundâncias relativas no planeta de 98,93% e 1,07%, respectivamente. Nos sedimentos, os dois principais reservatórios de carbono são a matéria orgânica e as rochas carbonáticas, que diferem quanto ao fracionamento isotópico. A variação natural da composição isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) nos materiais terrestres pode chegar a valores maiores que 120‰, desde carbonatos com valores próximos a 20‰, até moléculas de metano leves com valores menores que -100‰ (HOEFS, 2009).

As diferenças entre os reservatórios de carbono nos sedimentos se devem pela presença de dois mecanismos distintos de fracionamento. Durante a fotossíntese, devido a efeitos isotópicos cinéticos, a matéria orgânica sintetizada concentra o isótopo leve ^{12}C, de mais fácil metabolização. Já no sistema inorgânico "$CO_{2atm} - HCO_3^-{}_{aq} - CaCO_{3sólido}$" reações de troca isotópica sob equilíbrio termodinâmico levam ao enriquecimento de ^{13}C nos carbonatos. Dessa forma, os dois principais reservatórios de carbono do planeta apresentam composições isotópicas bem distintas, sendo os carbonatos marinhos isotopicamente pesados, com $\delta^{13}C$ médio de 0‰, e a matéria orgânica biogênica isotopicamente leve, com valores de $\delta^{13}C_{org}$ em torno de -25‰ (HOEFS, 2009; NEWTON; BOTTRELL; 2007).

O parâmetro $\delta^{13}C_{org}$ corresponde à composição isotópica da matéria orgânica e sua utilização é ampla, como na determinação de fonte de matéria orgânica em sedimentos recentes, tipos de matéria orgânica, correlações de rochas geradoras, quimoestratigrafia, análises paleoceanográficas e paleoambientais (TYSON, 1995). A assinatura da matéria orgânica varia conforme sua origem, com o carbono orgânico de organismos fotossintetizantes terrestres C3 tendo valores em torno de -27‰ e marinhos em torno de -

22‰. Já o carbono orgânico resultante dos organismos fotossintetizantes C4 apresenta menor fracionamento, com valores em torno de -13‰ (NEWTON; BOTTRELL; 2007).

A composição isotópica dos carbonatos marinhos ($\delta^{13}C$) está, em princípio, relacionada àquela do íon bicarbonato (HCO_3^-) dissolvido. Em geral, as variações na curva de $\delta^{13}C$ são interpretadas em função da taxa de carbono orgânico soterrada e, por sua vez, relacionada à produtividade e preservação de matéria orgânica. Altas taxas de soterramento (preservação) e/ou produção de matéria orgânica levariam ao empobrecimento de ^{12}C nas águas e consequente aumento de $\delta^{13}C$ nos carbonatos, enquanto que uma queda na produtividade e/ou aumento da oxidação da matéria orgânica resultariam na devolução de ^{12}C para o meio e diminuição dos valores de $\delta^{13}C$ nos carbonatos (HOEFS, 2009; SCHOLLE; ARTHUR; 1980; VEIZER *et al*., 1999). Para os dois reservatórios sedimentares de carbono, o balanço de massa isotópico é representado pela seguinte equação (HAYES *et al*., 1999, HOEFS, 2009; NEWTON; BOTTRELL; 2007):

$$\delta^{13}C_{entrada} = f_{org}\,\delta^{13}C_{org} + (1-f_{org})\,\delta^{13}C$$

Na qual f_{org} é a fração de carbono orgânico soterrada com o sedimento, com altos valores associados a altas produtividades primárias e/ou preservação de matéria orgânica. Consequentemente, medindo-se $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$ e assumindo-se $\delta^{13}C_{entrada}$ como a composição isotópica média global, próxima aos valores do manto (-5‰), pode-se calcular f_{org}, como a taxa de soterramento de matéria orgânica nos sedimentos, em porcentagem, segundo a equação:

$$f_{org} = [(\delta^{13}C_{entrada} - \delta^{13}C) / (\delta^{13}C_{org} - \delta^{13}C)] \times 100$$

Outro parâmetro que pode ser calculado é o grau de fracionamento isotópico simplificado ($\Delta^{13}C$), como a diferença entre a composição isotópica do carbonato e do carbono orgânico sedimentado:

$$\Delta^{13}C = \delta^{13}C - \delta^{13}C_{org}$$

O $\Delta^{13}C$ permite inferências sobre os processos atuantes no fracionamento isotópico de carbono no meio e sobre as forçantes controladoras da preservação da matéria orgânica nos sedimentos (HOLLANDER *et al*., 1992; 1993, HAYES *et al*., 1999; KUMP; ARTHUR, 1999).

Existem outros processos que influenciam na assinatura de $\delta^{13}C$ nos carbonatos, principalmente aqueles associados à eodiagênese. Abaixo da interface água-sedimento, reações de oxidação da matéria orgânica levam ao enriquecimento de ^{12}C nos fluidos intersticiais, que podem ser assimilados pelos carbonatos durante a eodiagênese, diminuindo os valores de $\delta^{13}C$ (HOEFS, 2009). As duas principais reações são a degradação óxica e a sulfato-redução, a depender da disponibilidade de O_2 no meio (CANFIELD, 1989; 1991). Em condições subóxicas/anóxicas[1], na presença de sulfato, a sulfato-redução é a principal reação de degradação de matéria orgânica, a partir da redução do SO_4^{2-} por ação das Bactérias Sulfato-Redutoras (BSR). Na ausência de sulfato e em condições subóxicas/anóxicas, a atividade de arqueas metanogênicas se faz presente e tem como produtos o metano, enriquecido em ^{12}C, e dióxido de carbono, por sua vez enriquecido em ^{13}C, podendo influenciar a precipitação de carbonatos com valores $\delta^{13}C$ mais elevados (HUDSON, 1977).

Apesar de apresentar variações espaciais relacionadas a fatores biológicos e profundidade (KROOPNICK, 1985), o parâmetro $\delta^{13}C$ tem suas variações ao longo do tempo geológico relacionadas às perturbações no ciclo global de carbono, tornando este parâmetro de ampla utilização na quimioestratigrafia isotópica, como ferramenta de correlação estratigráfica e estudos paleoambientais. Conforme os mecanismos de fracionamento apresentados, os isótopos de carbono registram a composição isotópica dos diferentes reservatórios no passado e a redistribuição deste elemento entre eles, podendo-se inferir a natureza do ciclo geoquímico e das mudanças que acompanharam os maiores eventos na história do planeta (NEWTON; BOTTRELL; 2007; VEIZER *et al*., 1999; SCHOLLE; ARTHUR, 1980; WEISSERT *et al*., 2008). Saltzman e Thomas (2012) apresentaram a mais recente curva de $\delta^{13}C$ para o Cretáceo (Figura 6), com dados compilados de Katz *et al*. (2005). Nesta, é possível notar as maiores excursões positivas marcando os eventos anóxicos oceânicos (JENKYNS, 2010).

[1] Segundo a terminologia de oxigenação do meio de Tyson e Pearson (1991).

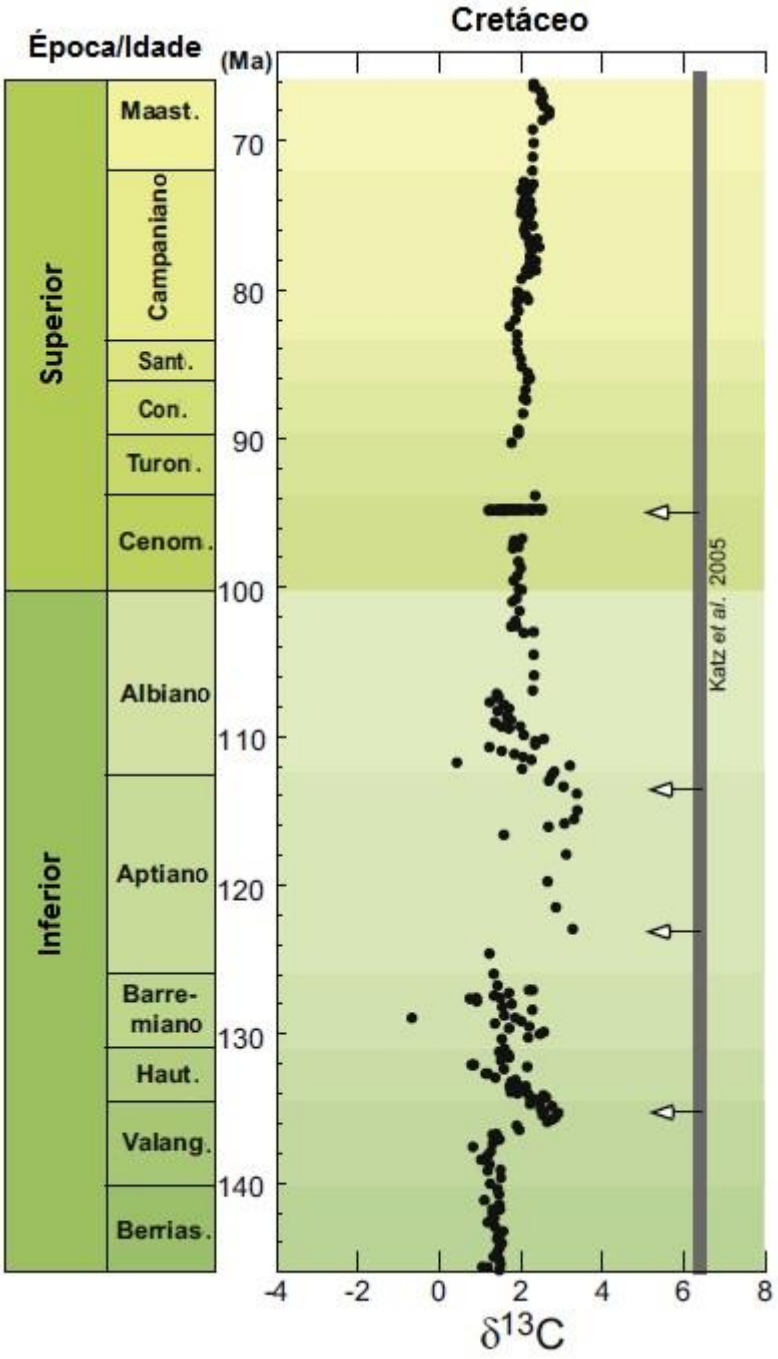


Figura 6: Curva de $\delta^{13}C$ para o Cretáceo com dados compilados de Katz *et al*. 2005. As setas indicam as maiores excursões positivas associadas aos eventos anóxicos oceânicos (extraído de Saltzman e Thomas, 2012).

O oxigênio apresenta três isótopos estáveis - ^{16}O, ^{17}O e ^{18}O - com abudâncias na natureza de 99,757%, 0,028% e 0,205%, respectivamente. Os isótopos de oxigênio têm seu fracionamento ligado à temperatura da água e ao processo de evaporação. 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 entre ^{18}O e ^{16}O. Dessa forma, quanto maior a temperatura de cristalização de um carbonato, menor o enriquecimento em ^{18}O, com valores $\delta^{18}O$ mais baixos quando comparados àqueles precipitados em temperaturas mais baixas (EPSTEIN *et al*., 1951). Já a evaporação, uma reação em desequilíbrio termodinâmico, leva à concentração do isótopo leve (^{16}O) no vapor, devido à molécula de $H_2{}^{16}O$ possuir menor pressão vapor, enriquecendo o meio aquoso em ^{18}O (FAURE, 1986). Portanto, a composição isotópica do carbonato depende da temperatura e da composição do fluido de precipitação.

As flutuações de longa duração na curva de $\delta^{18}O$ dos oceanos são relacionadas aos ciclos de glaciação, controlada pela variação do volume de gelo continental (HOEFS, 2009; SHACKLETON; OPDYKE, 1977). O vapor d'água que se desloca para o interior dos continentes e/ou altas latitudes se torna progressivamente mais enriquecido em ^{16}O, com valores mais baixos de $\delta^{18}O$. Em condições de glaciação, o volume de gelo terá composição $\delta^{18}O$ mais leve em relação à composição dos oceanos. Por conta da temperatura das águas profundas dos oceanos serem relativamente constantes ao longo do tempo, os sedimentos de fundo registram mudanças na composição química da água, controlada pelo efeito volume de gelo. Apenas os constituintes carbonáticos planctônicos teriam sua composição isotópica afetada pela temperatura junto à composição isotópica da água (HOEFS, 2009).

As curvas globais de $\delta^{18}O$ propostas para os oceanos ao longo do tempo geológico apresentam uma diminuição dos valores com o aumento das idades. Dentre as possíveis interpretações está a de que os oceanos antigos seriam muito mais quentes que os atuais. Porém, alterações diagenéticas geralmente empobrecem os carbonatos e demais fases em $\delta^{18}O$, o que leva às maiores discussões relacionadas à natureza do sinal isotópico, como primário ou diagenético (VEIZER; HOEFS, 1976; VEIZER *et al*., 1999; JAFFRÉS *et al*., 2007).

O parâmetro $\delta^{18}O$ é mais susceptível a alterações pós-deposicionais quando comparado ao parâmetro $\delta^{13}C$, por conta dos fluidos possuírem muito mais átomos de oxigênio do que carbono. Isto torna sua interpretação mais complexa, com menor potencial

para correlação estratigráfica (FONT *et al.,* 2006; VEIZER *et al.*, 1999; WEISSERT *et al*., 2008).

3.1.2. Isótopos de Estrôncio

Nos estudos quimioestratigráficos, os isótopos de estrôncio são apresentados pela razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, na qual o ^{87}Sr é um isótopo radiogênico oriundo do decaimento radioativo do ^{87}Rb, enquanto que o ^{86}Sr é um isótopo não-radiogênico. Devido às semelhanças no comportamento geoquímico, o íon Sr^{2+} substitui preferencialmente o Ca^{2+} na estrutura mineral, enquanto o Rb^{+} substitui o K^{+} (BANNER, 2004).

Na água do mar, a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ é controlada pela relação entre o fluxo de estrôncio oriundo do intemperismo de rochas continentais silicáticas, ricas em Rb e razões mais radiogênicas, e o fluxo de estrôncio mantélico, via dorsais meso-oceânicas e/ou intemperismo de rochas cálcicas derivadas do manto expostas nos continentes, com razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ menos radiogênicas (PALMER; EDMOND, 1992).

O tempo de residência do Sr no oceano (na ordem de 10^6 anos) é muito maior do que o tempo de mistura de águas do oceano (da ordem de 10^3 anos); logo, a composição isotópica pode ser considerada característica de um dado espaço de tempo geológico (MCARTHUR *et al*., 2012). Portanto, serão encontradas as mesmas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ para minerais precipitados num dado espaço de tempo a partir da mesma solução, em oceanos interligados. A partir dessa premissa, as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ são utilizadas como ferramenta de correlação estratigráfica, por meio da comparação com as curvas globais para esta razão ao longo do tempo geológico. Em geral, tais curvas são construídas a partir de dados compilados da literatura, para os diversos intervalos geológicos, calibradas com dados bioestratigráficos e geocronológicos.

A curva de Sr mais recentemente proposta foi apresentada por McArthur *et al*. (2012 - Figura 7), na última atualização da Escala de Tempo Geológico (GRADSTEIN *et al*., 2012). Para o intervalo Aptiano – Albiano, estes autores utilizaram os dados da curva proposta por Bralower *et al*. (1997 - Figura 8), constituídos a partir de análises em foraminíferos planctônicos, bentônicos e inoceramidos de poços do DSDP e ODP.

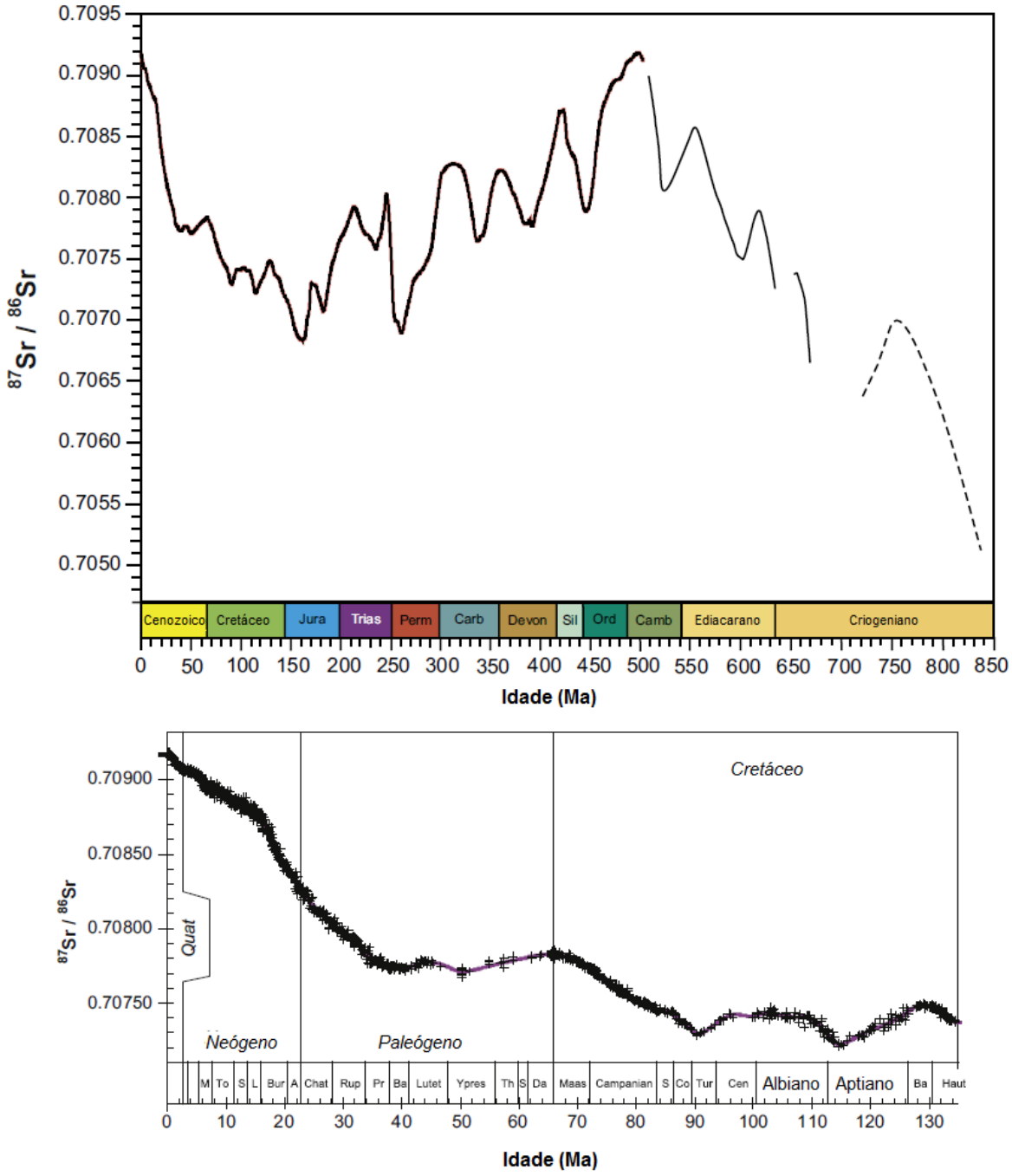


Figura 7: Curva das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ para todo o Fanerozoico e Neoproterozoico, com detalhe para o intervalo do Cretáceo inferior ao Recente (McArthur *et al*. 2012).

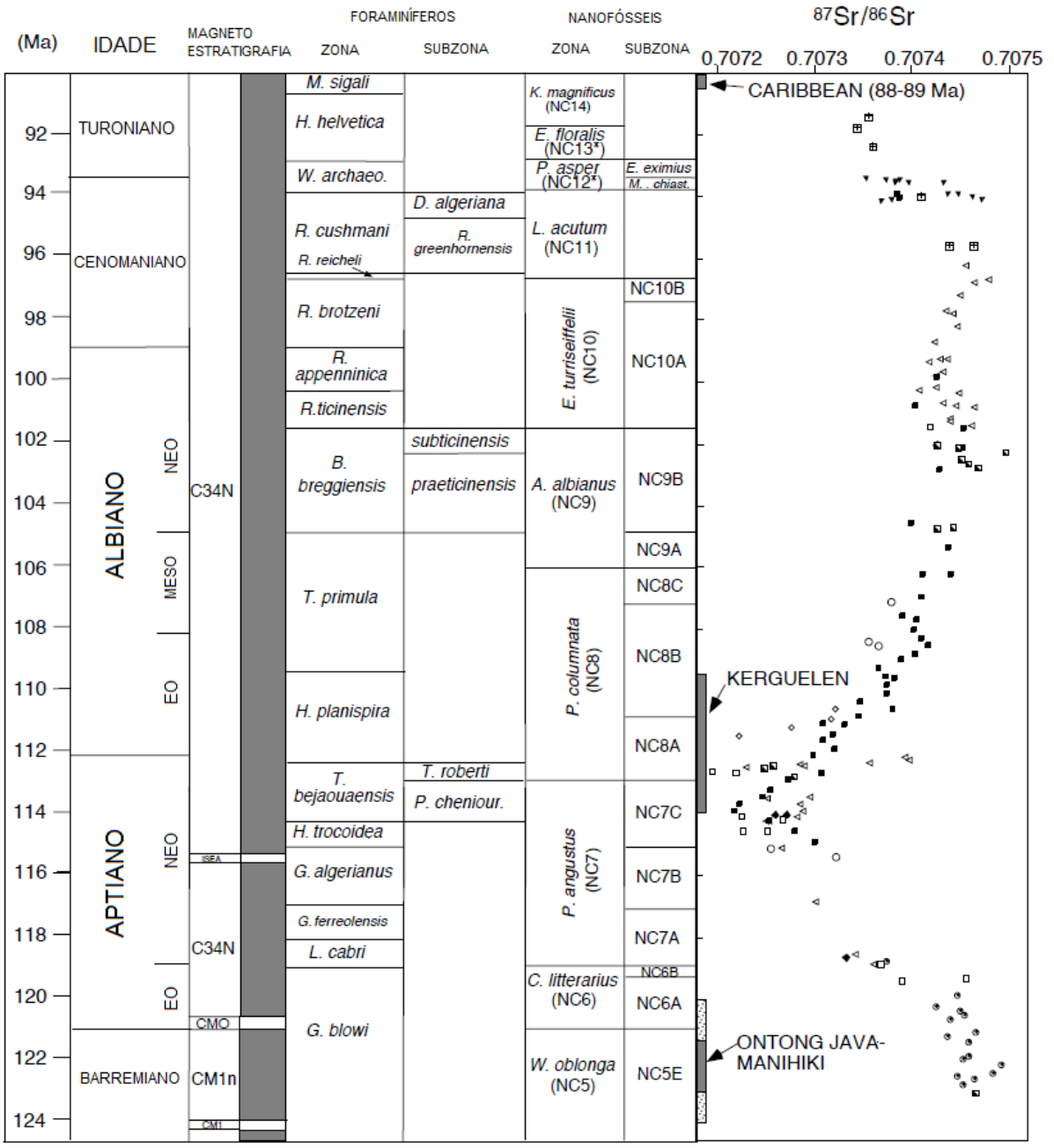


Figura 8: Curva de $^{87}Sr/^{86}Sr$ para o Cretáceo médio e sua associação com as biozonas de foraminíferos e nanofósseis, além da magnetoestratigrafia, que permitiram a calibração cronoestratigráfica dos valores. No lado esquerdo da curva, são marcados três episódios vulcânicos associados – Ontong Java-Manihiki, Kerguelen e Caribbean (BRALOWER *et al*. 1997).

3.1.3. Considerações acerca da quimioestratigrafia isotópica

A aplicação da quimioestratigrafia isotópica como ferramenta de correlação entre sucessões carbonáticas necessita da avaliação da assinatura primária das rochas, por meio de alguns parâmetros geoquímicos. Desta forma, evita-se a utilização de dados com influência de fatores diagenéticos locais, que possam inviabilizar a correlação entre seções. Além disso, para correlações regionais e globais utilizando-se a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ é necessária a análise paleogeográfica, de modo que a premissa do método seja respeitada, ou seja, de que a deposição dos carbonatos tenha ocorrido sob um sistema isotópico homogeneizado ou controlado pelas mesmas forçantes (PAULA-SANTOS *et al*., 2015).

Para a investigação da atuação de processos pós-deposicionais sobre a assinatura isotópica das rochas carbonáticas são utilizadas razões goquímicas, tais como Sr/Ca, Fe/Sr, Rb/Sr, além dos próprios parâmetros $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ (FÖLLING; FRIMMEL, 2002; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999; KAUFMAN; KNOLL, 1995).

Os principais processos que podem alterar a composição isotópica primária das rochas carbonáticas estão associados à diagênese, principalmente o neomorfismo (HUDSON, 1977). Tais alterações diminuem os teores de Sr e aumentam os teores de Mn e Fe (BANNER, 1995; BRAND; VEIZER, 1980; VEIZER, 1983). Para o caso de diagênese meteórica há diminuição dos valores de $\delta^{18}O$ pela ação das águas meteóricas "leves", ricas em ^{16}O (KAH, 2000; KAUFMAN; KNOLL, 1995), o que pode ser acompanhado pela queda dos valores de $\delta^{13}C$ por influência de ^{12}C continental. Por esta razão, correlações positivas entre $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ geralmente são interpretadas como alteração diagenética devido à depleção de ^{13}C e ^{18}O (SCHOLLE; ARTHUR, 1980; VEIZER *et al*., 1999).

A razão Rb/Sr é um indicador da contribuição terrígena/siliciclástica nas rochas carbonáticas, devido à substituição de K por Rb em silicatos, como a mica e os feldspatos potássicos. Uma alta nessa razão pode refletir em altas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, devido ao decaimento do ^{87}Rb para ^{87}Sr e sua incorporação nos carbonatos durante processos diagenéticos, não podendo ser considerada primária (BANNER, 2004; FÖLLING; FRIMMEL, 2002; HALVERSON *et al.*, 2007).

3.1.4. Elementos Terras Raras

O grupo dos Elementos Terras Raras (ETR) compreende a série dos lantanídeos (Lantânio ao Lutécio – La ao Lu), junto ao Escândio (Sc) e Ítrio (Y), apresentando comportamento geoquímico homogêneo. Estes elementos possuem preenchimento gradual do orbital eletrônico 4f, com progressiva diminuição do raio iônico (contração dos lantanídeos), resultando em mudanças sensíveis em suas propriedades químicas (NOZAKI, 2001). Tais mudanças de propriedades tornam os ETR um grupo único na geoquímica marinha, fornecendo informações paleoambientais a partir do fracionamento de alguns destes elementos no meio (DE BAAR *et al*., 1985; ELDERFIELD; GREAVES, 1982; NOZAKI, 2001).

Estes elementos estão presentes como cátions trivalentes, com estado de oxidação ETR^{3+} sendo a forma mais estável. Os cátions La^{3+}, Gd^{3+} e Lu^{3+} apresentam orbital 4f vazio, meio-preenchido e totalmente preenchido, respectivamente, o que os tornam estáveis no meio aquoso, enriquecidos na água do mar (DE BAAR *et al*., 1985; MCLENNAN, 1994). Os cátions Ce^{4+} e Eu^{2+} são as exceções dentre os ETR quanto ao estado de oxidação, resultando em anomalias destes elementos na distribuição de ETR das rochas, conforme as condições de oxirredução do meio.

Em bacias oceânicas, as principais fontes de ETR são terrestres, via fluvial e eólica, e suas distribuições são controladas pela interação entre a retirada por adsorção no particulado em suspensão e a especiação no meio aquoso. No geral, a água do mar se apresenta enriquecida em La, com anomalias positivas quando comparadas a padrões crustais (folhelhos), e progressivamente empobrecida em ETR leves (La ao Eu), dada à remoção mais eficiente destes elementos em relação aos pesados (ALIBO; NOZAKI, 1999; DE BAAR *et al*., 1985; ELDERFIELD; GREAVES, 1982; NOZAKI, 2001).

Na água do mar, também são frequentes as anomalias de Ce, ligadas a seu estado de oxidação. Em zonas de águas oxigenadas, ocorre a oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+}, insolúvel, que é associado a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (PIPER, 1974; DE BAAR *et al*. 1985; DE BAAR, 1991; LIU *et al*., 1988; NOZAKI, 2001; PATTAN *et al*., 2005). Nestas zonas são comuns anomalias negativas de Ce nas águas, devido à remoção preferencial de Ce^{4+} em relação aos demais ETR trivalentes. Consequentemente, o material particulado apresenta anomalias positivas para o elemento, principalmente os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Em contrapartida, em zonas de mínima oxigenação, sob condições subóxicas/anóxicas, há redução

do Ce^{4+} para Ce^{3+} e consequente liberação e solubilização do elemento a partir do material particulado, resultando na atenuação das anomalias negativas ou até mesmo a presença de anomalias positivas na água do mar para o elemento (DE BAAR *et al*., 1988; NOZAKI, 2001).

A oxidação do Ce ocorreria nas primeiras centenas de metros a partir da superfície, na qual a atividade biológica é mais alta, com progressivo empobrecimento de Ce com o aumento da profundidade (ALIBO; NOZAKI, 1999; DE BAAR *et al*., 1985; MOFFET, 1990; SHOLKOVITZ; SCHNEIDER, 1991). Quanto às zonas de redução do Ce e consequente solubilização na água, De Baar *et al*. (1988) apresentaram os perfis de ETR ao longo da Trincheira de Cariaco, Mar do Caribe, e associaram o aumento abrupto na concentração do Ce à interface O_2 - H_2S, obtendo-se anomalias positivas do elemento.

A redução do Eu^{3+} para a forma Eu^{2+} ocorre mais frequentemente em processos magmáticos, sob condições fortemente redutoras. O grande raio iônico do Eu^{2+} leva ao seu fracionamento em relação aos demais íons, com substituição do Sr^{2+} em minerais ricos em Ca, como o plagioclásio, resultando em anomalias positivas de Eu reportadas em vários tipos de rochas ígneas e sedimentares ricas neste mineral (DE BAAR *et al*., 1985; SHIELDS; STILLE, 2001). Porém, a redução do Eu não ocorre em bacias oceânicas, exceto por sistemas hidrotermais, principalmente associados à atividade vulcânica de dorsais meso-oceânicas (MICHARD *et al*., 1983). Dessa forma, sedimentos que apresentam anomalias positivas de Eu podem indicar interação com fluidos ácidos hidrotermais ou aumento no componente feldspático (plagioclásio) terrígeno (BAU; DULSKI, 1999; GERMAN *et al*., 1999; MADHAVARAJU, 2010; NOZAKI, 2001).

Outro parâmetro que registra o fracionamento de ETR na água do mar é a razão Y/Ho. Apesar do Y ser agrupado junto aos ETR por suas semelhanças geoquímicas com os lantanídeos, dado o raio iônico muito próximo ao do Ho, ele é removido da água do mar com menos eficiência em relação aos demais ETR trivalentes (LAWRENCE *et al*., 2006; NOZAKI *et al*., 1997). Nozaki *et al*. (1997) mostram que o fracionamento entre o Y e Ho ocorre na superfície dos oceanos até o mar profundo, com o Ho retirado do meio marinho duas vezes mais rápido que o Y, via adsorção no material particulado. Isto resultaria em um maior tempo de residência para o Y nos oceanos e maiores razões Y/Ho quando comparados às águas da chuva, rios e estuários. A razão Y/Ho da crosta continental superior apresenta valor em torno de 26 (KAMBER *et al*., 2005), enquanto a água do mar varia de 44 a 74 (SONG *et al*., 2014).

Com base nos estudos do comportamento dos ETR na água do mar, surgiram trabalhos voltados para análise da distribuição destes elementos nas rochas e sedimentos marinhos, como indicadores paleoambientais e paleoceanográficos. A grande maioria destes trabalhos tem interesse especial nas anomalias de Ce, como indicador de oxirredução do paleoambiente deposicional (e.g. LING *et al*., 2013; LIU *et al*., 1988; PIPER, 1974; SHOLKOVITZ; SCHNEIDER, 1991; TOYODA *et al*., 1990; WILDE *et al*., 1996). Sedimentos terrígenos depositados sob condições oxidantes guardariam anomalias positivas de Ce, enquanto sedimentos autigênicos, como fosfatos e carbonatos, apresentariam anomalia negativa, conforme a assinatura da água do mar. Em condições redutoras, subóxicas a anóxicas, os fosfatos e carbonatos não deveriam apresentar anomalia negativa, ou ainda, apresentariam anomalias positivas, dada a solubilização do Ce e incorporação nestas fases.

Quando aplicados no estudo de rochas sedimentares carbonáticas, os ETR também são utilizados como indicadores paleoambientais a partir do padrão de distribuição ETR normalizado em relação ao padrão do folhelho *Post-Archean Australian Shale* (PAAS – TAYLOR; MCLENNAN, 1985), como representante da crosta continental superior. Os padrões tipo água do mar são enriquecidos em ETR pesados, com frequentes anomalias positivas de La e negativas de Ce e representariam depósitos francamente marinhos. Já os padrões mais planares, tipo folhelho, seriam indicadores da influência de águas continentais, em um ambiente mais proximal (e.g. BELLANCA *et al*., 1997; BOLHAR; VAN KRANENDONK, 2007; FRIMMEL, 2009; MADHAVARAJU *et al*., 2010).

Apesar dos ETR não serem facilmente mobilizados na diagênese, o estudo destes elementos também requer investigações sobre possíveis alterações pós-deposicionais sobre as assinaturas primárias. Fluidos diagenéticos possuem baixas concentrações destes elementos, fazendo-se necessárias altas razões fluido/rocha para que haja perturbação e abertura do sistema (BANNER; HANSON, 1990; WEBB *et al*., 2009). A causa mais provável de alteração da assinatura de ETR em carbonatos é a influência de silicatos, muito mais enriquecidos em ETR. As contaminações podem ocorrer ao longo de processos diagenéticos envolvendo dissolução e precipitação de fases carbonáticas secundárias ou durante os procedimentos analíticos de lixiviação, com ataques ácidos (FRIMMEL, 2009; LING *et al*., 2013; ZHAO *et al*., 2009,). A possível influência destes processos é monitorada por meio da concentração dos elementos Sc, Th e Zr e da somatória dos ETR (ΣETR). Para isto, são levadas em consideração as discussões apresentadas por Frimmel (2009).

3.1.5. Geoquímica orgânica – Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval

Carbono Orgânico Total (COT) é o teor de carbono de origem orgânica presente nas rochas sedimentares, dado em porcentagem. O teor de COT nas rochas sedimentares é controlado por condições do paleoambiente deposicional, tais como produção orgânica (bioprodutividade), preservação da matéria orgânica e taxa de sedimentação (TYSON, 1995). O último fator atua sobre a preservação da matéria orgânica, porém também é responsável pela sua diluição nos sedimentos. Desta forma, o COT é um parâmetro utilizado em investigações acerca da paleoprodutividade e condições oxirredutoras do paleoambiente deposicional, importante para as reconstituições paleoambientais/paleoceanográficas.

O COT não corresponde à matéria orgânica total presente nos sedimentos, porém sua determinação é utilizada como indicador relativo, de extrema importância para geologia de petróleo. Em rochas com COT muito baixos, a quantidade de hidrocarbonetos gerados pode não ser suficiente para sua expulsão da rocha geradora, incapazes de vencer as forças de adsorção e tensão superficial do meio poroso, impedindo acumulações comerciais (KATZ, 1983). Isto implica na existência de teores de COT iniciais mínimos para que rochas geradoras sejam efetivas. Tissot e Welte (1984) sugerem valores maiores que 0,5% para folhelhos e maiores que 0,3% para carbonatos. O limite para rochas carbonáticas é menor devido aos menores efeitos de adsorção nestas rochas, além da comum associação destes sedimentos com matéria orgânica dos tipos I e II, de maior potencial gerador (COOPER, 1990; ESPITALIÉ; BORDENAVE, 1993; TISSOT; WELTE,1984).

Os tipos de matéria orgânica, ou querogênio, são separados de acordo com as razões H/C e O/C, basicamente divididas em três tipos, de acordo com Tissot e Welte, 1984:

Tipo I: altas razões H/C e O/C < 0,1, rica em lipídios, constituída por algas ou cianobactérias. Associadas a ambientes lacustres.

Tipo II: altas razões H/C (entre 1,0 e 1,3) e baixas razões O/C, composta pela mistura de plâncton e matéria orgânica amorfa em ambiente marinho redutor. Apresenta enxofre (S) em sua composição, sendo que aquelas com razão S/C > 0,04 são subdivididas no tipo II-S (ORR, 1986).

Tipo III: baixas razões H/C (<1) e altas razões O/C (>0,2-0,3), composta por vegetais continentais.

Segundo o trabalho de Van Krevelen (1961) e posterior desenvolvimento do Diagrama de Van Krevelen, os tipos de querogênio são definidos pela relação H/C x O/C, dadas por análise elementar. Entretanto, a utilização deste diagrama para identificação dos tipos de querogênio é limitado devido a uma série de fatores, como o espalhamento e sobreposição dos resultados a partir da mistura de querogênio, variação da fonte, estado de preservação, maturação e efeitos de intemperismo (TYSON, 1995).

Com o desenvolvimento do procedimento de pirólise *Rock-Eval* (ESPITALIÉ *et al.*, 1977), dados mais confiáveis surgiram, como o Índice de Hidrogênio (IH) e o Índice de Oxigênio (IO), em substituição às razões H/C e O/C, respectivamente. Por este motivo, diagramas IH x IO são denominados "Tipo Van Krevelen". Os parâmetros IH e IO são calculados a partir de dados fornecidos pela pirólise e pelo teor de COT, segundo as equações:

$$IH = (S2/COT) \times 100$$

$$IO = (S3/COT) \times 100$$

Nas quais, S2 = quantidade de hidrocarbonetos liberados pela alteração termal do querogênio durante a pirólise, normalizado para o peso da amostra, dado por mgHC/gRocha.

S3 = quantidade de CO_2 derivado da alteração termal dos componentes orgânicos oxigenados, dado por mgCO_2/gRocha.

Adicionalmente, a pirólise provém os dados de S1, relativo à quantidade de hidrocarboneto presente na rocha, gerado e não expulso, em mg. O parâmetro T_{max} representa a temperatura de máxima evolução de hidrocarboneto a partir do querogênio, em graus Celsius. O parâmetro S3 não é confiável por sofrer interferência de CO_2 liberado por carbonatos, em análises feitas em rocha-total (KATZ, 1983).

Outros diagramas de correlação são indicados para caracterização do tipo de associação de querogênio, de maneira mais eficaz, como S2 x COT (LANGFORD; BLANC-VALLERON, 1990) e IH x T_{max} (DELVAUX *et al.*, 1990).

3.2. O estudo de microfácies carbonáticas

O conceito original de microfácies proposto por Brown (1943) e posteriormente por Cuvillier (1952) refere-se ao estudo petrográfico baseado em critérios exclusivamente petrográficos e paleontológicos, em lâminas delgadas. Flügel (2004, p. 1) admite que atualmente o termo microfácies se refira ao "total de dados sedimentológicos e paleontológicos que podem ser descritos e classificados a partir de seções delgadas, *peels*, seções polidas ou amostras de rocha". No presente estudo, o termo microfácies será utilizado de forma similar ao proposto originalmente, a partir da análise das feições petrográficas e micropaleontológicas em seções delgadas, especialmente por se tratar de rochas carbonáticas de granulometria fina, em sua maioria.

Wilson (1986) apresentou 24 tipos de microfácies carbonáticas, designadas como "microfácies-padrão" (*Standard Microfacies* – SMF). O autor assume que limitar o número de classes de microfácies é uma simplificação, podendo conter inconsistências e omitir algumas variações, dado o número de parâmetros que controlam a deposição carbonática (profundidade, latitude, salinidade, penetração da luz, entre outros). Porém, defende que este agrupamento é aplicável a suficientes fácies conhecidas, demonstrando sua acuidade e utilidade na redução a uma limitada quantidade de tipos microfaciológicos. Outra observação é que esse sistema de microfácies-padrão não emprega aspectos de fauna e flora específicos, de modo que seja empregado em rochas de diversas idades. Por outro lado, o sistema carbonático é fortemente influenciado por mudanças biológicas, o que pode gerar dúvidas em sua aplicação.

Dadas às peculiaridades da seção estudada por este trabalho, foi utilizada a classificação de microfácies carbonáticas proposta por Dias-Brito (1995), com pequenas adaptações, como detalhado adiante no item 4.1.

3.2.1. Técnicas empregadas no estudo microfaciológico

Ainda que a microscopia óptica seja a base do estudo de microfácies carbonáticas, devido a sua maior difusão e baixo custo, existem algumas técnicas adicionais que promovem um avanço na análise microfaciológica, como a catodoluminescência óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com análises por espectrometria de raios-X por dispersão de energia integradas (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometry* – EDS) (BOGGS Jr; KRINSLEY,

2006; FLÜGEL, 2004; SCHOLLE; ULMER-SCHOLLE, 2003). Estas técnicas fornecem informações diretas e indiretas sobre a composição química das rochas em escalas reduzidas, por meio de análises *in situ* em seções delgadas ou amostras de mão, permitindo a identificação da distribuição dos elementos nas diferentes fases minerais. Desta forma, são técnicas essenciais para a integração do estudo geoquímico com a petrografia, buscando avanços na definição da história deposicional e diagenética das rochas carbonáticas.

Microscopia óptica e classificação de rochas carbonáticas

O estudo de microfácies carbonáticas se fundamenta nas descrições feitas ao microscópio petrográfico convencional (óptico), com a identificação dos grãos constituintes biogênicos, bioquímicos e/ou químicos, matriz, textura e fábrica, permitindo a classificação das rochas carbonáticas, além do estudo dos processos diagenéticos. A classificação utilizada por este trabalho segue a proposta por Dunham (1962).

Catodoluminescência óptica (CL)

A catodoluminescência é o fenômeno de emissão de fótons a partir do bombardeamento de um material por um feixe de elétrons (BOGGS Jr; KRINSLEY, 2006). A emissão de catodoluminescência se deve à presença de "armadilhas" na estrutura mineral, denominadas centros de luminescência, e podem ser de dois tipos: centros intrínsecos, causados por imperfeições na estrutura cristalina; ou centros extrínsecos, causados por impurezas incorporadas pelo mineral durante sua cristalização. O segundo tipo é o que emite a catodoluminescência de interesse ao estudo de carbonatos, podendo-se inferir a composição de fluidos responsáveis pela cristalização destes minerais. Desta forma, a catodoluminescência é utilizada nos estudos de rochas carbonáticas sobre aspectos sedimentológicos e diagenéticos, principalmente.

Nos carbonatos, a luminescência extrínseca é controlada principalmente pela abundância relativa dos íons Mn^{2+} e Fe^{2+}, também podendo ser afetada por alguns Elementos Terras Raras (ETR). Os íons Mn^{2+} e alguns ETR trivalentes são os principais ativadores de luminescência em carbonatos, enquanto o Fe^{2+} é o principal inibidor (MACHEL, 2000; RICHTER *et al.*, 2003). As cores mais comuns de luminescência extrínseca em carbonatos são amarelo-alaranjado, laranja amarelado e laranja (HABERMANN *et al*., 2000).

A relação entre a concentração dos íons ativadores e inibidores com a emissão de catodoluminescência ainda não foi completamente esclarecida, sendo uma função complexa

entre as concentrações de Mn^{2+} e Fe^{2+} nos carbonatos (BOGGS Jr; KRINSLEY, 2006). A questão é se a luminescência depende da relação entre as concentrações Fe/Mn, representando a abundância relativa, ou se é controlada pela concentração absoluta destes íons. Marshall (1988) defende a primeira das opções, enquanto Habermann *et al*. (1998; 2000) e Budd *et al.* (2000) sugerem que a catodoluminescência seria controlada apenas pelo conteúdo de Mn^{2+}, dentro um limite máximo de Fe^{2+}. As concentrações de Mn^{2+} e Fe^{2+} necessárias para ativação e inibição, respectivamente, variam consideravelmente entre estes trabalhos. Haberman *et al.* (2000) ainda apontam para uma auto-inibição quando os teores de Mn^{2+} são muito altos (> 1000 ppm).

De qualquer forma, a importância está no fato da emissão de catodoluminescência em carbonatos depender da presença dos íons Mn^{2+} e Fe^{2+}, principalmente, o que torna esta ferramenta útil ao estudo das condições físico-químicas durante a cristalização desses minerais. Vários processos influenciam a presença desses íons nos carbonatos, como coeficientes de atividade dos íons, atividade do cálcio, espécies químicas em solução, temperatura, estrutura cristalina, taxa de cristalização, pH, reações de oxirredução, entre outros. São quatro os grupos principais: (i) mudanças no potencial redox, de difícil avaliação; (ii) partição elementar em sistema fechado, sendo que variações de elementos traço em fluidos diagenéticos são governados pelo grau de abertura do sistema; (iii) maturação de matéria orgânica e (iv) diagênese de argilominerais, como fontes de ativadores (Mn^{2+} e ETR trivalentes; MACHEL, 2000).

A principal aplicação da técnica de catodoluminescência em rochas sedimentares carbonáticas está no estudo de diagênese, envolvendo processos biológicos (e.g. *boring* e bioerosão), físicos (compactação mecânica) e químicos (dissolução, cimentação, neomorfismo, etc). Tais processos se dão em diferentes tempos (eo-, meso- e telodiagênese), a diferentes profundidades, ou seja, em diferentes condições físico-químicas, justificando a necessidade de caracterização dos fluidos diagenéticos. A utilização desta técnica na diagênese se faz em grande parte associado à investigação de processos químicos, em especial a cimentação, em um tipo específico de estudo denominado *cement stratigraphy* (EVAMY, 1969; MEYERS, 1974; 1991). Trata-se da identificação das diferentes fases de cimentação por meio da diferença de catodoluminescência emitida por elas, permitindo a caracterização da evolução do fluido, de diferentes fases de diagênese e até mesmo correlação de superfícies diagenéticas, aplicado principalmente ao estudo de reservatórios de hidrocarbonetos.

Uma aplicação secundária da técnica às rochas carbonáticas, porém de interesse principal ao presente estudo, se faz na petrografia carbonática, auxiliando no reconhecimento de feições reveladas de forma mais clara quando comparadas às imagens do microscópio óptico de luz transmitida (e.g. FLÜGEL, 2004, RICHTER *et al.*, 2003, SCHOLLE; ULMER-SCHOLLE, 2003).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo ao MEV permite a visualização de aspectos morfológicos em altas magnificações (dezenas de milhares de vezes), com diversas aplicações no estudo de microfácies carbonáticas, como análises de matriz, especialmente em calcários finos; composição e estrutura de microfósseis e de grãos não-biogênicos; estudo de nanofósseis; distribuição e geometria de microporos; mineralogia, morfologia e relações espaciais de cimentos; estágios de dolomitização, entre outros (FLÜGEL, 2004). Adicionalmente, a análise integrada de EDS permite análises geoquímicas qualitativas a semi-quantitativas. O mapeamento elementar ilustra a distribuição elementar ao longo das diferentes fases minerais, entre cimento e grãos, por exemplo.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

A seção estudada refere-se ao intervalo de 4600 m a 5650 m de profundidade do poço CD-1, perfurado a cerca de 250 km do litoral fluminense, sob lâmina d'água de 2850 m, como indicado na Figura 1. O material estudado foi composto por 28 fragmentos de amostras laterais, coletadas na parede do poço, e 94 amostras de calha, disponibilizados pela PETROBRAS. Também foi cedido o perfil composto para o respectivo poço, no qual estão presentes os perfis geofísicos. As amostras laterais corresponderam a 18 fragmentos de calcários, 9 de arenitos e 1 de folhelho, os quais foram fotografados antes da confecção de lâminas delgadas e análises geoquímicas das rochas carbonáticas, pois foram totalmente consumidos por estes procedimentos. Adicionalmente, foram cedidas 35 lâminas de amostras de calha, complementadas com 29 novas lâminas confeccionadas, totalizando 64 lâminas de amostras de calha distribuídas ao longo da seção.

Nas amostras laterais de calcários (Figura 9A), distribuídas ao longo dos 300 m iniciais a partir da base da seção (5350 a 5650 m), foi realizado o estudo geoquímico de detalhe (isótopos de C, O e Sr, elementos maiores, menores e traço, COT e pirólise) para integração com o estudo microfaciológico. Desta forma, o estudo paleoambiental será focado nesta parte da seção.

As amostras de calha (Figura 9B) foram coletadas a cada 9 m, entre as profundidades aproximadas de 4600 a 5650 m. Neste material, além das lâminas confeccionadas para controle litológico, foram realizadas análises isotópicas de C e O em carbonato, para o estudo quimioestratigráfico e correlações estratigráficas.

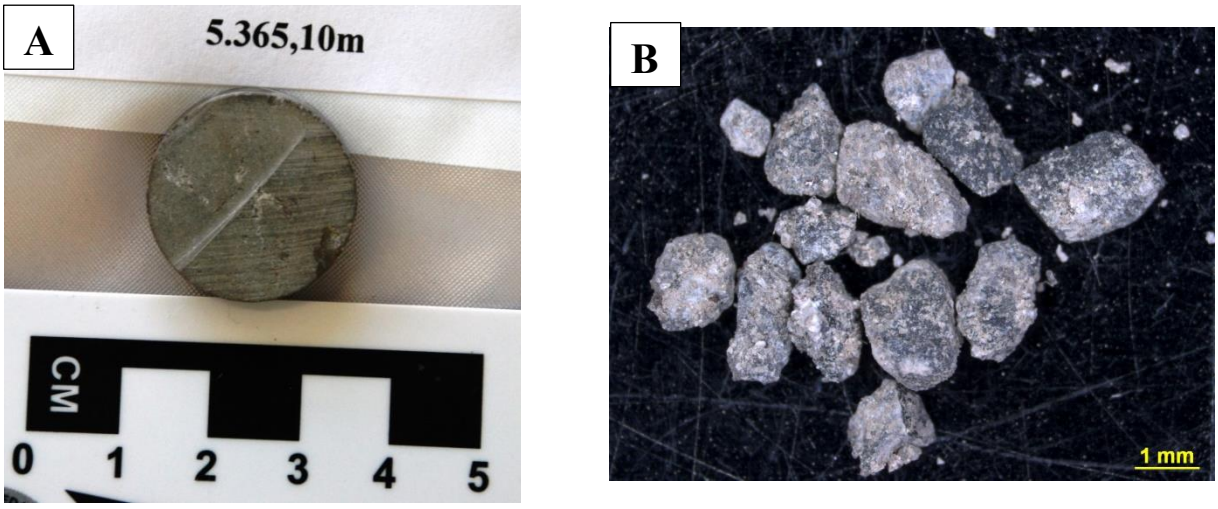


Figura 9: A) fragmento de amostra lateral, profundidade 5365,1 m. B) fragmentos triados de calcários referentes à amostra de calha da profundidade de 5628,0 m.

4.1. Técnicas petrográficas e estudo microfaciológico

O estudo petrográfico foi realizado em microscópio óptico, com auxílio da técnica de catodoluminescência óptica, e ao MEV, incluindo análises por EDS.

As lâminas delgadas das 28 amostras laterais e 29 lâminas adicionais de amostras de calha foram confeccionadas no Laboratório de Laminação do Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo – UNESPetro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (IGCE/UNESP). O estudo petrográfico convencional foi realizado com microscópio ZEISS Imager.A2, no Laboratório de Fotomicrografia e Bioestratigrafia do UNESPetro.

Para a aplicação da técnica de catodoluminescência óptica foi utilizado o sistema CITL Mk5-2, adaptado ao microscópio óptico ZEISS Axio Scope.A1 com câmera digital acoplada ZEISS AxioCam MRc, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - LMEV/UNESPetro. Para análise das amostras carbonáticas, foi utilizada tensão de 13 kV e corrente de 230 μA, com vácuo de 0,003 mBar.

Para as análises em MEV, as lâminas foram polidas com pó de silício, 600 mesh, e recobertas com carbono. Foi utilizado o microscópio eletrônico ZEISS EVO MA15, com detector EDS acoplado BRUKER XFlash 6/10, do LMEV/UNESPetro. As análises EDS foram realizadas com tensão de 20 kV e distância de trabalho de 8,5 mm.

O estudo microfaciológico seguiu a proposta de Dias-Brito (1995), elaborada para o estudo das microfácies carbonáticas pelágicas mesocretácicas das bacias da Margem Continental Brasileira. Em seu atlas, o autor propôs um código para a classificação das microfácies estudadas, detalhado a seguir.

As rochas carbonáticas estudadas foram divididas em duas classes, representada pela primeira letra do código proposto, os Calcários finos (C) (calci*mudstones* e *wackestones*) e as Margas (M). Essas classes subdividem-se em dois grupos, os Pobres em Planctônicos (PP) e os Ricos em Planctônicos (RP), representados pela segunda e terceira letras do código. Esses grupos também foram analisados quanto ao conteúdo de partículas detríticas tamanho silte, em que se atribuiu teor baixo ou alto, adicionando-se um asterisco à primeira letra, caso este conteúdo fosse expressivo (C* ou M*). Dessa forma, cada grupo se subdivide em dois subgrupos, totalizando quatro subgrupos por classe.

Dias-Brito (1995) utilizou a classificação de rochas carbonáticas de Dunham (1962), com a alteração do termo *mudstone* para *calcimudstone*, como sugerido por Wright (1992). A classe das margas foi representada pelas "margas argilosas", que apresentaram resíduo insolúvel entre 50 – 70%, sendo que as "margas carbonáticas", aquelas de resíduo insolúvel entre 30 – 50%, foram classificadas como *wackestones* margosos. O conteúdo de microfósseis planctônicos foi determinado pela contagem de espécimens no campo microscópico, utilizando-se a objetiva de 10x, sendo Rico em Planctônicos (RP) aqueles que apresentam mais de 15 espécimens no campo analisado, e Pobre em Planctônicos aqueles que apresentem até 15 espécimens. O conteúdo detrítico foi determinado por estimativa visual.

No presente estudo, para os calcários portadores de elementos bentônicos, nos quais a presença de planctônicos é secundária, foi criado um novo grupo, o dos Calcários Com Bentônicos (CCB). Este grupo também foi subdividido a partir do conteúdo de partículas detríticas na fração silte, adicionando-se o asterisco à primeira letra quando a presença for marcante.

4.2. Preparação mecânica das amostras de carbonato para análises geoquímicas

Para as análises geoquímicas efetuadas, cerca de 7 g das amostras laterais de rochas carbonáticas foram pulverizadas com a utilização de um almofariz de ágata, para evitar contaminação por metais. Os fragmentos macerados no pilão foram peneirados em malha de 80 mesh, com o pó recolhido e armazenado em potes plásticos. Este procedimento foi realizado no Laboratório Geológico de Processamento de Amostras da Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FGEL/UERJ). Todas as análises geoquímicas, incluindo as análises isotópicas, foram feitas em sistema rocha-total, por meio de alíquotas retiradas das amostras pulverizadas.

As amostras de calha foram triadas em lupa para seleção de fragmentos de rochas carbonáticas. Posteriormente, foram lavadas com HCl 0,1 N e água destilada para dissolução e retirada de impurezas presentes nas superfícies dos grãos, possíveis fonte de contaminação. Após secas, as amostras foram pulverizadas e homogeneizadas em almofariz de ágata. O pó foi recolhido em potes plásticos para posteriores análises isotópicas de C e O.

4.3. Análises de elementos maiores, menores e traço por Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de elementos maiores, menores e traço (Rb e Sr) foram realizadas pelo método de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando-se o espectrômetro de raios-X Philips PW2400 do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/UNESP.

Para análise de elementos maiores foram pesados aproximadamente 3 g de amostras pulverizadas, que foram posteriormente colocadas em uma estufa por 24 h. Após isto, as amostras foram levadas ao forno mufla, a aproximadamente 1000 ºC, para o cálculo da perda ao fogo. Para a confecção de pastilhas fundidas, foram misturados em um cadinho cerca de 6,50 g de fundente tetraborato de lítio a 0,72 g de amostra e levadas à máquina de fusão.

Para as análises dos elementos traço por FRX foram confeccionadas pastilhas prensadas, misturando-se aproximadamente 6,0 g do pó das amostras a 1,5 g de cera ligante. Essa mistura foi levada ao molde da prensa e recoberta com ácido bórico para então ser prensada. Devido à limitada quantidade em peso das amostras laterais (cerca de 7 g), apenas 13 das 18 amostras puderam ter seu conteúdo de elementos traços analisados por esta técnica.

4.4. Análises de elementos traços por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A análise de elementos traços por ICP-MS foi feita a partir da solubilização de 0,1000 ± 0,0001 g do pó das amostras de calcários, seguindo procedimentos adotados pelo Laboratório de Química e ICP-OES/MS do Intituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc - USP) para ataque da fração carbonática, minimizando contaminações pelos constituintes siliciclásticos. Foram adicionados 5 mL de água deionizada Milli-Q em um tubo de 50 mL contendo as amostras, agitando-se para homogeneização da solução. Em seguida, adicionou-se 5 mL de HNO_3 destilado, com contínua agitação para eliminação do CO_2 liberado. Após cessar a liberação de CO_2, foram adicionados mais 15 mL de água deionizada Milli-Q, fechando-se o tubo, com nova agitação para homogeneizar a suspensão.

A solução foi deixada por uma hora em estufa a 60°C, com agitação a cada 30 minutos para liberação do CO_2 residual. Retirada da estufa, a solução resfriou por um período de 12

horas. Após resfriados, os tubos retornaram para a balança para completar o peso de 40,0 ± 0,2 g, utilizando-se água deionizada Milli-Q, com posterior centrifugação. O sobrenadante foi retirado, sem que houvesse perturbação do precipitado de fundo, e analisado no espectrômetro de massa com analisador quadrupolo Thermo Instruments iCap, do Laboratório de Química e ICP-OES/MS do IGc - USP.

Para o estudo dos Elementos Terras Raras, os resultados foram normalizados em relação ao padrão PAAS (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), como representante da crosta continental superior. Nos estudos de ETR em rochas sedimentares, a normalização é feita com o objetivo de visualizar o fracionamento em relação à fonte continental, além de eliminar efeito Oddo-Harkins (NOZAKI, 2001).

Os elementos Pr e Eu tiveram suas anomalias calculadas pela maneira convencional, em relação aos elementos vizinhos, segundo a equação (DEBAAR *et al*., 1985; BERTRAM; ELDERFIELD, 1993):

$$ETR_n/ETR_n^* = 2[ETR_n] / ([ETR_{n-1}] + [ETR_{n+1}])$$

Na qual $[ETR_n]$ é a concentração normalizada do elemento com número atômico "n" em relação ao padrão PAAS. ETR_n/ETR_n^* é a notação para a anomalia calculada. Quando ETR_n/ETR_n^* é maior que 1,0, a anomalia é positiva, quando menor que 1,0, a anomalia é negativa.

Para o La, devido ao seu enriquecimento na água do mar em relação aos demais ETR leves, a anomalia será calculada segundo Bolhar e Van Kranendonk (2007):

$$La/La^* = [La] / (3[Pr] - 2[Nd])$$

Por sua vez, as anomalias de La na água do mar tem implicação sobre as anomalias calculadas para seu elemento vizinho Ce, podendo gerar anomalias aparentes deste elemento. Por este motivo, será adotada a equação utilizada trabalhos de Lawrence *et al*. (2006) e Ling *et al*. (2013):

$$Ce/Ce^* = [Ce] / ([Pr]^2 / [Nd])$$

Para o cálculo das anomalias de Ce ainda será adotada a solução proposta por Bau e Dulski (1996), utilizando-se a anomalia de praseodímio (Pr/Pr*) no monitoramento de possíveis anomalias aparentes de Ce. Segundo estes autores, são consideradas anomalias

negativas de Ce (Ce/Ce*<1) aquelas que são acompanhadas por Pr/Pr*>1 e positivas (Ce/Ce*>1) aquelas acompanhadas por Pr/Pr*<1. Esta proposta parte do princípio de que anomalias de Pr não existem, ou pelo menos nunca foram reportadas a partir de sedimentos representantes da água do mar. Dessa forma, a associação de Ce/Ce*<1 e Pr/Pr*=1 seria reflexo das anomalias positivas de La.

4.5. Análises isotópicas de C e O em carbonato

Quanto às amostras laterais, as análises isotópicas de C e O foram realizadas no Laboratório de Geoquímica – Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica - da FGEL/UERJ. Aproximadamente 10 mg do pó das amostras foram reagidos com H_3PO_4 100%, no sistema *KIEL IV Carbonate Device*. Posteriormente, essa mistura foi resfriada a -160 ºC e -120 ºC, respectivamente, para separação do CO_2. A partir da análise do CO_2 liberado, foram determinadas as composições isotópicas de C e O no espectrômetro de massa ThermoFinnigan Delta V Advantage. Todo o sistema descrito utiliza atmosfera de He, como gás carreador e inerte. A precisão média das análises de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ foi de ±0,02 ‰.

As análises foram realizadas em rocha-total visando, além de maior praticidade e aproveitamento das amostras, aproximar-se da média marinha de $\delta^{13}C$, representando todo carbonato produzido e preservado no sistema (KATZ *et al*., 2005; SALTZMAN; THOMAS, 2012). A análise de carapaças encontra problemas ligados à separação de fósseis, difícil em rochas muito compactadas e litificadas, e na interpretação de resultados, pela presença do efeito vital de cada espécie sobre o fracionamento de carbono.

As análises isotópicas de C e O dos fragmentos de calcários das amostras de calha foram obtidas pela reação de 10 mg de amostra pulverizada com H_3PO_4 100%, a 25 ºC, por 24 horas. O CO_2 liberado foi analisado no espectrômetro de massa Finnigan Delta Advantage, no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo/USP).

Os isótopos de C e O são expressos por meio de razões isotópicas, utilizando-se a notação delta (δ), segundo a equação:

$$\delta = [(R_{amostra} - R_{padrão}) / R_{padrão}] \times 1000$$

Na qual $R_{amostra}$ é a razão $^{13}C/^{12}C$ ou $^{18}O/^{16}O$ da amostra e $R_{padrão}$ a razão $^{13}C/^{12}C$ ou $^{18}O/^{16}O$ do padrão. A equação corresponde à comparação da razão entre o isótopo raro e o isótopo abundante da amostra em relação a um padrão, com os valores dados em partes por mil (‰). O padrão utilizado é o V-PDB (*Vienna Pee Dee Bellemnite*).

4.6. Análises das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$

As razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram obtidas por lixiviação de cerca de 70 a 100 mg de carbonato pulverizado, com 2 ml de HCl 0,1 N, durante uma hora. O sobrenadante foi retirado e a amostra centrifugada e lavada três vezes com água Milli Q, para obtenção do primeiro lixiviado, o qual foi descartado. Em seguida, foi adicionada ao resíduo seco uma quantidade de 1,4 mL de HCl 1N suficiente para dissolver 70% da massa de carbonato restante, deixando reagir durante 30 minutos. Novamente a amostra foi centrifugada e lavada três vezes, obtendo-se o segundo lixiviado.

A solução foi submetida ao processo de purificação do Sr através da técnica de cromatografia de troca iônica utilizando resina Sr *spec* e, em seguida, teve suas razões determinadas no espectrômetro de massas termoionizante (TIMS) Thermofischer Triton, do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP – CPGeo/USP. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram normalizadas para o valor de $^{86}Sr/^{88}Sr$ igual a 0,1194. O padrão utilizado é o NBS-987.

4.7. Análises de COT e $\delta^{13}C_{org}$

Para as análises de Carbono Orgânico Total (COT), foram pesados 250 (± 2) mg do pó das amostras de rochas carbonáticas e colocados em barquinhas de cerâmica, as quais foram lixiviadas com HCL 50% por aproximadamente 12 h, até que houvesse dissolução completa do carbonato. Após a acidificação, as amostras foram lavadas com água destilada, por seis vezes, sendo que a primeira lavagem foi feita com água a 100 ºC e as demais com água a temperatura ambiente, para eliminação dos cloretos formados. Posteriormente, foram colocadas para secar na estufa. A barquinha contendo o material seco foi pesada para determinação do resíduo insolúvel (RI). A medição de COT foi feita no analisador de C e S LECO SC632 *Sulfur/Carbon Determinator*, através da queima do material a 1350 ºC para a liberação do CO_2 analisado e convertido em porcentagem de C.

Para as análises isotópicas de C na matéria orgânica ($\delta^{13}C_{org}$), foram pesados de 150 a 200 mg de amostra pulverizada, passando pelos mesmos processos de acidificação, lavagem e secagem para obtenção do resíduo insolúvel, descritos anteriormente. Após seco, o material foi raspado das barquinhas de cerâmica e transferido para cápsulas de estanho, que foram aquecidas a 1020 ºC para liberação de CO_2 e CO. Os gases liberados tiveram suas composições isotópicas de C analisadas no espectrômetro de massa ThermoFinnigan Delta V Advantage, sob atmosfera inerte de He. As análises de COT e δ^{13}Corg foram realizadas no Laboratório de Geoquímica – Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica - da FGEL/UERJ.

4.8. Pirólise *Rock-Eval*

Para as análises de pirólise, cerca de 70 mg das amostras pulverizadas foram aquecidas a uma temperatura de 500 ºC, em atmosfera inerte de He, havendo liberação de hidrocarbonetos e CO_2. Estes compostos foram medidos por detectores de ionização de chama e de infravermelho, respectivamente, no dispositivo Vinci Rock-Eval 6 do Laboratório de Geoquímica – Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da FGEL/UERJ. Os resultados são expressos em miligramas de hidrocarbonetos por grama de rocha (mgHC/gRocha) e miligramas de CO_2 por grama de rocha ($mgCO_2$/gRocha).

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS

5.1. Compartimentação da seção estudada

A seção contém rochas carbonáticas do Grupo Macaé referentes às formações Quissamã e Outeiro, representativas das porções distais destas unidades. Dentre as amostras laterais e de calha predominam calcários finos (*mudstones* e *wackestones* bioclásticos) e folhelhos. Calcários de granulometria mais grossa (*packstones* e *grainstones*) restringem-se às primeiras dezenas de metros da base da seção, que é marcada pelo topo dos evaporitos da Formação Retiro. Na porção mediana da seção, encontra-se uma espessa sucessão de arenitos feldspáticos, aqui classificados como hiperpicnitos da Formação Namorado. Sobre esta sucessão siliciclástica, há o predomínio de margas com intercalações delgadas de calcilutitos e folhelhos até o topo da seção. Com base na interpretação do perfil composto e análise de lâminas delgadas das amostras de calha e laterais, a seção estudada foi compartimentada em seis unidades, I a VI, descritas a seguir, da base para o topo (Figura 10).

A base da seção, a 5650 m de profundidade, é marcada pelo topo de uma camada de anidrita da Formação Retiro, caracterizada pelos perfis geofísicos com baixos valores de raios gama, alta densidade (próximo a 3 g/cm^3), baixos valores de tempo de trânsito de ondas sônicas (alta velocidade) e alta resistividade. A partir da base, a Unidade I abrange os 30 m iniciais e corresponde a calcários finos (Figura 11A e Figura 11B), com intercalações restritas de calcarenitos, inseridos na Formação Quissamã. Na parte mais inferior desta unidade, encontram-se calcários intensamente recristalizados, parcialmente dolomitizados e com fraturas preenchidas por calcita e anidrita (itens 5.2.1 e 5.2.2). O perfil de raios gama apresenta maiores valores no topo desta unidade (5620 m) relacionado ao aumento de argilosidade, constatado pela descrição das amostras laterais. As curvas de densidade neutrão (NPHI), densidade (RHOB), sônico e resistividade pouco variam devido ao predomínio de calcários nesta unidade.

A Unidade II, com a base em 5620 m, corresponde a um pacote de 50 m de espessura de anidrita, com uma intercalação de calcários finos e folhelhos. A anidrita apresenta as mesmas características de perfis geofísicos descritos anteriormente; já os calcários e folhelhos são caracterizados por um pico de raios gama, queda na densidade, aumento da densidade neutrão e pequenas perturbações nos perfis sônico e de resistividade. A recorrência desta camada evaporítica no registro estratigráfico é interpretada como alóctone. Com base na

visualização da linha sísmica, o poço se encontra na porção mais distal da linha, no domínio compressional (DEMERCIAN *et al.* 1993; MOHRIAK, 2004; 2009), entre duas muralhas de sal (Figura 12). Estas estruturas deformam as camadas pós-sal, formando uma dobra aberta na qual a base da seção estudada se encontra em seu núcleo, passível a esforços compressivos. A ocorrência de repetições de camadas evaporíticas por meio de falhas de empurrões neste domínio é reportada por Mohriak (2005).

A Unidade III, com 235 m de espessura, tem sua base em 5570 m, iniciando-se com uma diminuição abrupta no perfil de densidade e um pico de raios gama. Constitui-se, litologicamente, pela intercalação de calcários finos e folhelhos (Figura 11C), caracterizados por um comportamento cíclico de menor frequência da curva de raios gama. Os folhelhos se associam, de forma geral, com os picos de raios gama e de densidade neutrão. Os calcários se associam aos valores mais baixos de raios gama e densidade em torno de 2,6-2,7 g/cm^3. O conteúdo fossilífero é dominado por organismos planctônicos, principalmente por foraminíferos hedbergeliformes (Figura 11D), contendo calcisferas pelágicas[2] (Figura 11E), microcrinoides e colomielidos. O topo dessa unidade apresenta uma camada de folhelho mais espessa, associada a um marco geofísico regional expresso pelo pico de raios gama, baixa velocidade do perfil sônico e baixa resistividade (Marco Beta).

Baseado na presença da associação microfaciológica tetiana que contém o foraminífero planctônico *Favusella washitensis* e o colomielido *Colomiella recta*, discutida no decorrer deste trabalho, a Unidade III pode ser atribuída ao intervalo Aptiano superior-Albiano inferior. As idades indicadas no perfil composto da Figura 10 foram fornecidas pela PETROBRAS junto ao perfil composto do poço, passíveis de mudanças por este trabalho. A base desta unidade marca o início da Formação Outeiro, que se estende ao restante da seção CD-1.

A Unidade IV, com espessura de 100 m, teve sua base marcada em 5335 m. É caracterizada por uma queda geral nos valores de raios gama, aumento e pouca variação da densidade (2,65-2,70 g/cm^3), indicando um predomínio de calcários. Os folhelhos são

[2] No presente estudo, o termo calcisferas pelágicas refere-se a cistos de dinoflagelados calcários de ambientes neríticos-periplataformais, tropicais a subtropicais do Mesozoico (Jurássico-Neocretáceo), conforme apresentado por Dias-Brito (1995) em sua revisão sobre o tema.

marcados nos picos de raios gama e densidade neutrão. Nas amostras de calha, tornam-se frequentes e abundantes os fragmentos de arenitos (Figura 11F), granulometria variando de muito fino a médio, mal selecionado, grãos angulosos, composto essencialmente por quartzo, feldspatos e micas, podendo apresentar clastos de carbonatos. O conteúdo fossilífero é composto por foraminíferos planctônicos e radiolários (Figura 13A).

A Unidade V, com espessura de 245 m, tem sua base em 5235 m e compreende uma sucessão de arenitos de aproximadamente 170 m de espessura. Tais arenitos pertencem à Formação Namorado e estão intercalados na Formação Outeiro. Sua base é marcada em uma quebra do perfil de densidade, que apresenta variações mais marcantes devido à presença de arenitos, folhelhos e calcários, com densidades crescentes seguindo esta ordem. Os valores de raios gama são crescentes na seguinte ordem: calcários finos, arenitos feldspáticos e folhelhos. Os arenitos feldspáticos apresentam uma ciclicidade das curvas de densidade e neutrão, com ciclos marcados pela diminuição da densidade e aumento da densidade neutrão. Acima da sequência de arenitos encontra-se uma camada com valores baixos de raios gama, atribuída a calcários finos. No topo dessa unidade se encontram margas com valores medianos de raios gama e seu limite com a unidade sobrejacente é marcado pelo cruzamento dos perfis sônico e de resistividade.

As amostras de calha e laterais da Unidade V são representadas por arenitos feldspáticos. São compostos essencialmente por quartzo, feldspatos potássicos, plagioclásios e micas (Figura 13 B). Os grãos apresentam-se angulosos a subarredondados, mal selecionados, na fração areia fina a grossa. Apresentam empacotamento aberto, com poros totalmente cimentados por calcita com luminescência brilhante, precipitada em ambiente digenético redutor (Figura 13C). São raros os fragmentos porosos encontrados em amostras de calha (Figura 13D). Calcários e folhelhos são menos frequentes. Quanto aos arenitos, devido às características texturais de sedimentos imaturos, associado a observações de contatos erosivos com calcários em lâminas delgadas (Figura 13E), são interpretados como turbiditos, transportados por fluxos hiperpicnais. Neste intervalo ainda ocorrem fragmentos de greditos, rochas constituídas essencialmente por bioclastos planctônicos (Figura 13F). O conteúdo fossilífero desta unidade é representado por foraminíferos planctônicos, calcisferas pelágicas e radiolários.

A Unidade VI, com espessura de 390 m, tem sua base em 4990 m e topo em 4600 m. Compreende um intervalo dominado por margas e é caracterizada pela gradual queda do perfil

de densidade, aumento da densidade neutrão e valores medianos de raios gama, com picos relacionados a folhelhos. É notável a presença de um marco geofísico de 4820 a 4835 m, a partir de 3 picos de raios gama que ultrapassam a escala gráfica, atribuído ao Albiano superior. As amostras de calha desta unidade constituem-se essencialmente por margas argilosas (Figura 14A), calcários finos (Figura 14B) e folhelhos. O conteúdo fossilífero é caracterizado por radiolários (Figura 14B), mais frequentes, foraminíferos planctônicos (Figura 14C) e calcisferas pelágicas (pitonelidos? - Figura 14D).

Seção CD-1

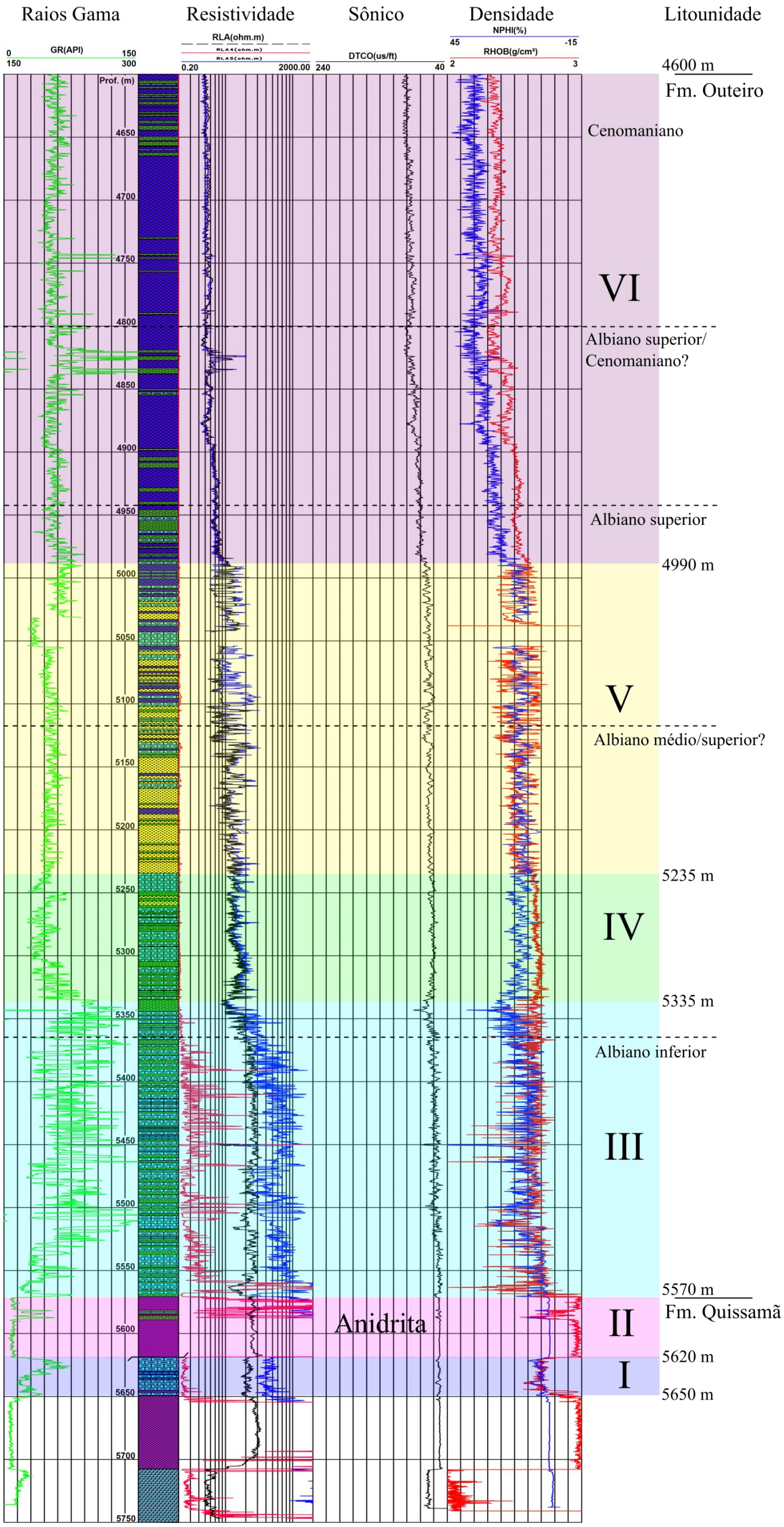


Figura 10: Perfil composto da seção estudada, com as unidades informais indicadas por algarismos romanos.

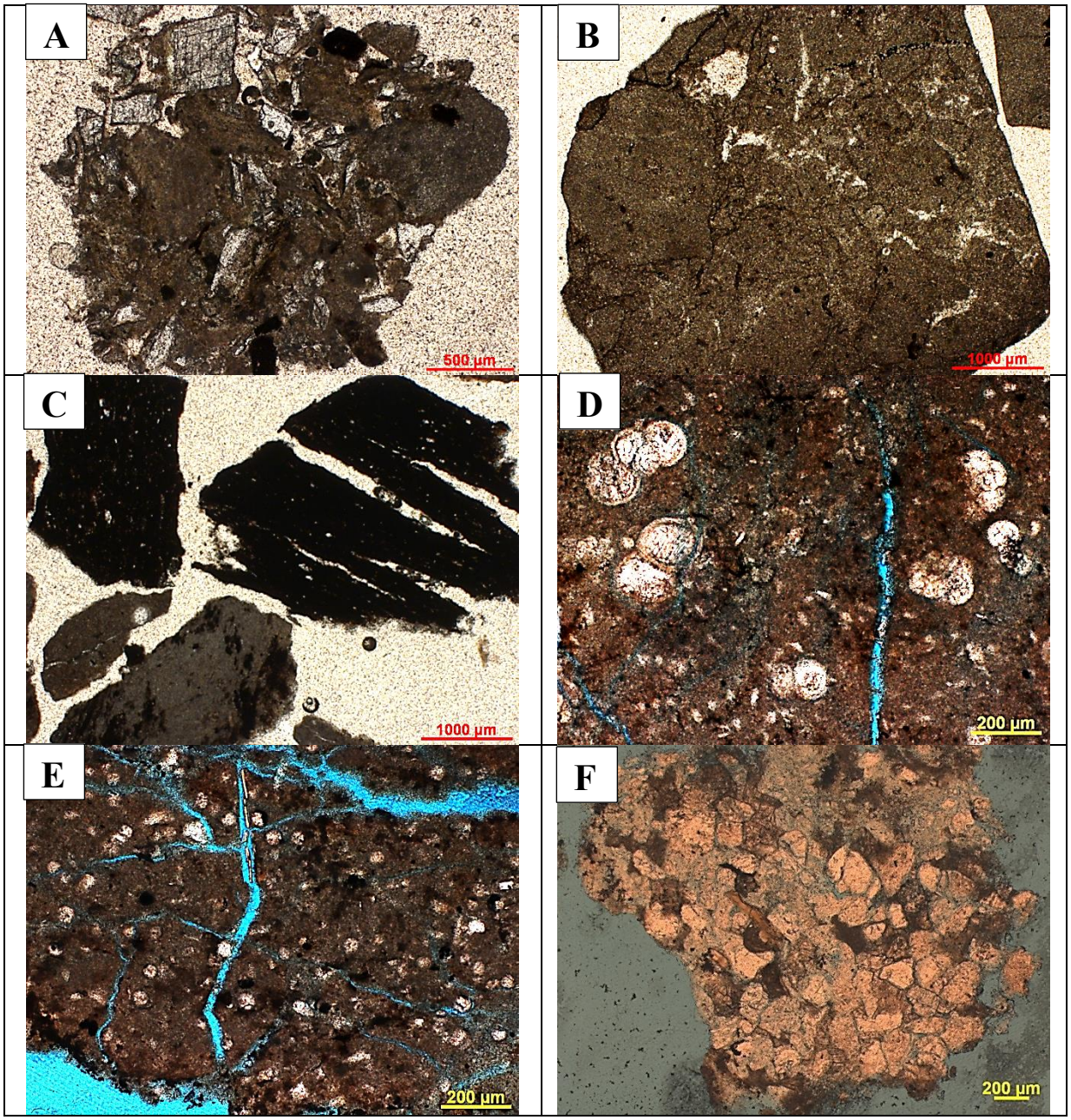


Figura 11: Amostras de calha do Poço CD-1. A) Profundidade 5640 m (Unidade I) - fragmento de *wackestone* intraclástico, com cristais de dolomita e calcita, opacos, fragmentos de *mudstone*. Polarizadores paralelos. B) Profundidade 5634 m (Unidade I) - fragmento de *mudstone* com fragmento de equinodermo na porção superior e presença de microfraturas preenchidas por calcita. Polarizadores paralelos. C) Profundidade 5538 m (Unidade III) - fragmentos de folhelho (parte superior), coloração escura, fragmentos de *mudstone*, coloração mais clara (parte inferior). Polarizadores paralelos. D) Profundidade 5534 m (Unidade III)- fragmento de *wackestone* bioclástico, com foraminíferos planctônicos globulosos hedbergeliformes e presença de partículas detríticas. Polarizadores paralelos. E) Profundidade 5406 m (Unidade III) - fragmento de *wackestone* rico em calcisferas pelágicas. Polarizadores paralelos. F) Profundidade 5325 m (Unidade IV) - fragmento de arenito feldspático fino a médio. Polarizadores paralelos.

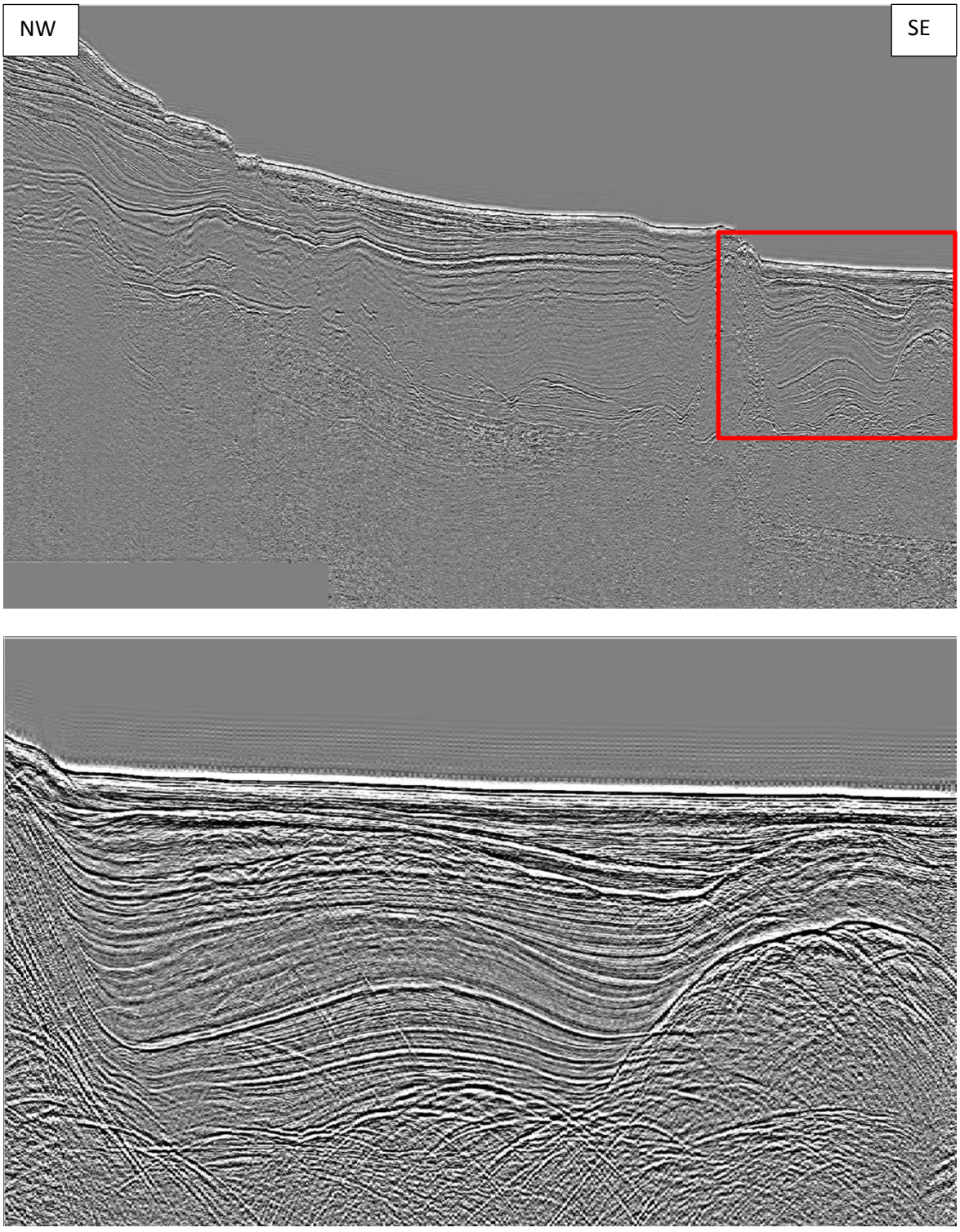


Figura 12: Linha sísmica (distância x tempo), de direção NW-SE na Bacia de Campos. Apresenta o contexto da seção estudada, entre duas muralhas de sal, marcada pelo retângulo vermelho na imagem superior e em detalhe na imagem inferior. A região destacada encontra-se no domínio compressional, em porção distal da bacia.

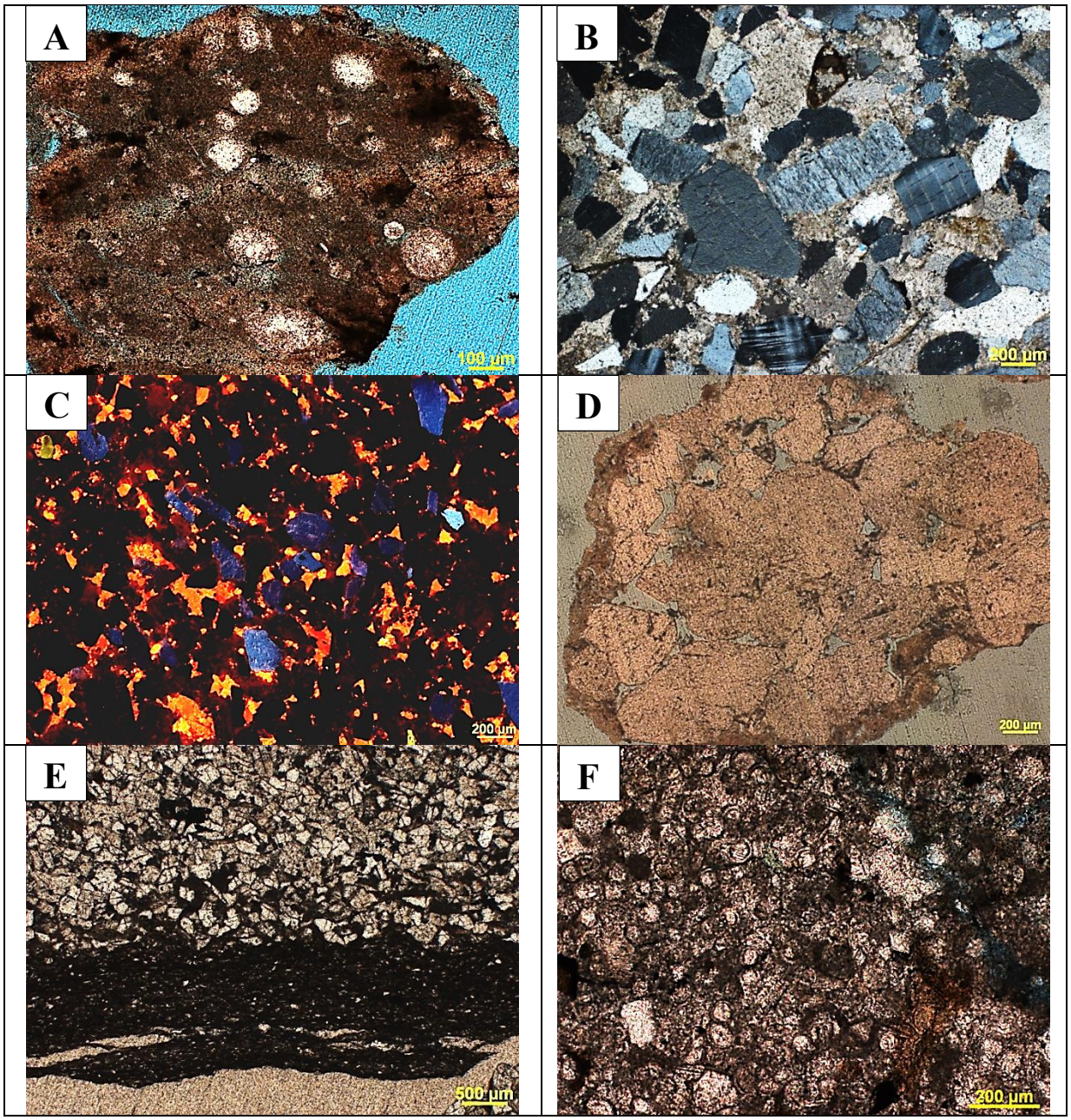


Figura 13: Amostras do poço CD-1. A) Amostra de calha, profundidade 5271 m (Unidade IV)- fragmento de *wackestone* bioclástico com radiolários. Polarizadores paralelos. B) Amostra lateral, profundidade 5164,5 m (Unidade V) – Arenito feldspático, grãos angulosos, empacotamento aberto, cimentação calcítica. C) Amostra lateral, profundidade 5172,5 m (Unidade V) – imagem de CL ressaltando luminescência brilhante alaranjada do cimento calcítico e azul de grãos de quartzo. D) Amostra de calha, profundidade 5064 m (Unidade V) - fragmento de arenito médio a grosso, com alta porosidade intergranular. Polarizadores paralelos. E) Amostra lateral, profundidade 5157,8 m (Unidade V) – contato erosivo entre arenito turbidítico e marga. Polarizadores paralelos. F) Amostra de calha, profundidade 5091 m (Unidade V) – gredito composto essencialmente por calcisferas pelágicas. Polarizadores paralelos.

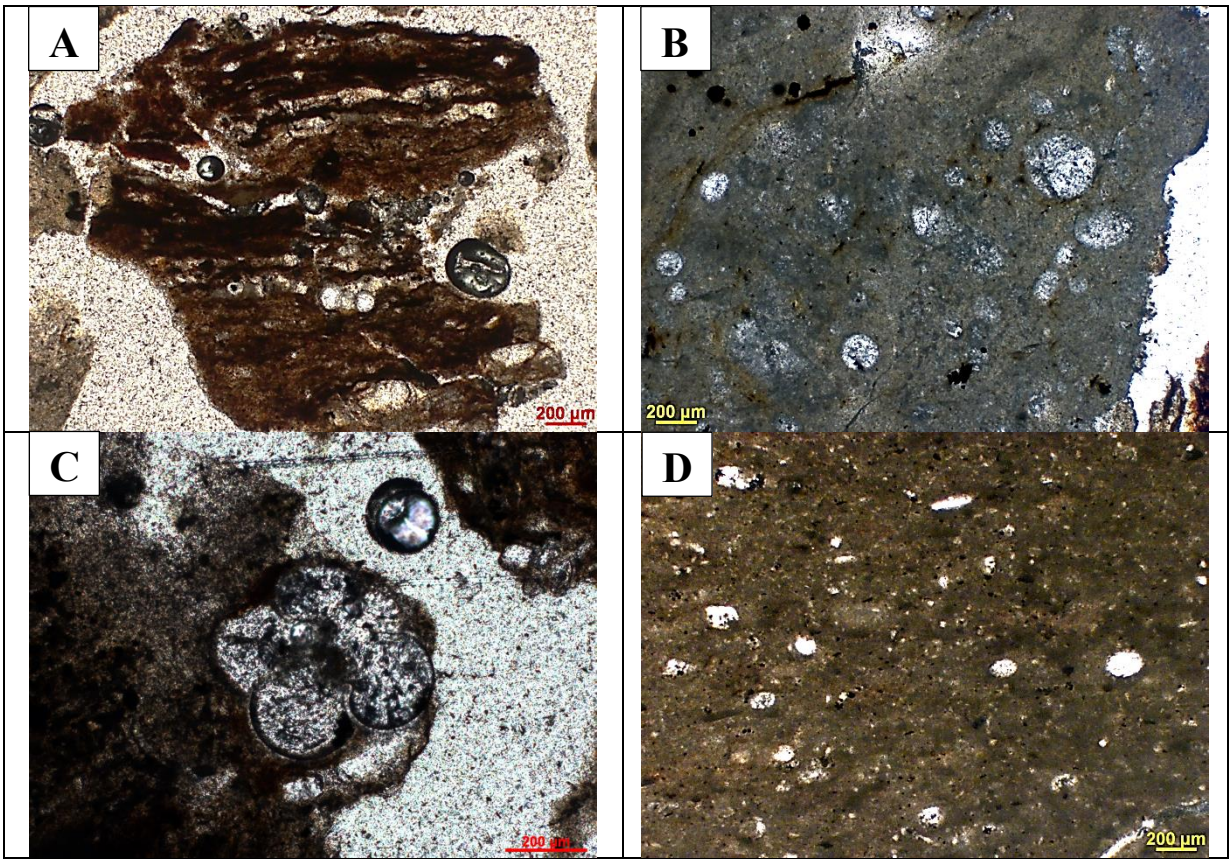


Figura 14: Amostras de calha do poço CD-1. A) Profundidade 4863 m (Unidade VI) - marga argilosa com planctônicos e silte. Polarizadores paralelos. B) Profundidade 4653 m (Unidade VI) - detalhe para radiolários em fragmento de *mudstone*. Polarizadores paralelos. C) Profundidade 4635 m (Unidade VI) - foraminífero planctônico hedbergeliforme. Polarizadores paralelos. D) Profundidade 4761 m (Unidade VI) – calcisferas pelágicas (pitonelidos?) em fragmento de *mudstone*. Polarizadores paralelos.

5.2. Estudo microfaciológico das amostras laterais de calcários (unidades I e III)

5.2.1. Petrografia e Microfácies carbonáticas

As dezoito amostras laterais de calcários foram divididas em seis subgrupos de microfácies, conforme a codificação adotada, apresentada no item 4.1. Estas amostras correspondem às unidades I e III (5650 a 5335 m), descritas no item 5.1. As amostras correspondentes à Unidade I apresentam o predomínio de fauna bentônica, enquanto que as referentes à Unidade III são dominadas por planctônicos. Os processos diagenéticos serão discutidos mais adiante, de forma um pouco mais aprofundada, no item 5.2.2.

Calcários Com Bentônicos - CCB

Três amostras constituem este subgrupo (5644,8 m, 5629,3 m e 5620,0 m) e estão inseridas na Unidade I, a mais basal da seção. A amostra 5644,8 m poderia ser classificada como calcário cristalino, por não ter sua textura deposicional reconhecida ao microscópio óptico de luz transmitida, devido à intensa recristalização (Figura 15A). Porém, a análise por catodoluminescência óptica revelou diversos foraminíferos bentônicos (miliolidos), além de ressaltar ostracodes (Figura 15B), vistos como "fantasmas" à luz transmitida. Dessa forma, com a identificação dos constituintes bioclásticos e seu empacotamento aberto, assumindo que são sustentados por lama recristalizada microespática (cristais de 5 – 20 μm), classificou-se esta amostra como *wackestone* a miliolideos e ostracodes. Também estão presentes cristais de dolomita e anidrita, euhedrais, discutidos no item 5.2.2. As amostras referentes às profundidades 5629,3 e 5620,0 m foram igualmente classificadas, com recristalização incipiente apenas na matriz micrítica (Figura 16). A amostra 5620,0 m, imediatamente abaixo da camada de sal alóctone, apresenta estilolitos de pequena amplitude e fraturas perpendiculares a estes, preenchidas por calcita e anidrita (item 5.2.2).

De um modo geral, este subgrupo apresenta abundância de organismos bentônicos, representados principalmente por ostracodes (Figura 15 e Figura 16A) e miliolidos (Figura 15B, Figura 16B e Figura 17A), além de fragmentos de equinodermos e outros foraminíferos bentônicos hialinos (Figura 17B). Na amostra 5629,3 m, foram encontradas esferas calcíticas com cerca de 30 μm de diâmetro, identificadas como *Globochaete alpina* (Figura 18), associada às algas verdes (FLÜGEL, 2004; SKOMPSKI, 1982). Constituintes terrígenos na fração silte são escassos, com teor estimado em torno de 3% nas lâminas analisadas. Como

constituintes autigênicos, têm-se pirita framboidal (Figura 16B e Figura 18A) e raros grãos de glauconita.

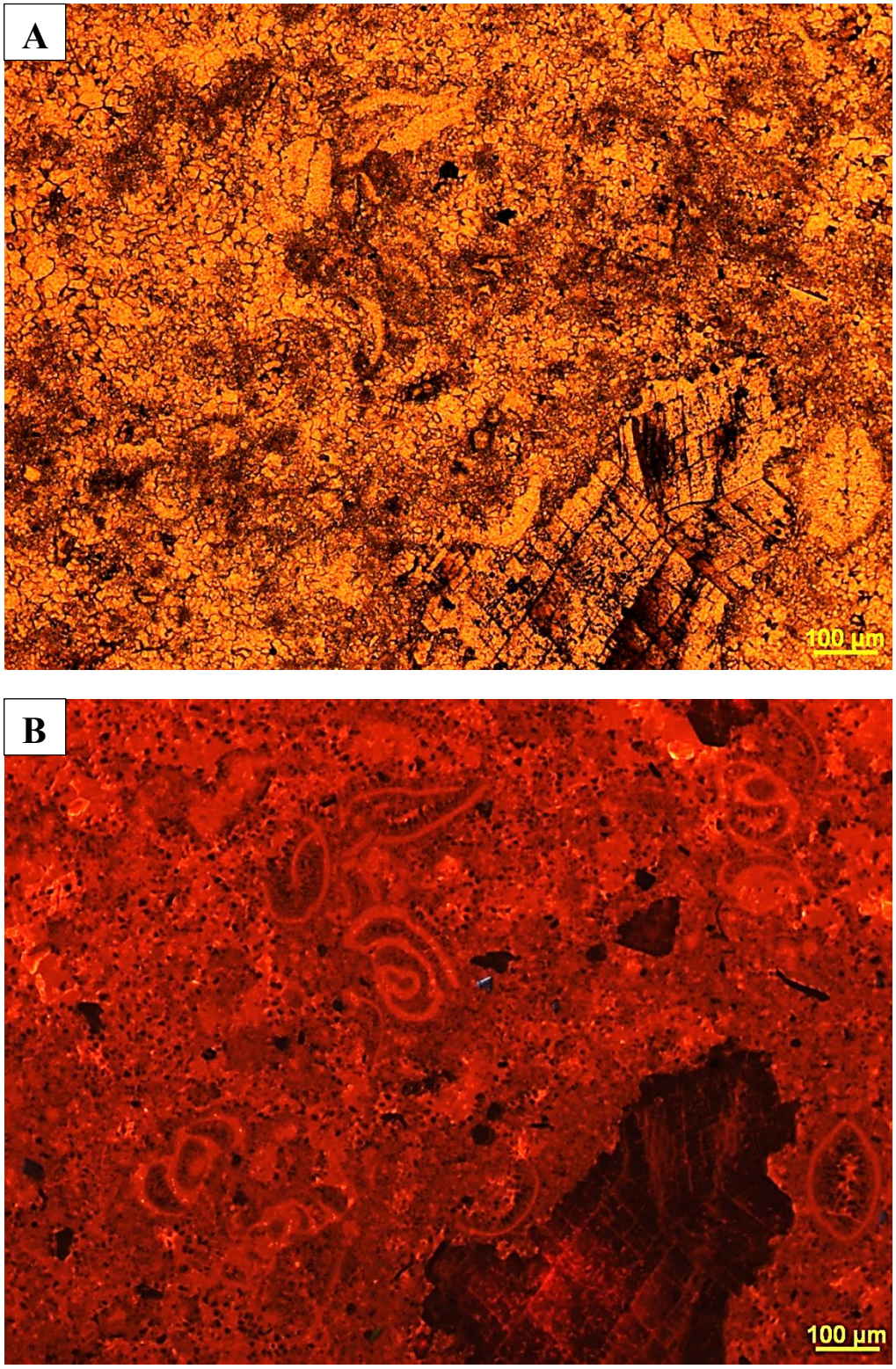


Figura 15: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5644,8 m (Unidade I). A) Calcário cristalino (*wackestone* bioclástico), com matriz recristalizada microespática, fantasmas de ostracodes e cristais euhedrais de dolomita dispersos na matriz. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do campo anterior revela foraminíferos miliolidos e ostracodes, articulados e desarticulados. Matriz recristalizada luminescente (laranja) e cristal de dolomita luminescentes no centro e não-luminescentes nas bordas, indicando menor concentração de Fe em seu núcleo.

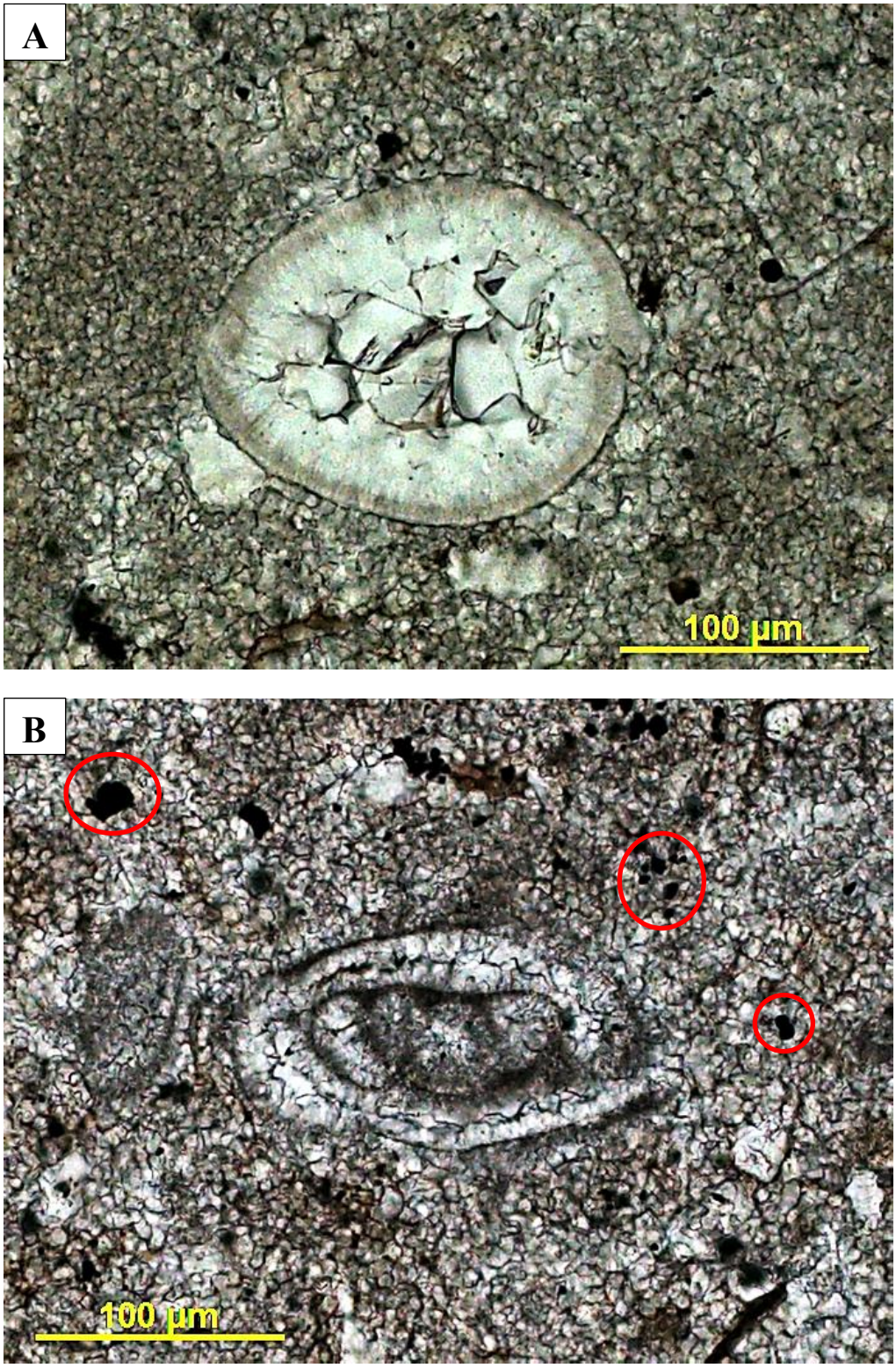


Figura 16: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5620,0 m (Unidade I). A) Ostracode articulado. Matriz micrítica recristalizada Polarizadores paralelos. B) Foraminífero miliolido, recristalizado. Framboides de pirita dispersos pela matriz (círculos vermelhos). Polarizadores paralelos.

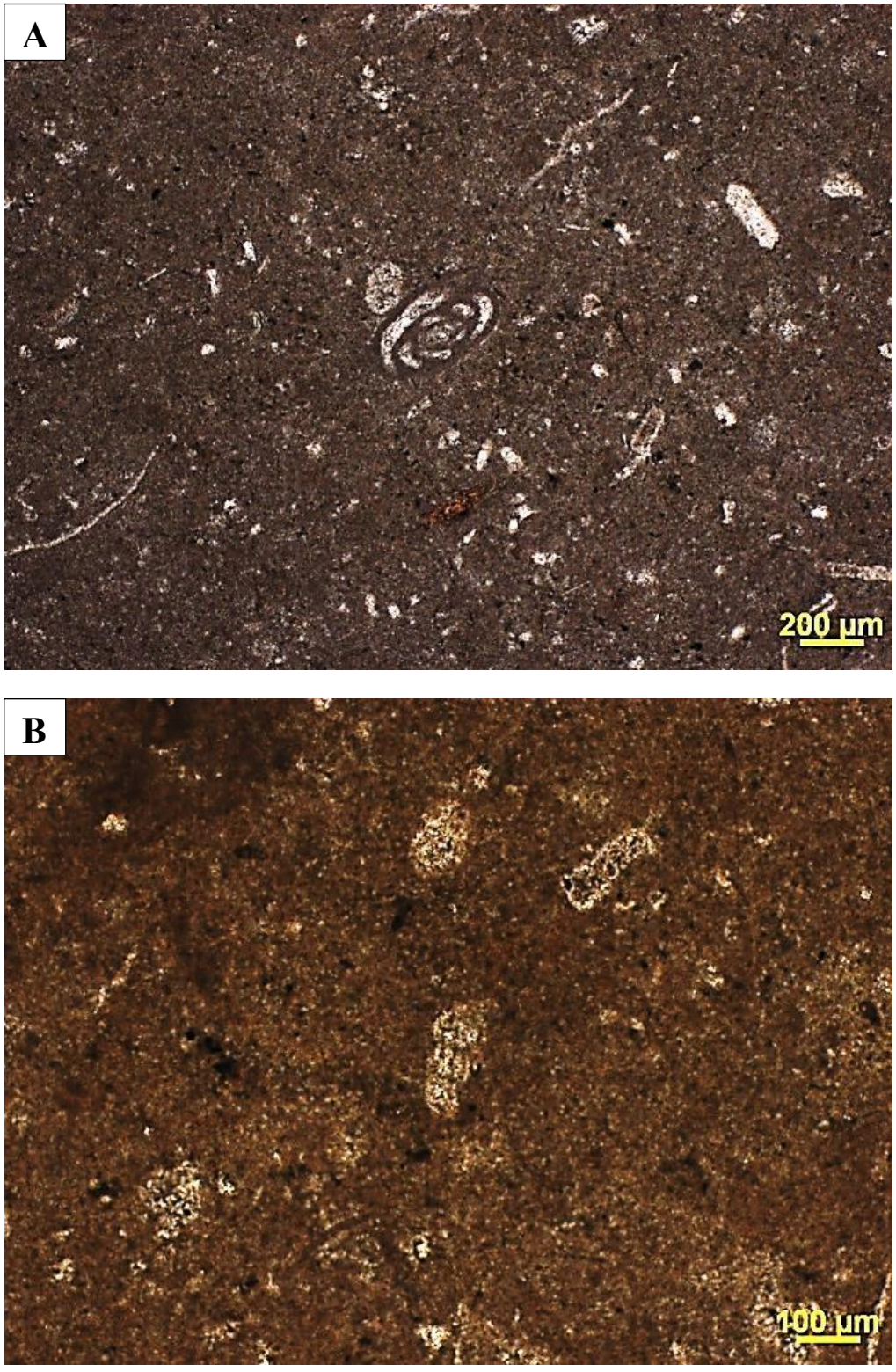


Figura 17: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5629,3 m (Unidade I). A) *Mudstone* com foraminífero bentônico miliolido ao centro. Partículas detríticas sílticas dispersas. Polarizadores paralelos. B) Foraminífero bentônico hialino (nodosarido) ao centro, fragmento de equinodermo no canto superior direito. Polarizadores paralelos.

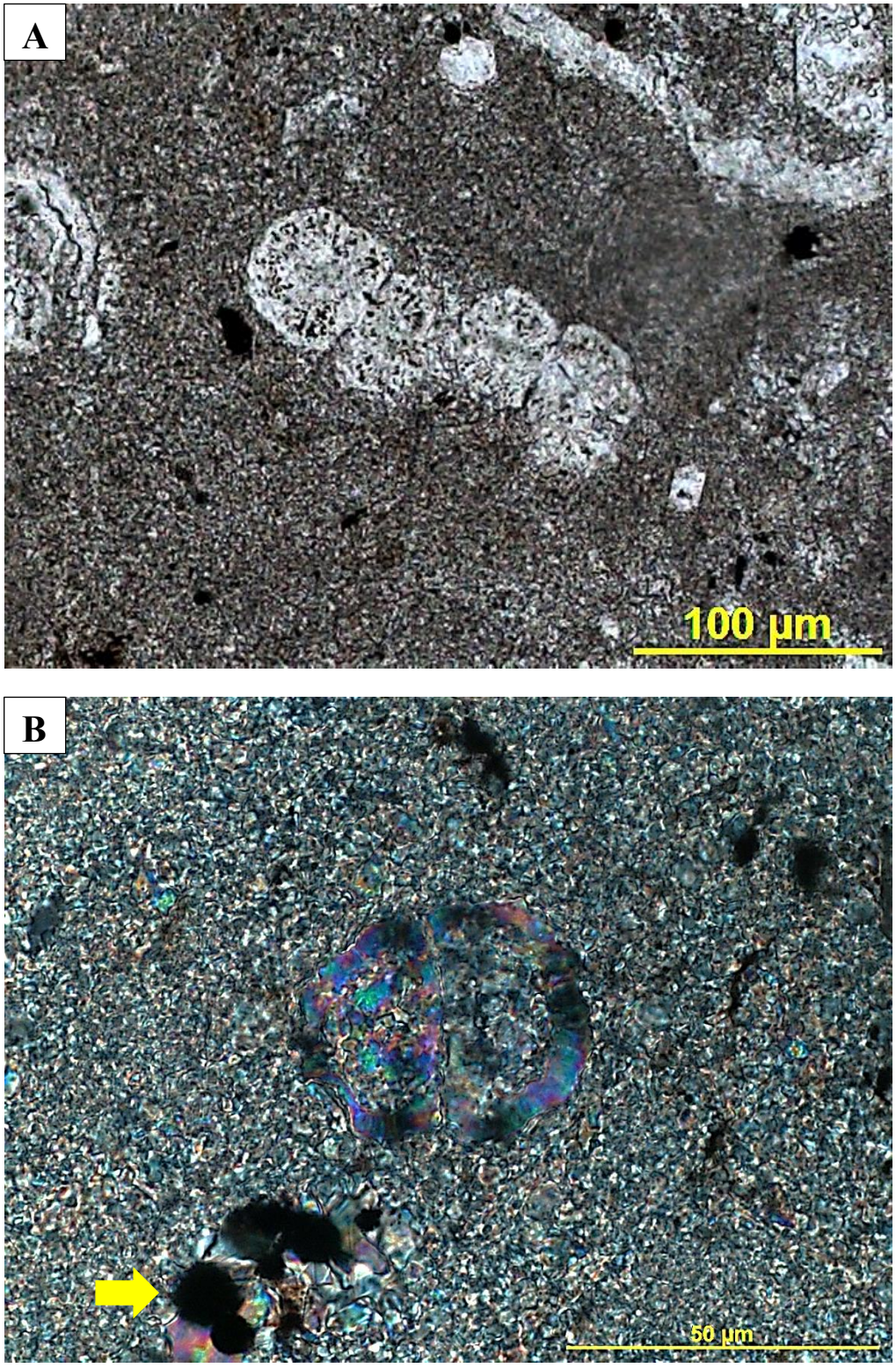


Figura 18: Microfácies CCB - Amostra lateral, profundidade 5629,3 m (Unidade I). A) *Mudstone* com colônia de *Globochaete alpina*. Polarizadores paralelos. B) Detalhe para *Globochaete alpina* geminada e pirita framboidal dispersa na matriz (constituintes opacos, indicados pela seta amarela). Polarizadores cruzados.

Calcário Cristalino - CC

A amostra lateral referente à profundidade 5638,5 m foi classificada como calcário cristalino, segundo os critérios de Dunham (1962). Apesar de serem vistas estruturas com formas que se assemelham a oncoides, concluiu-se que a rocha não apresenta sua textura deposicional preservada, mesmo sob análise por catodoluminescência, devido ao intenso processo de recristalização. As estruturas citadas são formas arredondadas, alongadas, com bordas microespáticas e núcleo apresentando dolomita euhedral (Figura 19). São estruturas isoladas em meio à rocha recristalizada, de granulação fina (20-40 μm), microespática, na qual os cristais apresentam contatos poligonais. A lâmina apresenta um estilolito de amplitude centimétrica, concentrando cristais de dolomita. Também estão presentes cristais de anidrita, euhedrais (item 5.2.2).

Por se apresentar intensamente alterada por processos diagenéticos, com sua textura deposicional obliterada, esta amostra será mais detalhada no item 5.2.2. Interpreta-se como um calcarenito pretérito à intensa recristalização, possivelmente um *grainstone*, pela presença das estruturas milimétricas citadas e recristalização em granulação maior quando comparada às demais rochas da seção, suspeitando-se de recristalização dos grãos junto a um cimento prévio em vez da matriz.

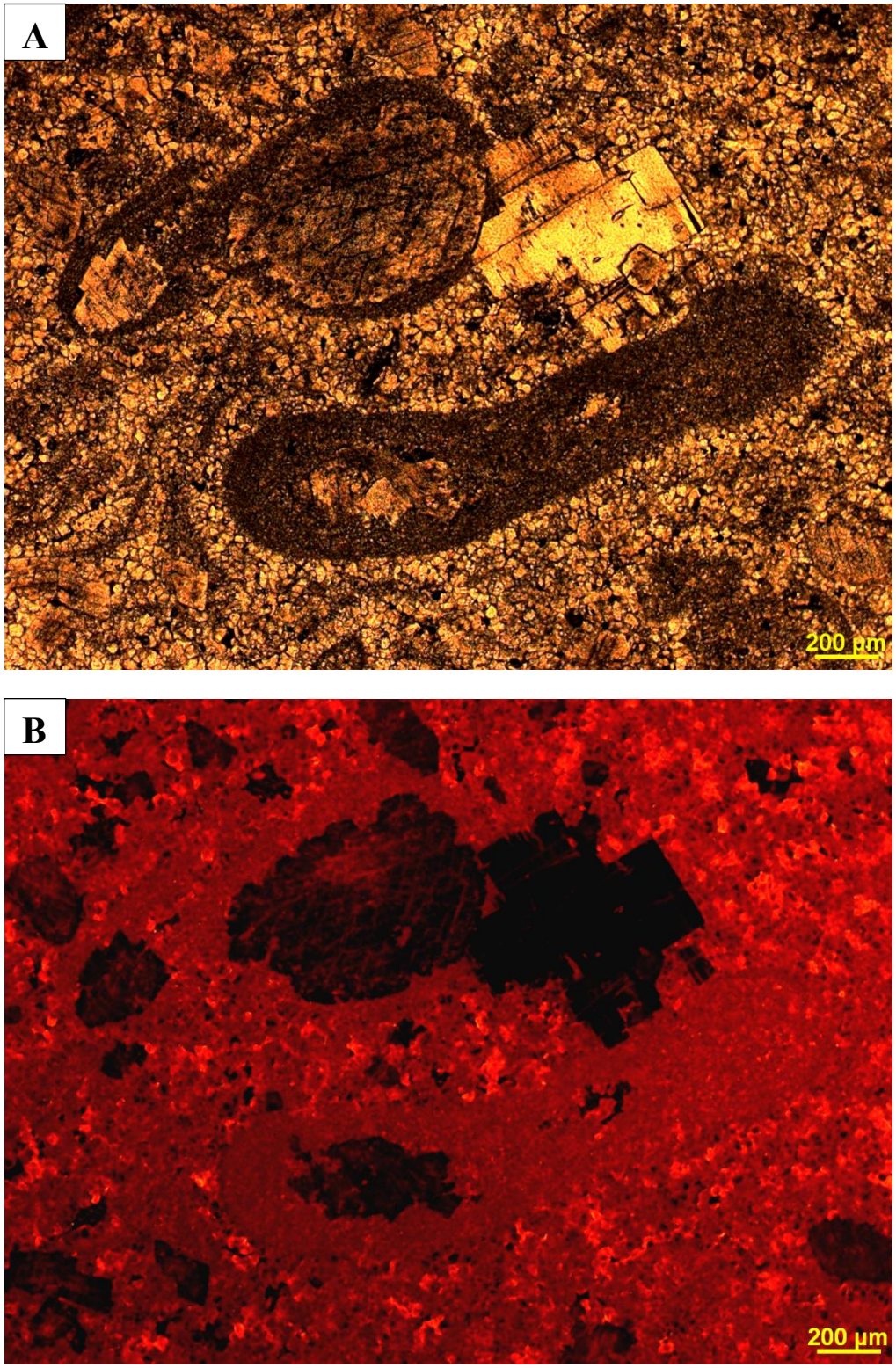


Figura 19: Microfácies CC - Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I). A) Estruturas arredondadas, com bordas microespáticas e núcleo de dolomita. Cristal de anidrita euhedral em meio à matriz recristalizada. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior. Matriz recristalizada com luminescência brilhante heterogênea, borda do oncoide com luminescência fraca homogênea e cristais de dolomita com luminescência fraca a ausente.

Calcário Com Bentônicos e silte detrítico - C*CB

Este subgrupo está representado pelas amostras correspondentes às profundidades 5634,9 m e 5558,0 m. A primeira amostra, posicionada na Unidade I, se apresenta heterogênea, mesmo em se tratando de um fragmento de cerca de 2 cm de diâmetro. No fragmento, são encontradas duas microfácies: *wackestone* bioclástico e *packstone* bioclástico/peloidal, em contato por meio de um estilolito (Figura 20A). Também são observadas diversas lâminas constituídas por material terrígeno siliciclástico (silte e argila) e possivelmente matéria orgânica. Já a amostra 5558,0 m está inserida na Unidade III e apresenta seus constituintes terrígenos dispersos em matriz micrítica, tratando-se de um *wackestone* a foraminíferos bentônicos.

Na amostra 5634,9 m, a fácies *packstone* bioclástico/peloidal é constituída por ostracodes, articulados e desarticulados, miliolidos e peloides[3] de aproximadamente 100 – 200 μm (Figura 20B). O arcabouço é fechado com matriz micrítica preenchendo os poros. O interior de ostracodes articulados é frequentemente preenchido por dolomita. Em meio a esta fácies ocorrem lâminas de material terrígeno siliciclástico, composto por grãos de quartzo fração silte e argilominerais de coloração amarronzada (Figura 21A). A fácies *wackestone* se restringe a uma pequena porção da lâmina delgada, em contato com a fácies anterior por meio de um estilolito. Constitui-se por matriz micrítica com fragmentos de equinodermos, conchas desarticuladas, ooides (Figura 21B) e silte siliciclástico. Presença de pirita framboidal na matriz (Figura 21B).

A amostra 5558,3 m, classificada como *wackestone* a foraminíferos bentônicos, apresenta tubos de vermes em abundância, de diversas formas e tamanhos, preenchidos por micrita (Figura 22). Também é marcante a presença de foraminíferos bentônicos aglutinantes, da superfamília Lituolacea (Figura 23). De ocorrência menos expressiva, tem-se organismos alongados, em forma de copo, com aproximadamente 300 μm de comprimento, parede microgranular, identificados como *Earlandia* spp., tido como foraminífero bentônico fusulinido afusulinidiforme de ocorrência temporal discutida (GROVES; ALTINER, 2005;

[3] Como recomendado por Flügel (2004), o termo peloide foi empregado sem conotação genética, segundo McKee e Gutschick (1969), como grãos carbonáticos cripto- ou microcristalinos, arredondados e ovoides, fração silte a areia fina.

VACHARD *et al*., 2010 - Figura 24A). Foi encontrado um espécimen de colomielido, porém mal preservado em meio à recristalização da matriz micrítica (Figura 24B). O conteúdo de partículas detríticas siliciclásticas ficou entre 5-7%. Apresenta pirita dispersa na matriz e fraturas preenchidas por calcita.

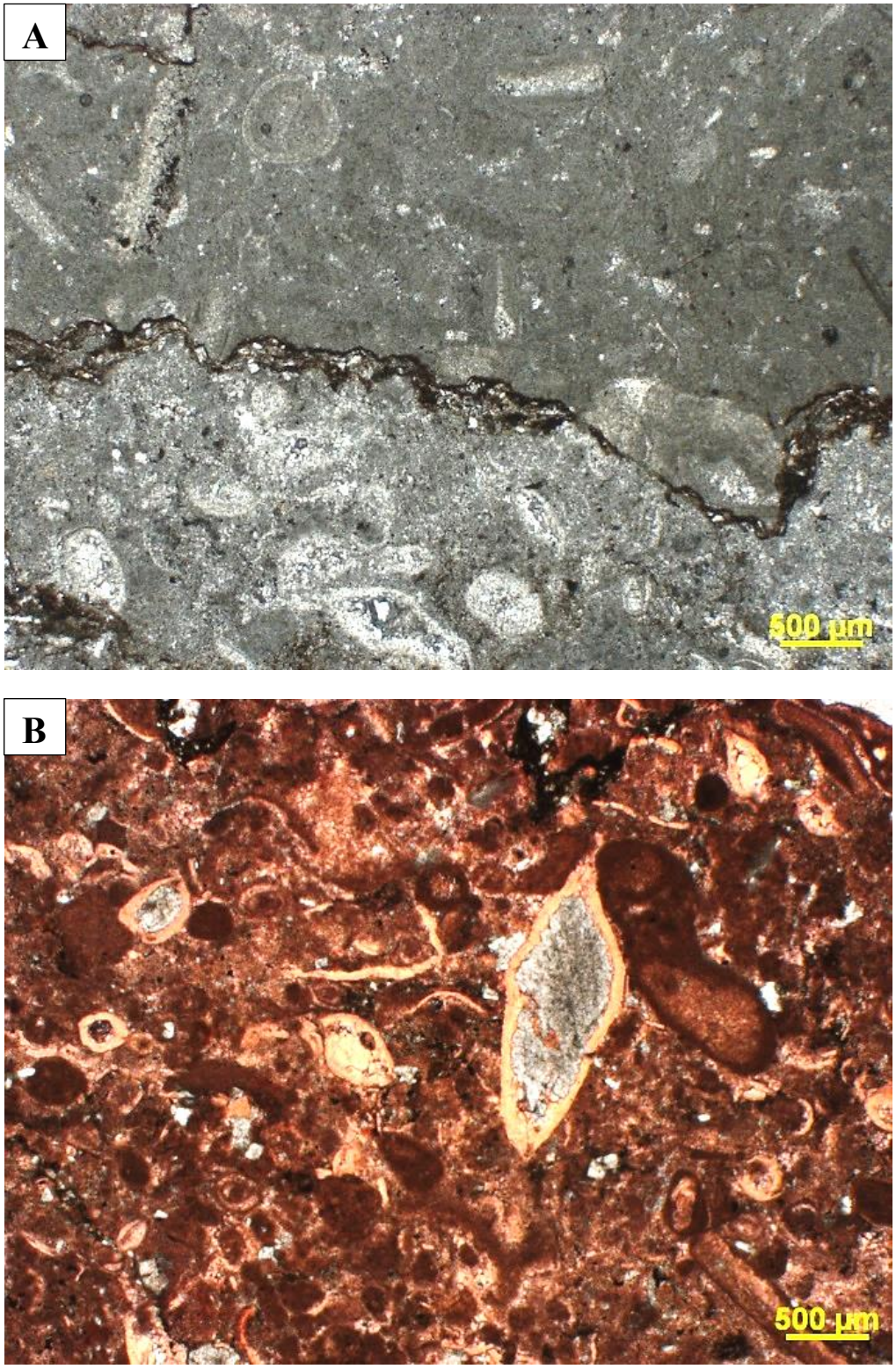


Figura 20: Microfácies C*CB - Amostra lateral profundidade 5634,9 m (Unidade I). A) Contato entre *packstone* bioclástico/peloidal (parte inferior) e *wackestone* bioclástico (parte superior), marcado por estilolito. Polarizadores paralelos. B) Lâmina tingida por alizarina, carapaças de ostracodes preenchidas por dolomita (*packstone* bioclástico/peloidal). Polarizadores paralelos.

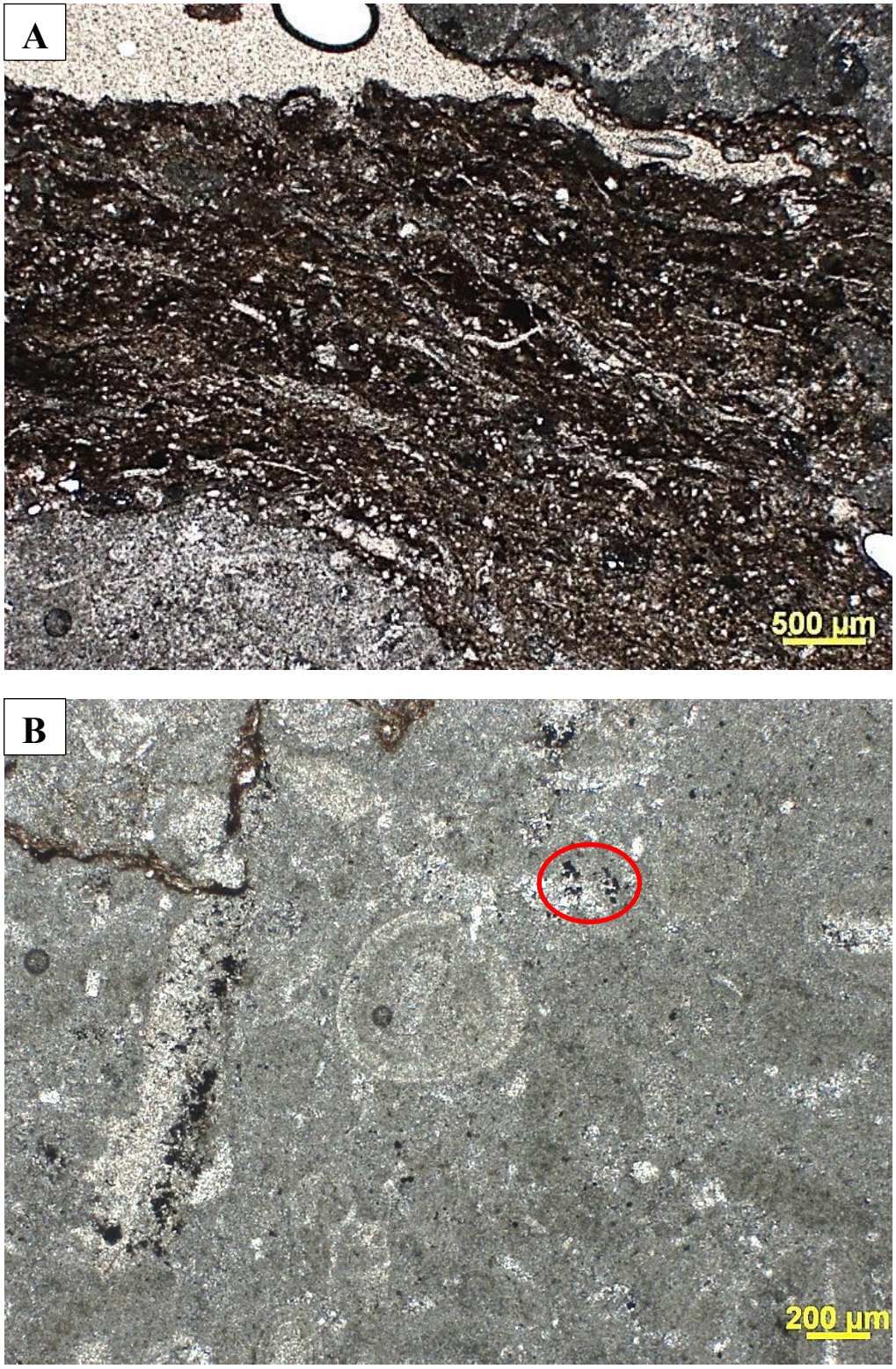


Figura 21: Microfácies C*CB - Amostra lateral profundidade 5634,9 m (Unidade I). A) Lâmina mais espessa com elementos detríticos terrígenos silto-argilosos e filmes de matéria orgânica em meio à fácies *packstone* bioclástico/peloidal. Polarizadores paralelos. B) *Wackestone* bioclástico com presença de ooide (centro). Pirita framboidal na matriz, indicada pelo círculo vermelho. Polarizadores paralelos.

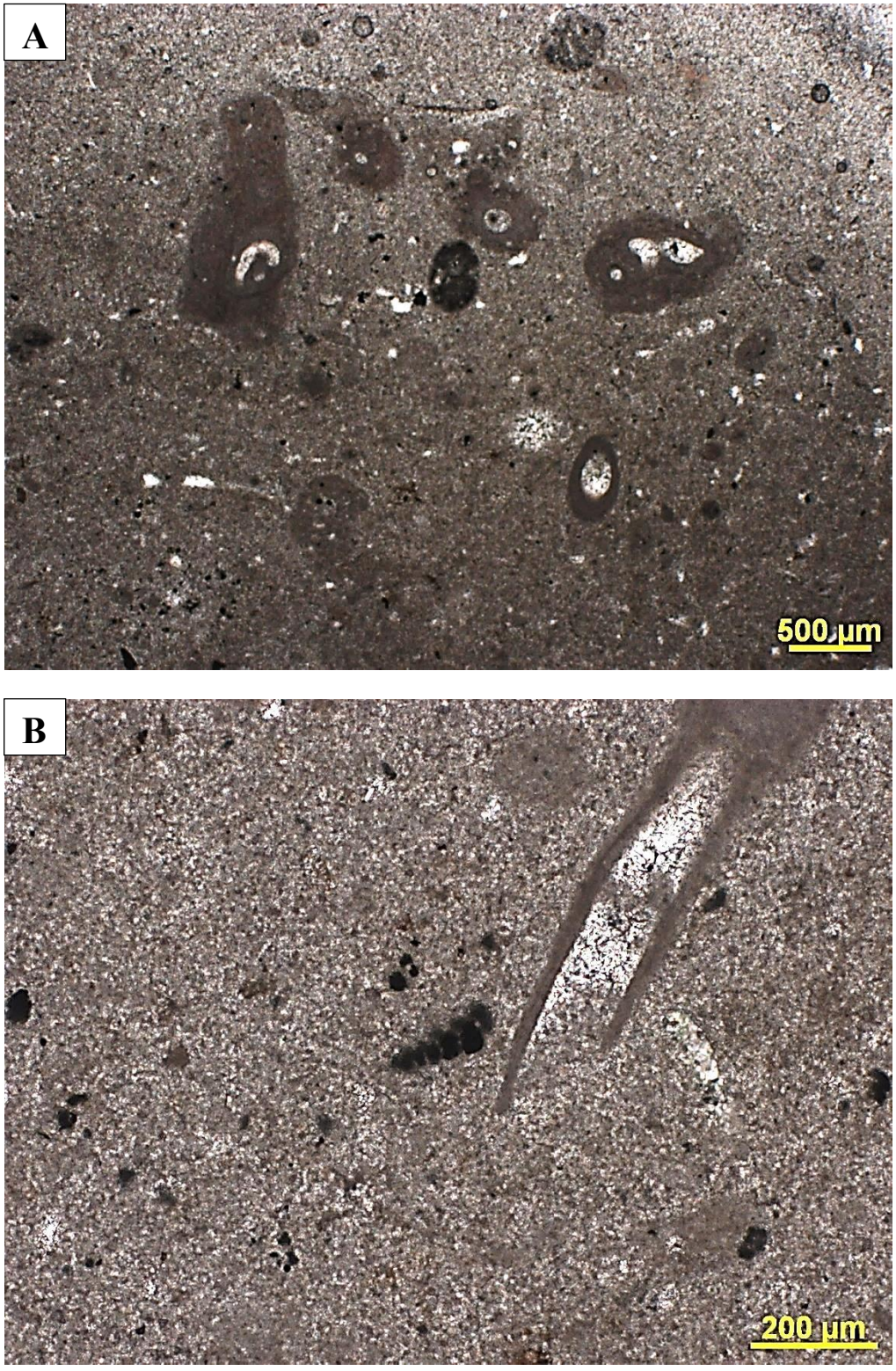


Figura 22: Microfácies C*CB - Amostra lateral profundidade 5558,3 m (Unidade III). A) Visão geral do *mudstone* com tubos de vermes, partículas detríticas siliciclásticas e opacos dispersos na matriz micrítica. Polarizadores paralelos. B) foraminífero aglutinante bisseriado, preenchido por pirita. Polarizadores paralelos.

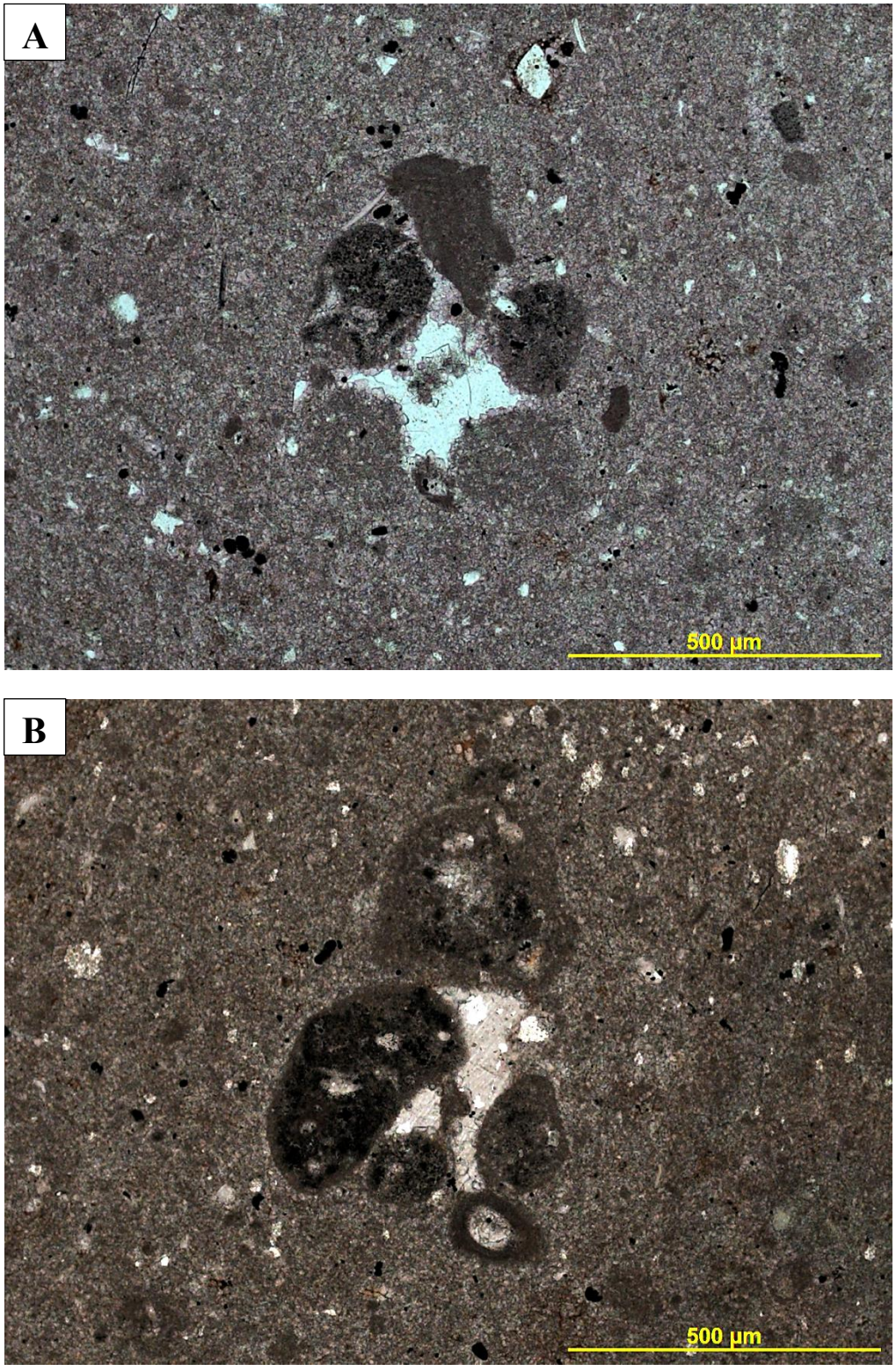


Figura 23: Microfácies C*CB - Amostra lateral profundidade 5558,3 m (Unidade III). A) *Mudstone* com foraminíferos aglutinantes e matriz pelmicrítica. Detalhe para foraminífero aglutinante Lituolacea (?). São aglutinados intraclastos, com cimentação espática das câmaras. Polarizadores paralelos. B) Detalhe para outro espécimen de Lituolacea. Polarizadores paralelos.

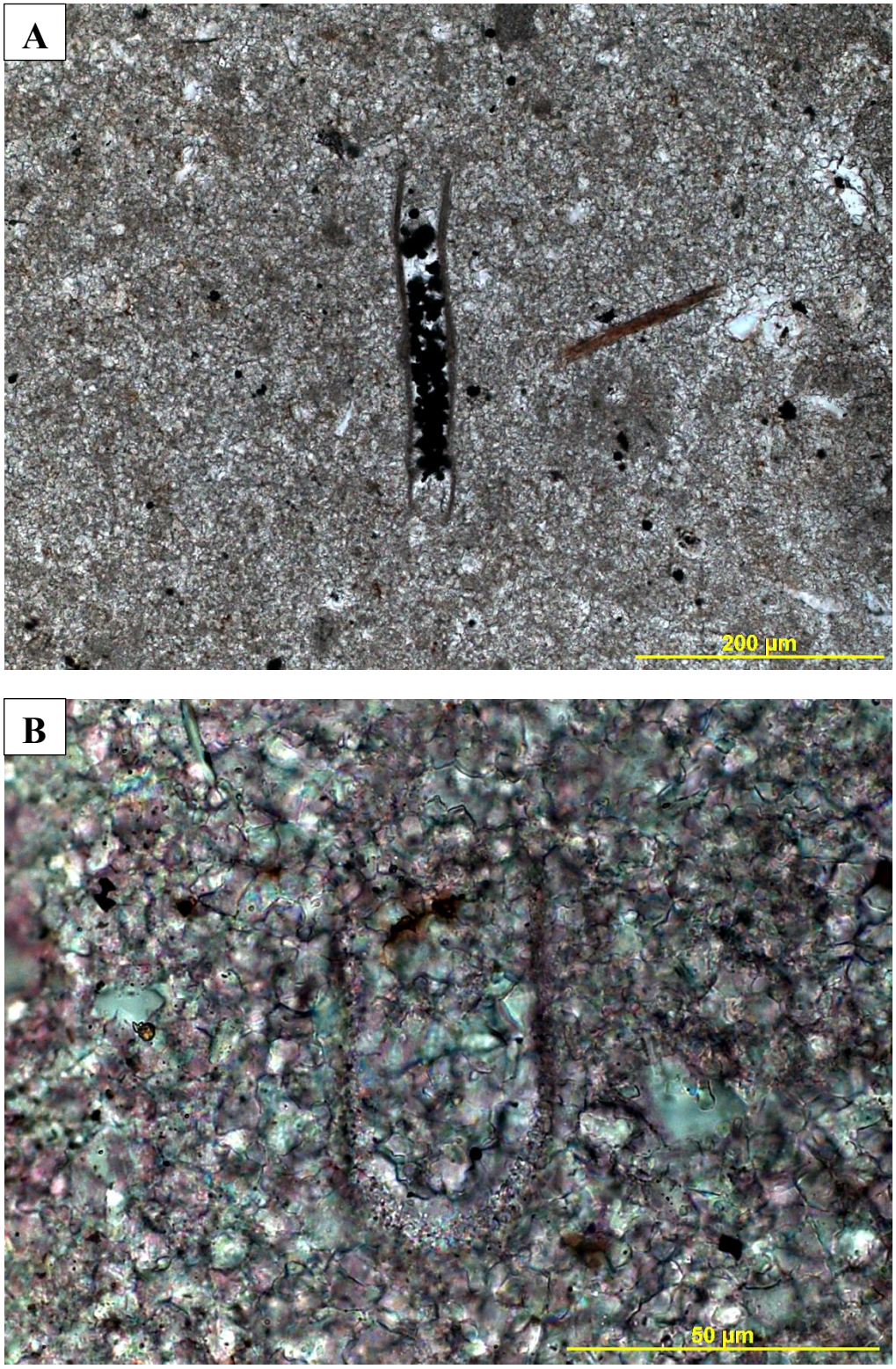


Figura 24: Microfácies C*CB - Amostra lateral profundidade 5558,3 m (Unidade III). A) Organismo alongado, unilocular e parede microcristalina – *Earlandia* spp. (?). Polarizadores paralelos. B) Colomielido mal preservado (*Colomiella recta*?) em meio à matriz micrítica recristalizada. Polarizadores paralelos.

Calcários Pobres em Planctônicos - CPP

Este subgrupo corresponde ao maior número de amostras laterais estudadas, abrangendo sete amostras correspondentes às profundidades: 5544,2 m, 5512,0 m, 5499,1 m, 5460,4 m, 5456,0 m, 5423,2 m e 5377,5 m. As amostras foram classificadas como *wackestones* bioclásticos e *mudstones*, conforme a porcentagem de grãos (Dunham, 1962). Os bioclastos são de natureza planctônica, predominantemente, sendo que os foraminíferos planctônicos hedbergeliformes são dominantes (Figura 25), destacando-se a espécie *Favusella washitensis* (Figura 26). Também são importantes as presenças de colomielidos, representados pela espécie *Colomiella recta* (Figura 27), e o microcrinoide *Microcalamoides diversus* (Figura 28A). Com ocorrência mais restrita, são encontrados fragmentos de crinoides pelágicos (Figura 28B), equinodermos (Figura 29A), inoceramidos (Figura 29B) e calcisferas pelágicas (Figura 30).

Análises morfológicas e composicionais realizadas em MEV ilustram a composição da matriz, predominantemente micrítica, constituída por cristais de calcita euhédricos menores que 4 μm (Figura 31A). Na amostra da profundidade 5377,5 m foram visualizados nanofósseis calcários como constituintes da matriz carbonática (Figura 31B). Também é notável a presença de argilominerais, de hábitos placoides e amorfos, compostos principalmente pelos elementos Mg, Al, Si, K, Ca e Fe (Figura 32).

O conteúdo de partículas detríticas siliciclásticas na fração silte é inexpressivo, com valores máximos de 3%. A presença de pirita é variável, de 1 a 10%, assim como suas formas (framboidal a euhedrais). No geral, dentre os processos diagenéticos presentes estão preenchimento de bioclastos por carbonatos, recristalização da matriz, dolomitização incipiente, piritização, microfraturas e estilolitos (item 5.2.2).

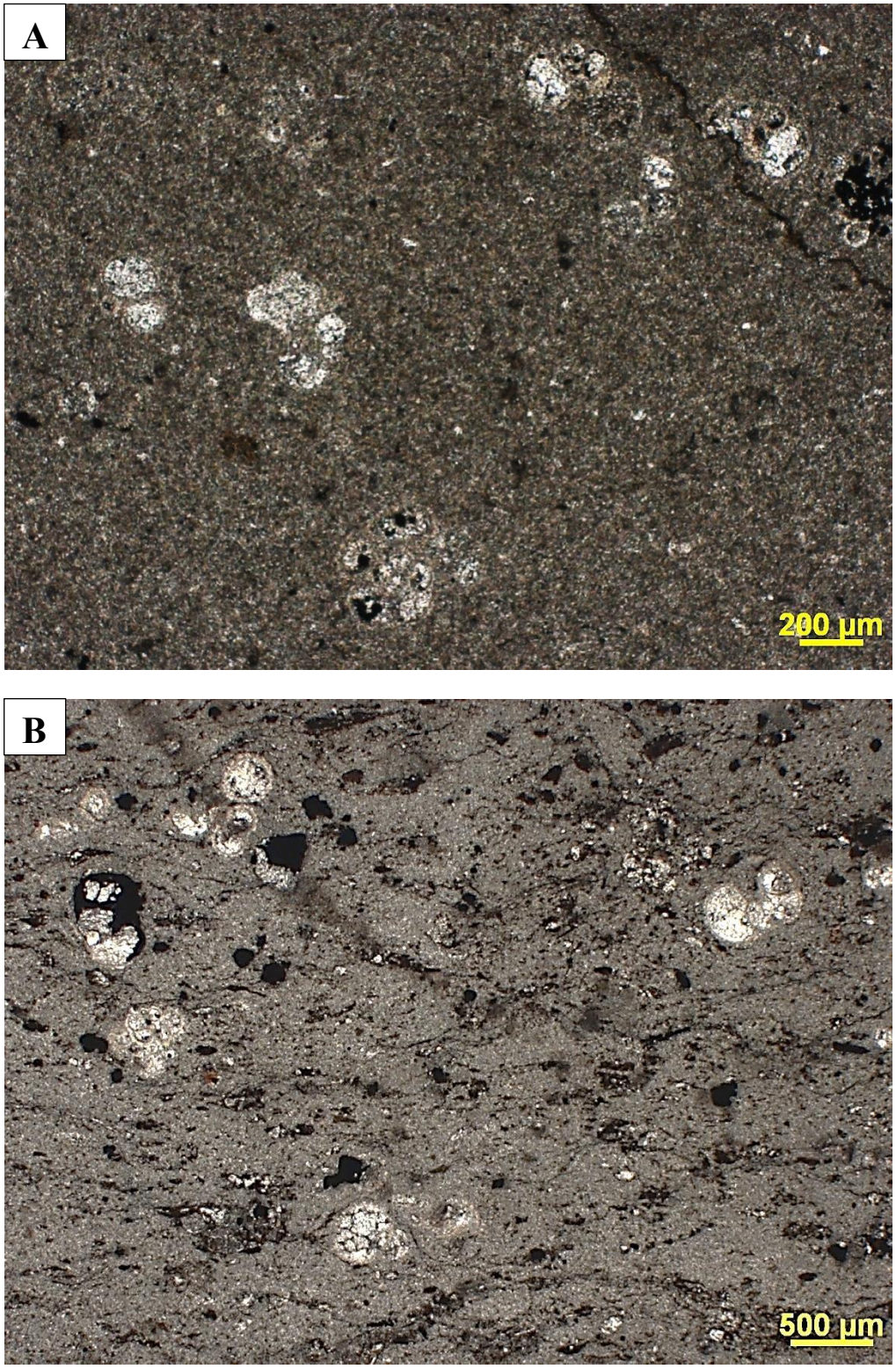


Figura 25: Microfácies CPP - Amostras laterais referentes às profundidades 5544,2 m e 5460,4 m (A e B, respectivamente - Unidade III). *Wackestone* a foraminíferos planctônicos hedbergeliformes. Bioclastos apresentam-se preenchidos principalmente por calcita, como também por dolomita e pirita. Polarizadores paralelos.

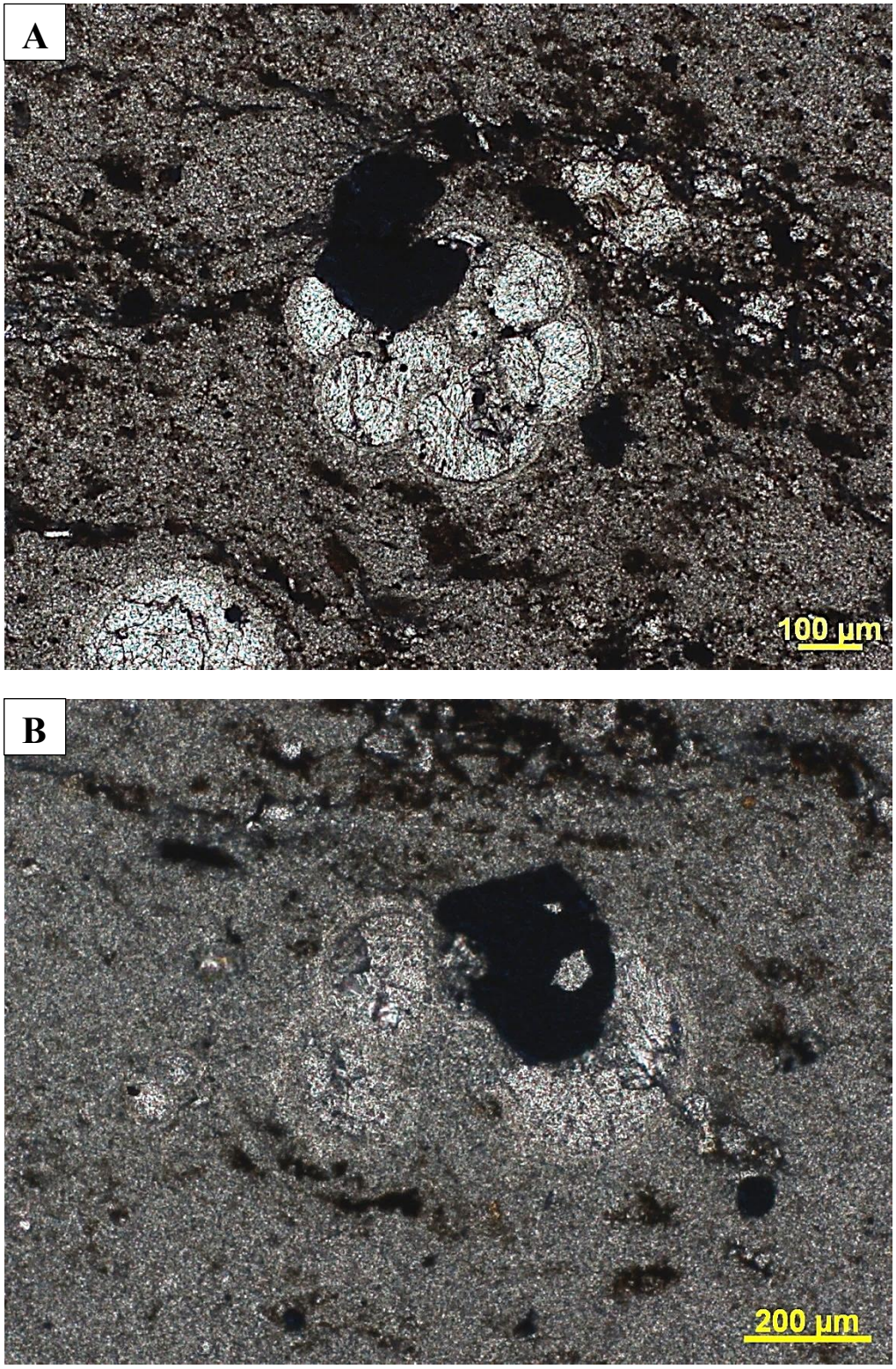


Figura 26: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5460,4 m (Unidade III). A e B) Detalhe para *Favusella washitensis*, preenchimento por calcita, com pirita sobrecrescida. Polarizadores paralelos.

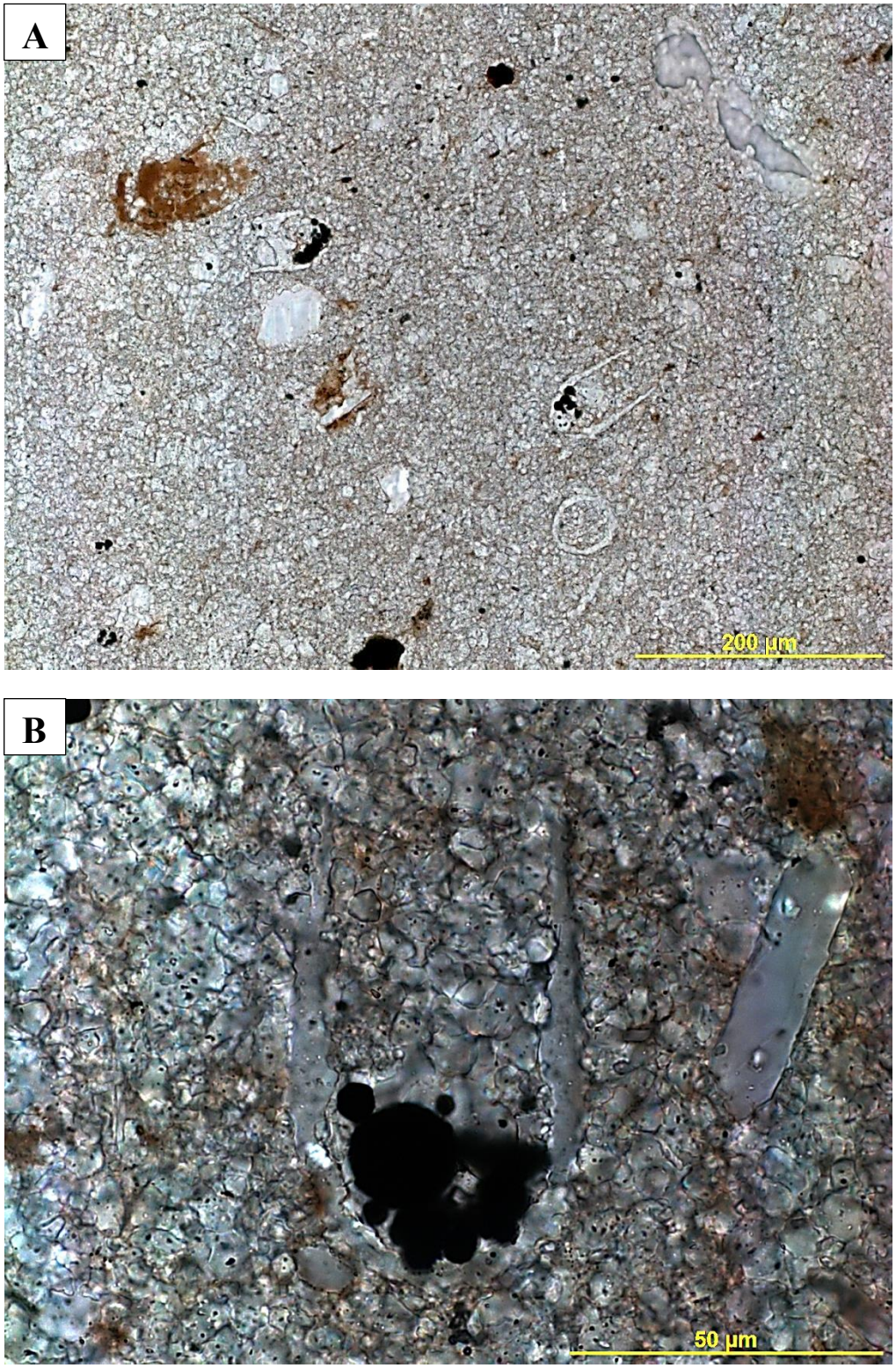


Figura 27: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5377,5 m (Unidade III). A) Detalhe para *Colomiella recta*, cortes longitudinais, e *Colomiella* spp. Polarizadores paralelos. B) Detalhe para *Colomiella recta*, pirita framboidal em seu interior e matriz recristalizada. Polarizadores paralelos.

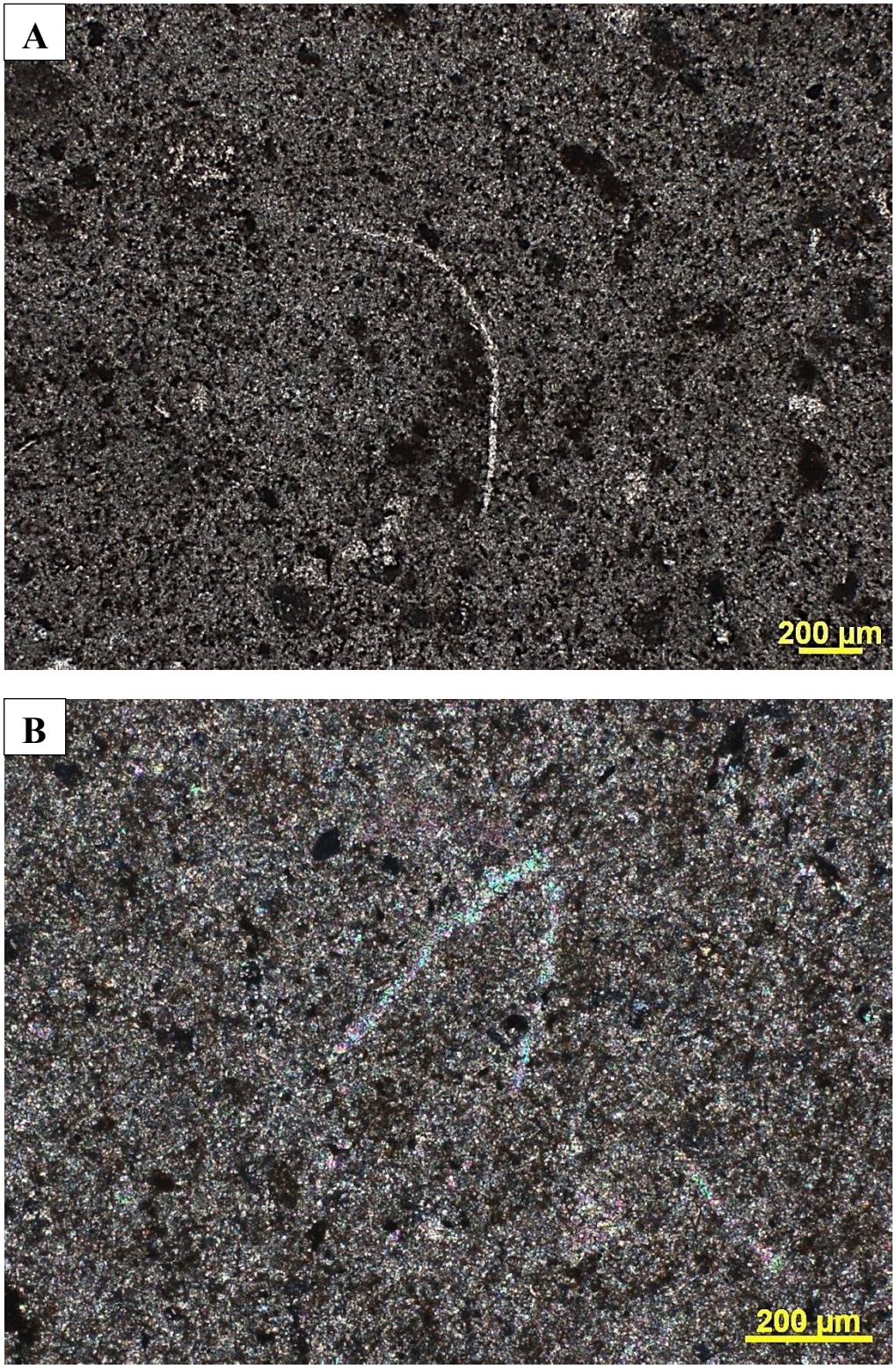


Figura 28: Microfácies CPP - Amostras laterais referentes às profundidades 5512,0 m e 5499,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III). A) Detalhe para o microcrinoide *Microcalamoides diversus*. Polarizadores paralelos. B) Detalhe para crinoide pelágico. Polarizadores cruzados.

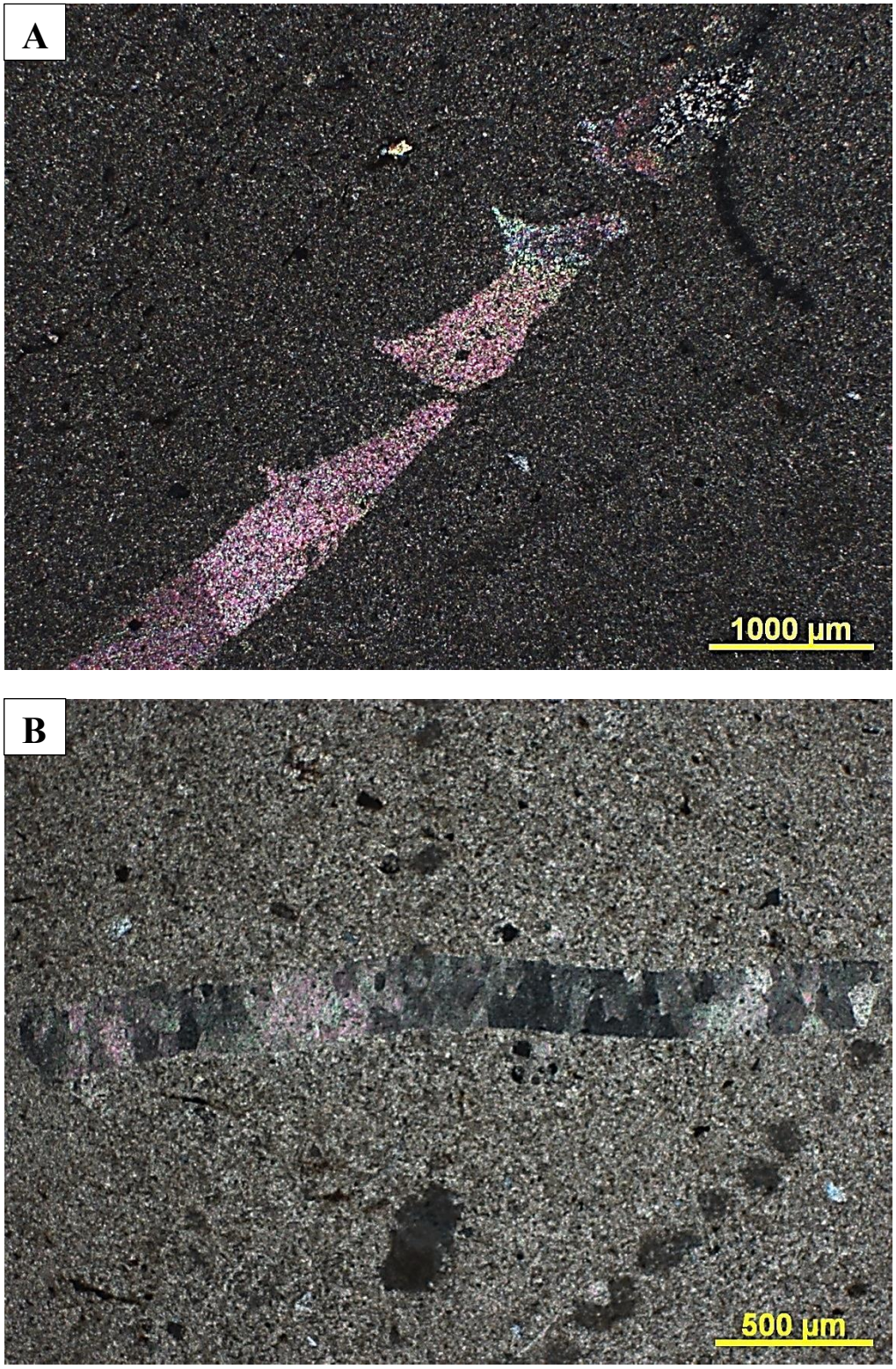


Figura 29: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5377,5 m (Unidade III). A) Detalhe para fragmento de equinodermo. Polarizadores cruzados. B) Detalhe para fragmento de inoceramido. Polarizadores cruzados.

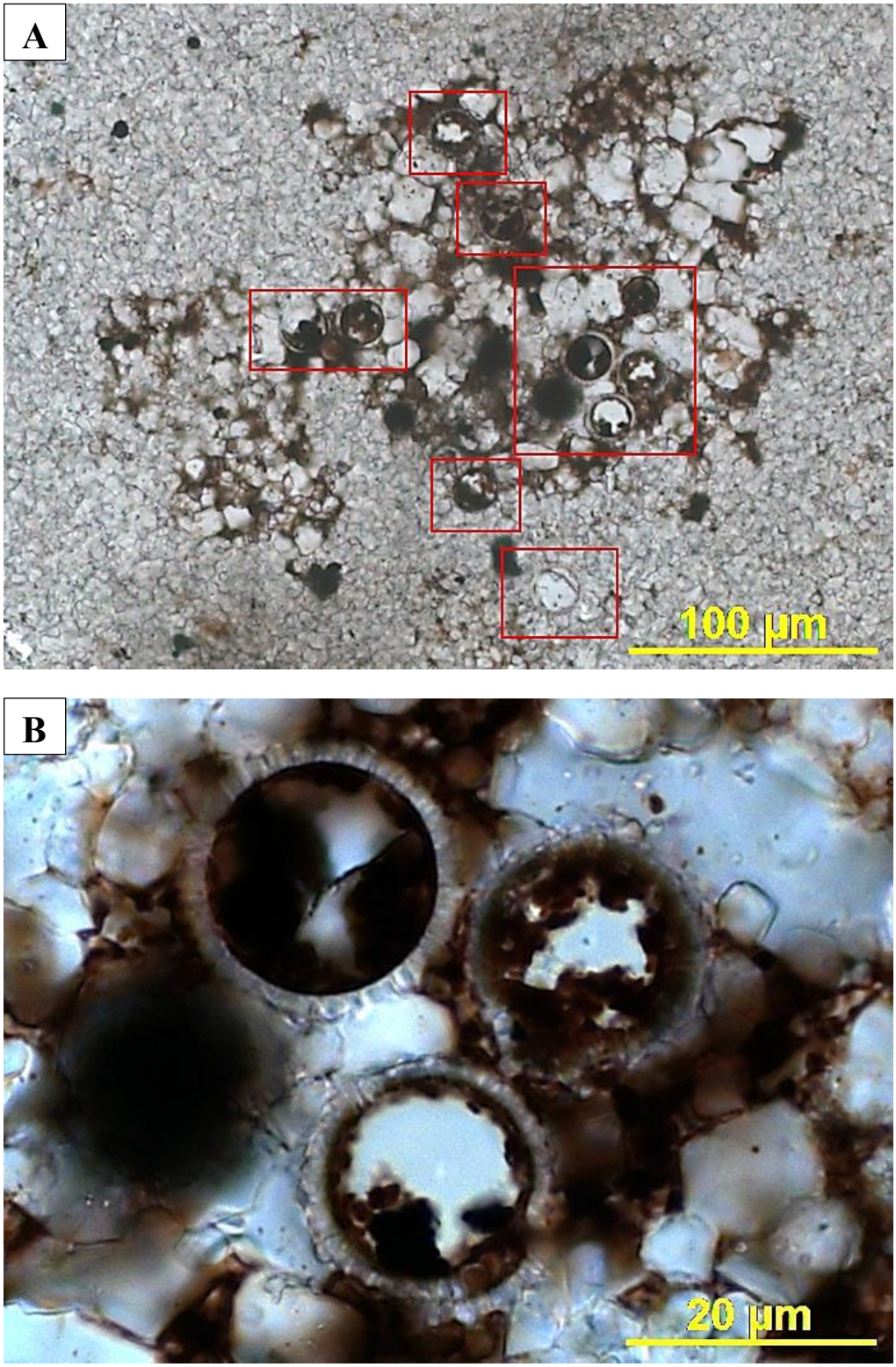


Figura 30: Microfácies CPP - Amostra lateral, profundidade 5423,0 m (Unidade III). A) Calcisferas pelágicas em meio à argila (retângulos vermelhos). Polarizadores paralelos. B) Detalhe para calcisferas pelágicas e matriz recristalizada. Polarizadores paralelos.

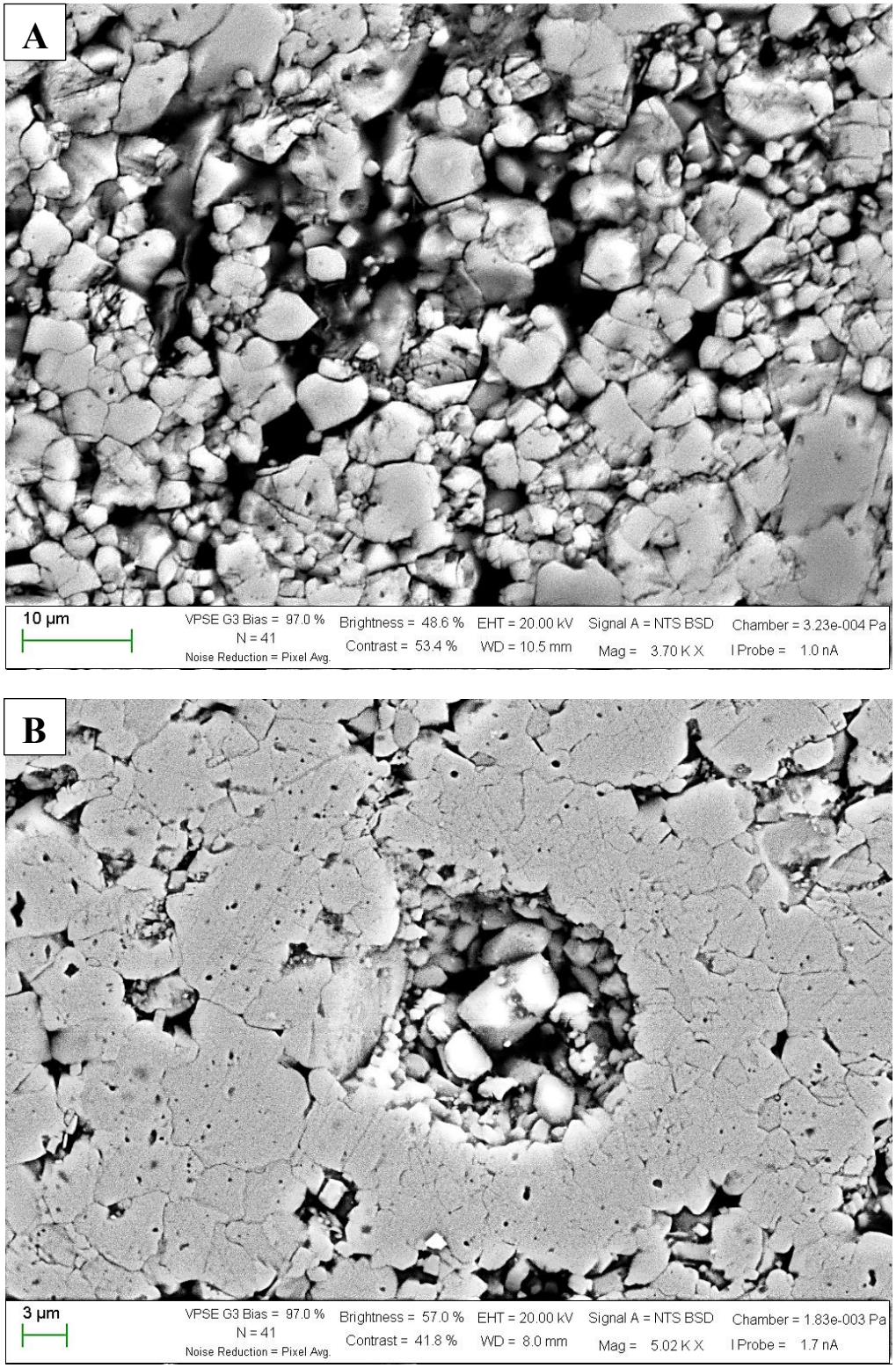


Figura 31: Microfácies CPP - Imagens em MEV, amostra lateral profundidade 5512,0 m e 5377,5 m (Unidade III). A) Matriz predominantemente micrítica, cristais de calcita euhedrais menores que 4 µm. B) Calcisferulido ao centro (estrutura esférica).

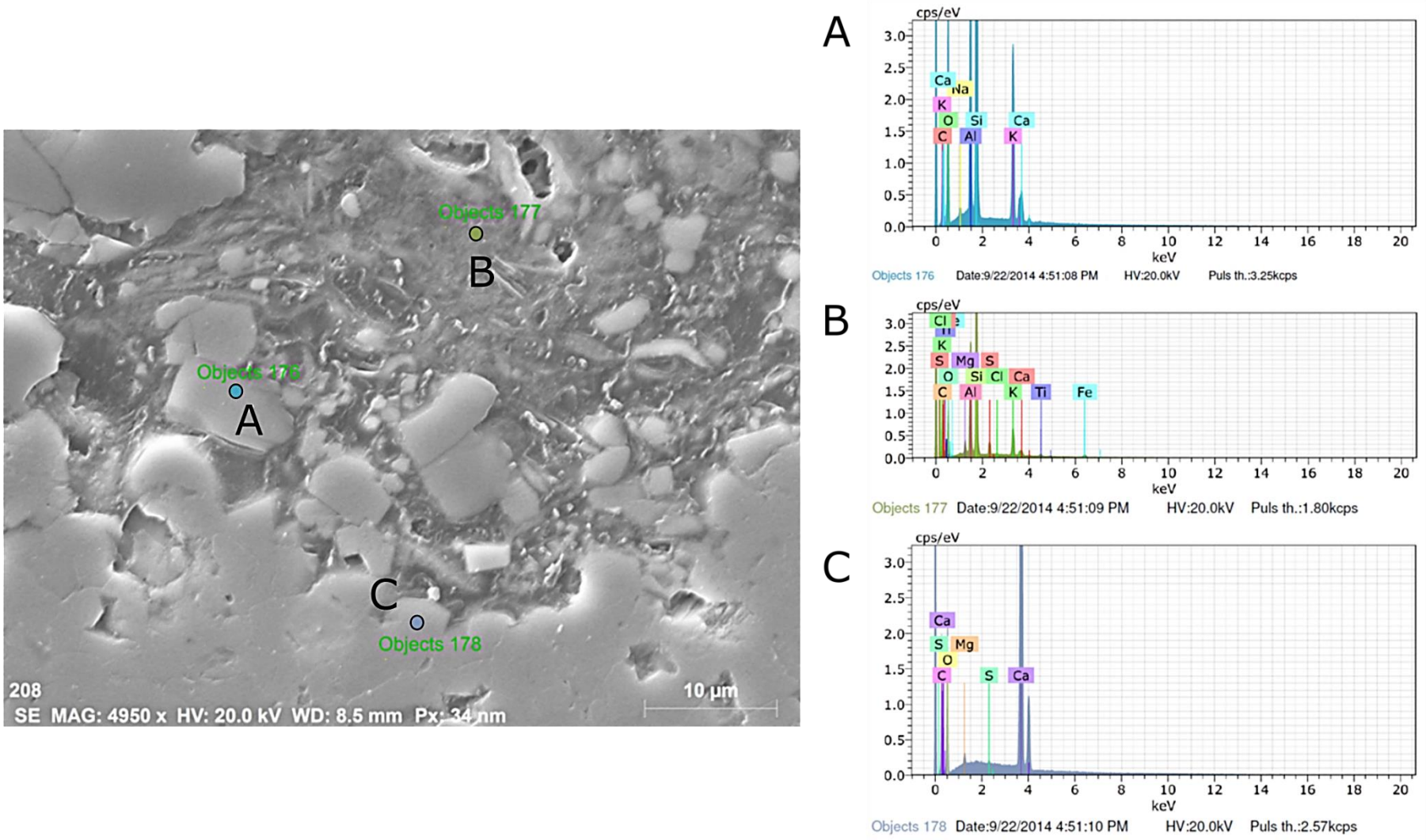


Figura 32: Microfácies CPP - Imagem em MEV da amostra lateral referente à profundidade 5423,2 m (Unidade III), ilustrando componentes da matriz e seus espectro de EDS: A) Argilomineral placoide, composto essencialmente por Ca, Na Al, Si e K; B) Argilomineral amorfo composto por Mg, Al, Si, K, Ca e Fe; e C) Micrita da matriz composta por calcita magnesiana, segundo os picos de Ca e Mg presentes.

Calcários Pobres em Planctônico, com silte detrítico (C*PP)

Este subgrupo é representado pela amostra referente à profundidade de 5399,6 m, classificada como *wackestone* bioclástico (Figura 33A). Os bioclastos encontrados correspondem ao foraminífero planctônico *Favusella washitensis* (Figura 33B), o colomielido *Colomiella recta* (Figura 34A) e o microcrinoide pelágico *Microcalamoides diversus* (Figura 34B), assim como ocorre no subgrupo descrito anteriormente (CPP). O conteúdo de partículas detríticas sílticas é mais expressivo, variando de 5 a 7%. Como minerais autigênicos, apresenta pirita (1-3%) e glauconita (traço) (Figura 34B), em geral dispersos na matriz. Os bioclastos encontram-se preenchidos por calcita.

Calcários Ricos em Planctônicos, com silte detrítico (C*RP)

Este subgrupo é composto pelas amostras referentes às profundidades: 5413,5 m, 5365,8 m, 5365,1 m e 5346,8 m. Todas estas amostras foram classificadas como *wackestone* bioclástico, dada a abundância de fósseis de organismos planctônicos (Figura 35). O conteúdo fóssil é novamente representado pela associação *Favusella washitensis* (Figura 36), *Colomiella recta* (Figura 37) e *Microcalamoides diversus* (Figura 38), reafirmando a marcante presença destes organismos ao longo da Unidade III. O conteúdo detrítico siliciclástico fração silte é marcante, variando de 5 a 7%. Presença de pirita (1-3%) e glauconita (traço) dispersas na matriz. Os bioclastos apresentam-se preenchidos por calcita, dolomita e, por vezes, pirita.

Análises em MEV mostram a presença de nanofósseis calcários (*Nannoconus* spp.) e argilominerais como constituintes secundários da matriz, essencialmente micrítica (Figura 39), semelhante à da microfácies CPP (Figura 32).

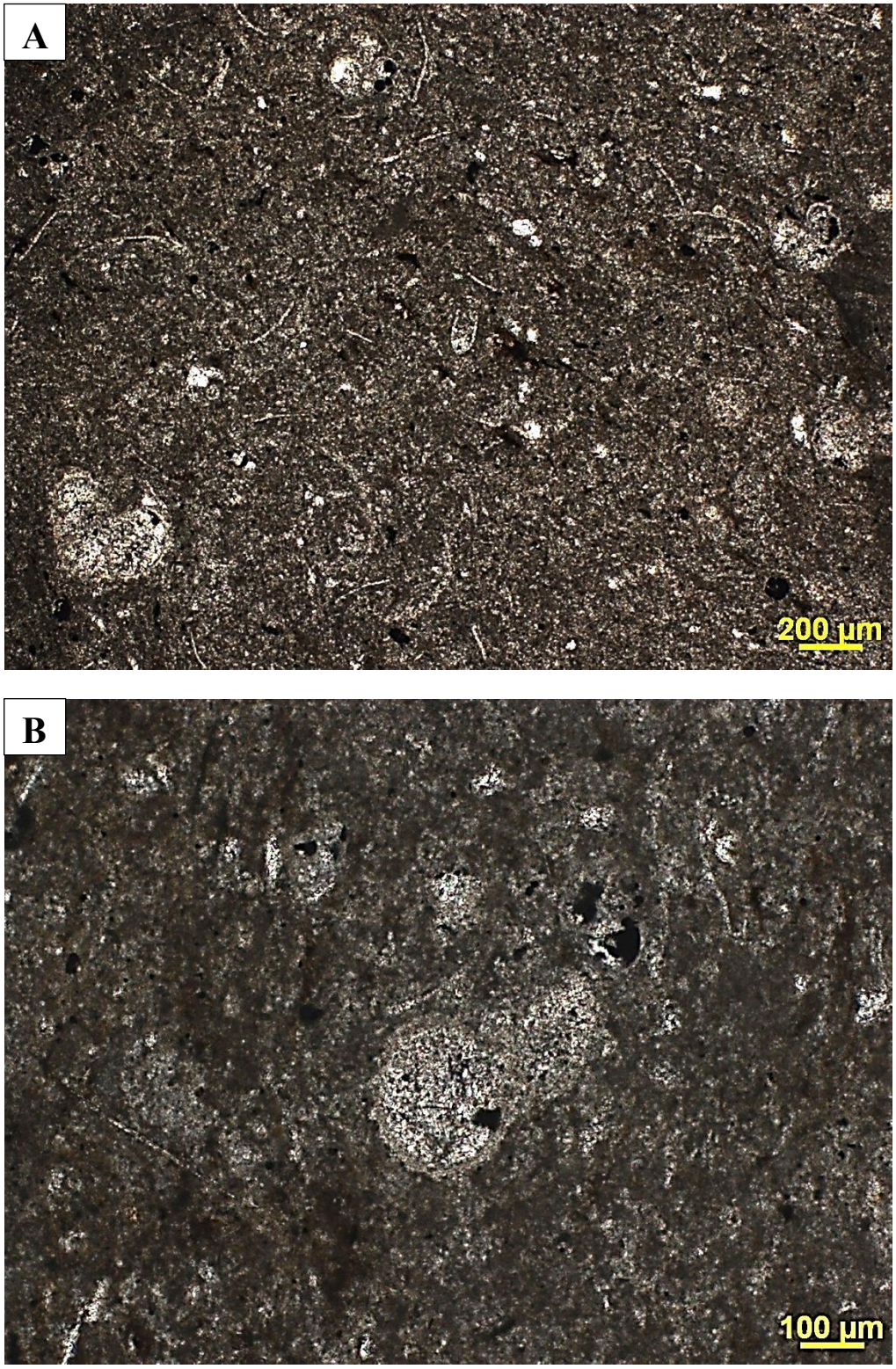


Figura 33: Microfácies C*PP - Amostra lateral, profundidade 5399,6 m (Unidade III). A) Visão geral de *wackestone* bioclástico, com presença de foraminíferos planctônicos, colomielidos e *Microcalamoides diversus*. Presença considerável de silte detrítico. Polarizadores paralelos. B) Detalhe para *Favusella washitensis*. Polarizadores paralelos.

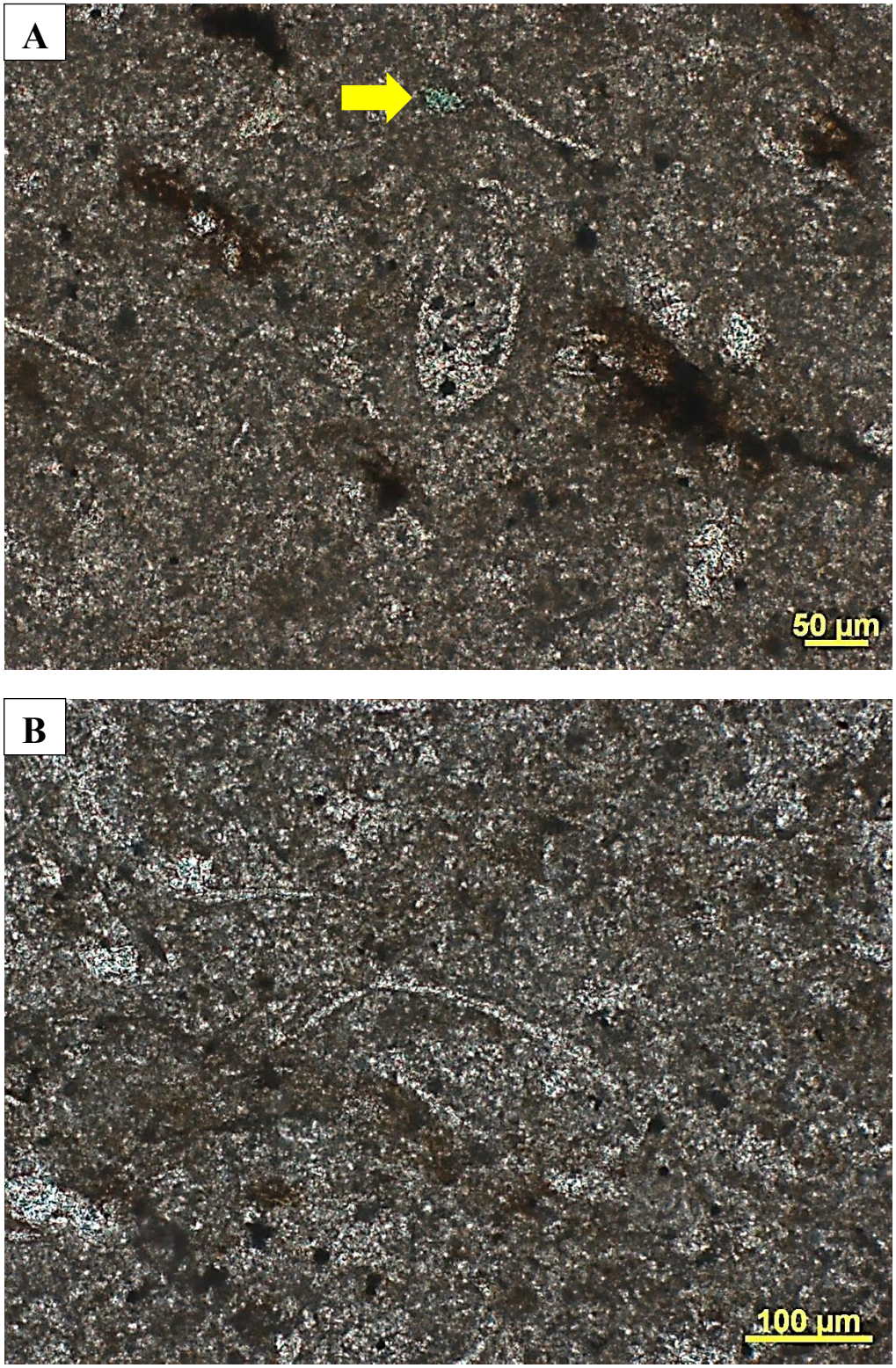


Figura 34: Microfácies C*PP - Amostra lateral, profundidade 5399,6 m (Unidade III). A) Detalhe para *Colomiella recta*. Presença de glauconita, de cor esverdeada (indicado pela seta amarela). Polarizadores paralelos. B) Detalhe para *Microcalamoides diversus*. Polarizadores paralelos.

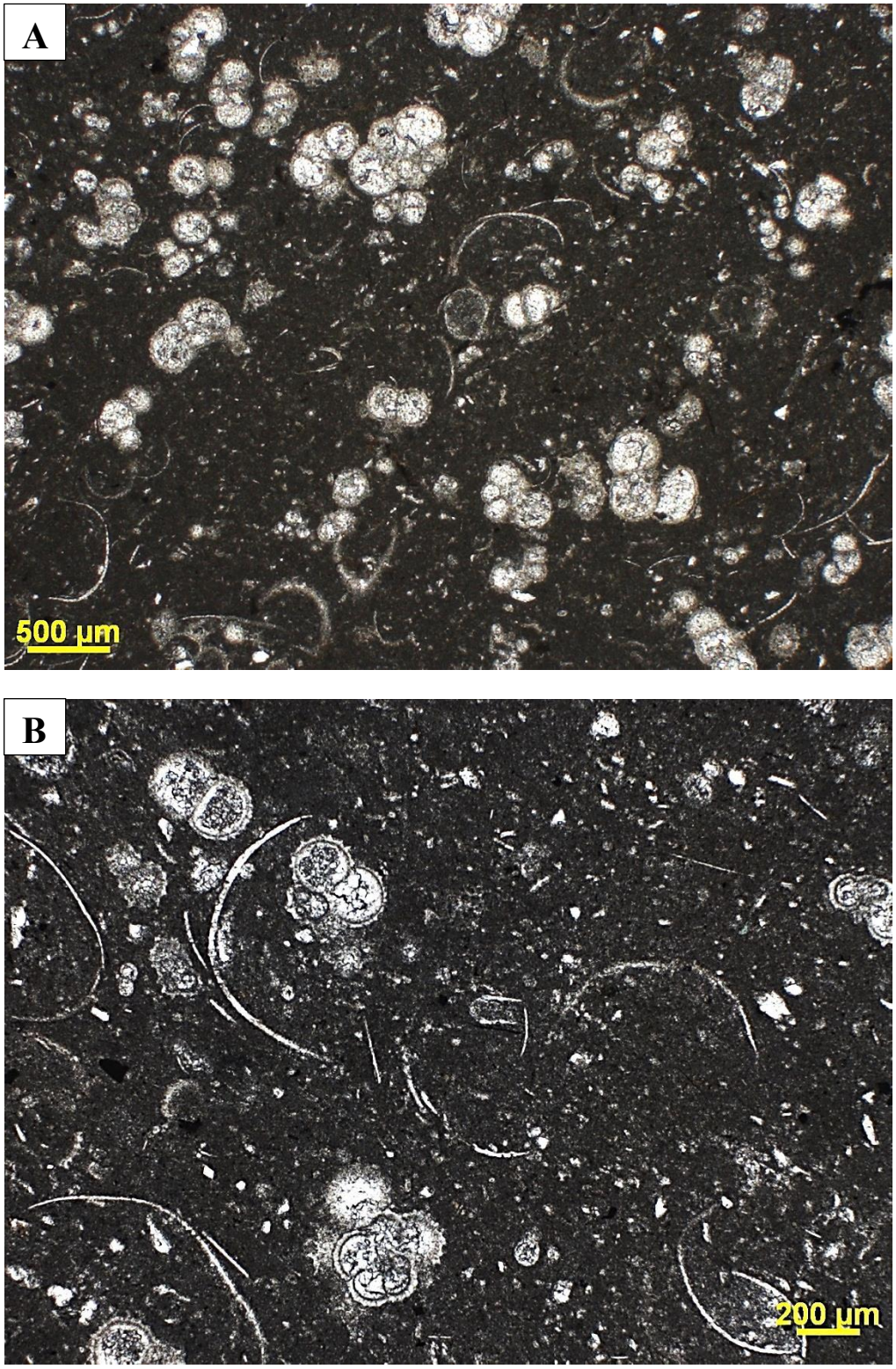


Figura 35: Microfácies C*RP - Amostras laterais referentes às profundidades 5365,8 m e 5365,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III). A) Visão geral de *wackestone* bioclástico, com abundância de *Favusella washitensis* e *Microcalamoides diversus*. Polarizadores paralelos. B) Visão geral de *wackestone* bioclástico, com *Favusella washitensis*, *Microcalamoides diversus* e *Colomiella recta*. Polarizadores paralelos.

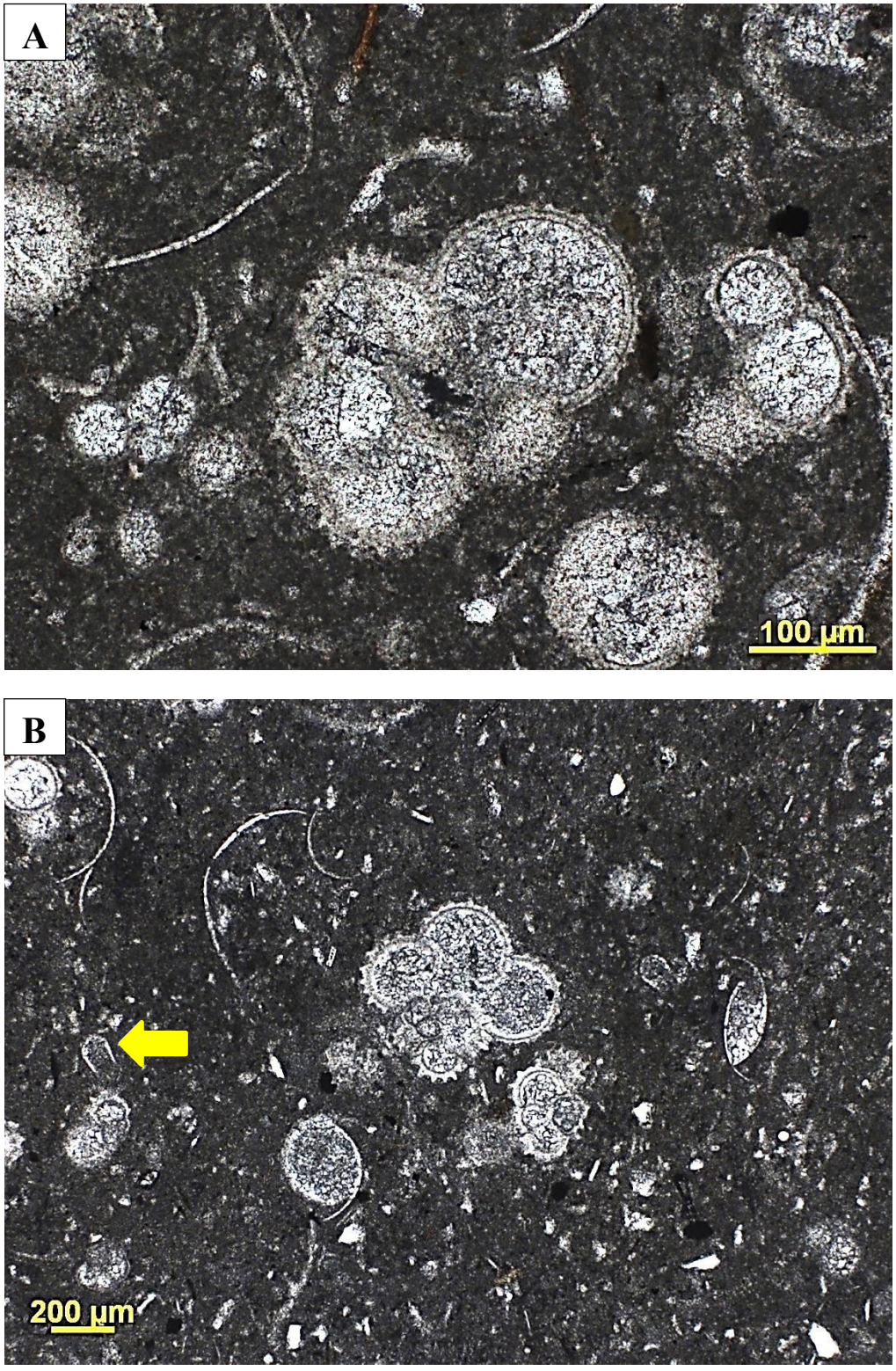


Figura 36: Microfácies C*RP - Amostras laterais referentes às profundidades 5365,8 m e 5365,1 m (A e B, respectivamente - Unidade III). A) Detalhe para *Favusella washitensis*. Polarizadores paralelos. B) Visão geral de *wackestone* bioclástico, com *Favusela washitensis* ao centro e *Colomiella recta*, indcada pela seta amarela. Polarizadores paralelos.

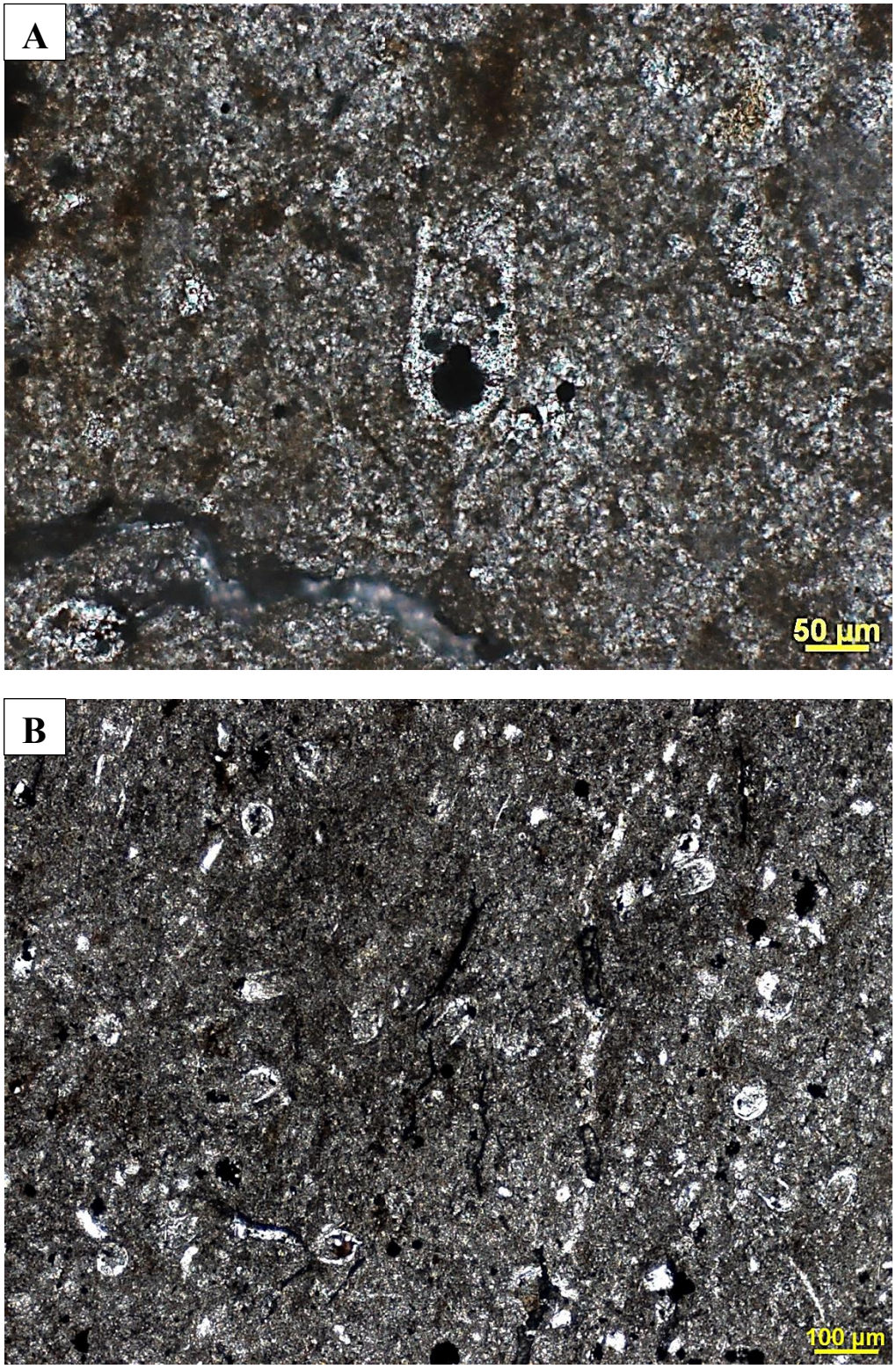


Figura 37: Microfácies C*RP - Amostra lateral, profundidade 5413,5 m (Unidade III). A) Detalhe para *Colomiella recta*. Polarizadores paralelos. B) *Wackestone* a colomielidos, com abundância de *Colomiella recta* na amostra. Polarizadores paralelos.

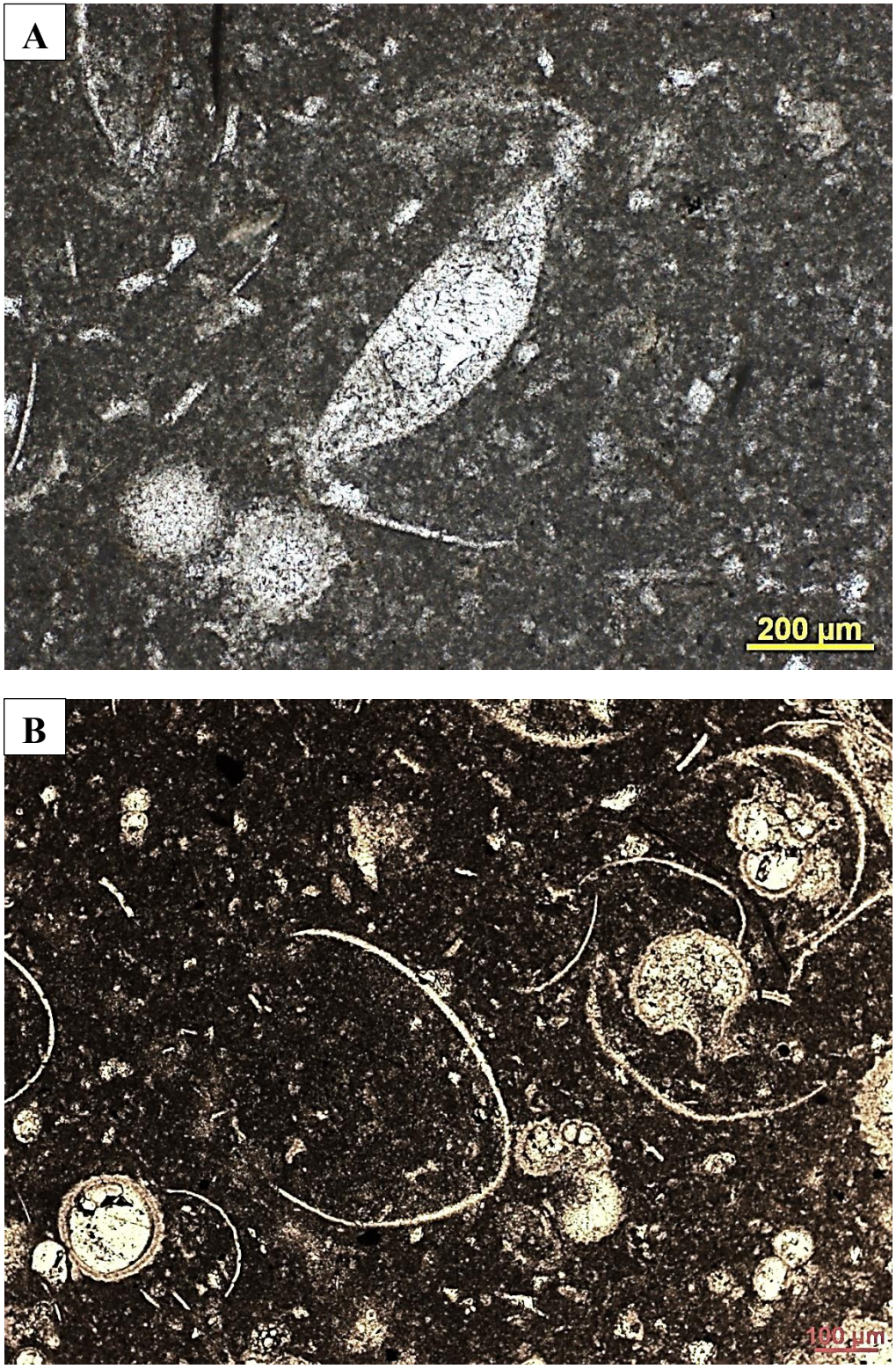


Figura 38: Microfácies C*RP - Amostra lateral profundidade 5365,8 m (Unidade III). A) Detalhe para *Microcalamoides diversus*. Polarizadores paralelos. B) Abundância de *Microcalamoides diversus*, junto a *Favusella washitensis*. Polarizadores paralelos.

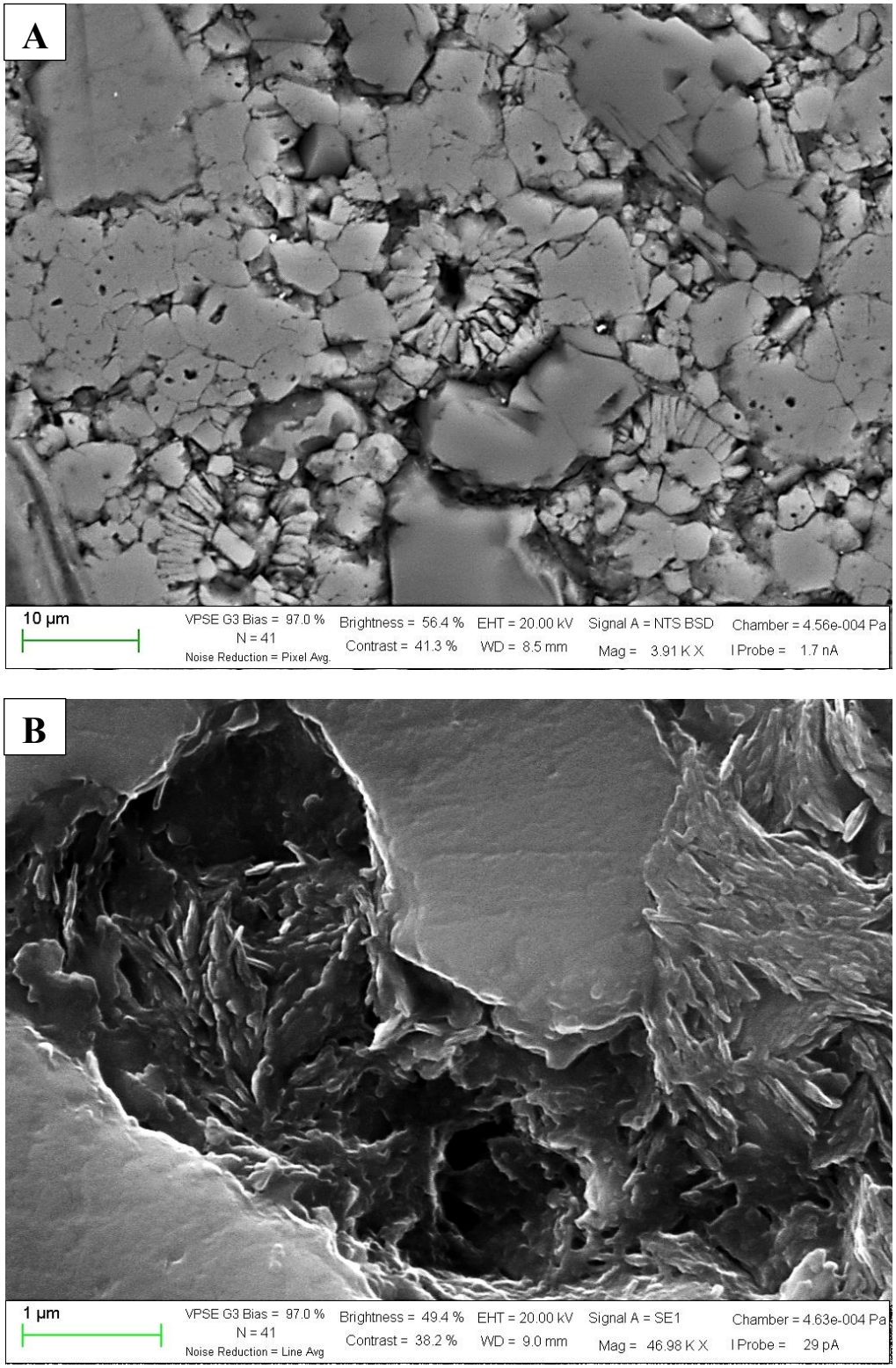


Figura 39: Microfácies C*RP - Amostra lateral profundidade 5413,5 m (Unidade III), imagens em MEV. A) Nanofóssil calcário, *Nannoconus* spp., ao centro e abaixo, em meio à matriz micrítica. B) Argilominerais como constituintes secundários da matriz.

5.2.2. Aspectos diagenéticos das rochas carbonáticas estudadas

A Unidade I, sub-sal, abaixo de uma camada de anidrita interpretada como alóctone, apresenta maior intensidade dos processos, com suas características deposicionais menos preservadas quando comparada à Unidade III.

Unidade I

A Unidade I apresenta os processos de neomorfismo [4] (recristalização mineral, dolomitização e dedolomitização), compactação física e química, além de fraturamento seguido de preenchimento por calcita e anidrita.

As duas amostras mais basais da Unidade I, referentes às profundidades 5644,80 e 5638,50 m, apresentam-se intensamente recristalizadas, com matriz microespática equigranular, constituída por cristais euhedrais de calcita com cerca de 30 μm. Este processo obliterou grande parte dos constituintes deposicionais da rocha, como bioclastos e a própria matriz, como citado no item 5.2.1. (Figura 15 e Figura 19). A calcita microespática apresenta composição essencialmente calcítica, sem magnésio detectado, conforme mostra o espectro de EDS da Figura 40, apontando para neomorfismo, com substituição do carbonato pré-existente (calcita e/ou dolomita) para calcita de baixo magnésio (LMC), sendo o último processo de neomorfismo detectado. Este processo é atribuído à dissolução e reprecipitação do mineral carbonático por fluidos meteóricos, com baixa razão Mg/Ca, ou ao soterramento, com perda de Mg^{2+} com a progressiva compactação (FLÜGEL, 2004).

A susceptibilidade das rochas carbonáticas frente a processos de neomorfismo guarda relação com sua pureza, sendo que quanto menor o teor de impurezas (argilas e detríticos), mais susceptível estará a estes processos, corroborado pelo maior teor de Ca das amostras 5644,8 e 5638,5 m, como será apresentado no item 5.3.2. A substituição de dolomita por calcita, denominada dedolomitização, é observada nestas duas amostras, com bordas e núcleos dos cristais de dolomita consumidos por calcita (Figura 40 e Figura 41). Este

[4] Neomorfismo, segundo Folk (1965): transformações minerais na presença de água, incluindo processos de substituição, na qual há mudança mineralógica; inversão, como mudanças polimórficas; e recristalização, como mudanças no tamanho do cristal, forma e estrutura cristalina, sem que haja mudança mineralógica. Este último processo é usado de forma genérica, a partir da dificuldade de se afirmar a preservação da composição mineralógica frente a este processo.

processo ocorre na presença de fluidos contendo íons sulfato (SO_4^{2-}), promovendo a instabilidade da dolomita (FLÜGEL, 2004). Este pacote está inserido entre duas camadas de anidrita, em contexto de compressão, o que possibilita a percolação de fluidos que se enriquecem em SO_4^{2-}. Uma evidência deste processo é a cristalização de anidrita em meio à matriz e preenchendo fraturas (Figura 42).

As demais amostras desta unidade apresentam matriz micrítica recristalizada, com cristais muito finos formando mosaicos. Em geral, os microfósseis são facilmente reconhecidos. O processo de dolomitização está presente em toda unidade e caracteriza-se por cristais euhedrais de dolomita, inequigranular (fino a grosso), porfirotópicos, com aspecto turvo, dispersos na matriz calcítica recristalizada ou preenchendo bioclastos (Figura 43A). As análises de catodoluminescência óptica mostram calcita micrítica e microespática luminescente brilhante, devido à presença de Mn, e cristais de dolomita pouco luminescentes a não luminescentes, por apresentar Fe em sua composição (Figura 41B, Figura 43 e Figura 44B). Mesmo com conteúdo maior de Mn, a dolomita tem sua catodoluminescencia inibida por conta da presença de Fe, como indicam o espectro de EDS da Figura 40 e os mapas composicionais da Figura 45.

Estes dados indiretos, relativos à composição dos fluidos diagenéticos, apontam para condições redutoras de dolomitização, podendo ter se iniciado na eodiagênese marinha, com percolação de fluidos abaixo da interface sedimento-água, se estendendo até a mesodiagênese por soterramento. Com a progressiva perda de porosidade, os processos de neomorfismo são inibidos, pela menor interação fluido/rocha. As características texturais dos cristais de dolomita descritos permitem caracterizá-los como *saddle dolomites*, geralmente associados ao ambiente de soterramento profundo (*deep burial* - FLÜGEL, 2004). A associação destes cristais a estilolitos também corroboram esta interpretação (Figura 44).

A presença de outros processos diagenéticos nas amostras referentes a essa unidade também sugerem um predomínio da diagênese por soterramento profundo. Feições de compactação física e química, como contatos serrilhados de cristais e estilolitos, respectivamente, são características da mesodiagênese, em sedimentos sob condições de soterramento avançados (Figura 41A, Figura 43B e Figura 44). A Figura 46 apresenta o quadro evolutivo esquemático dos processos diagenéticos presentes na Unidade I.

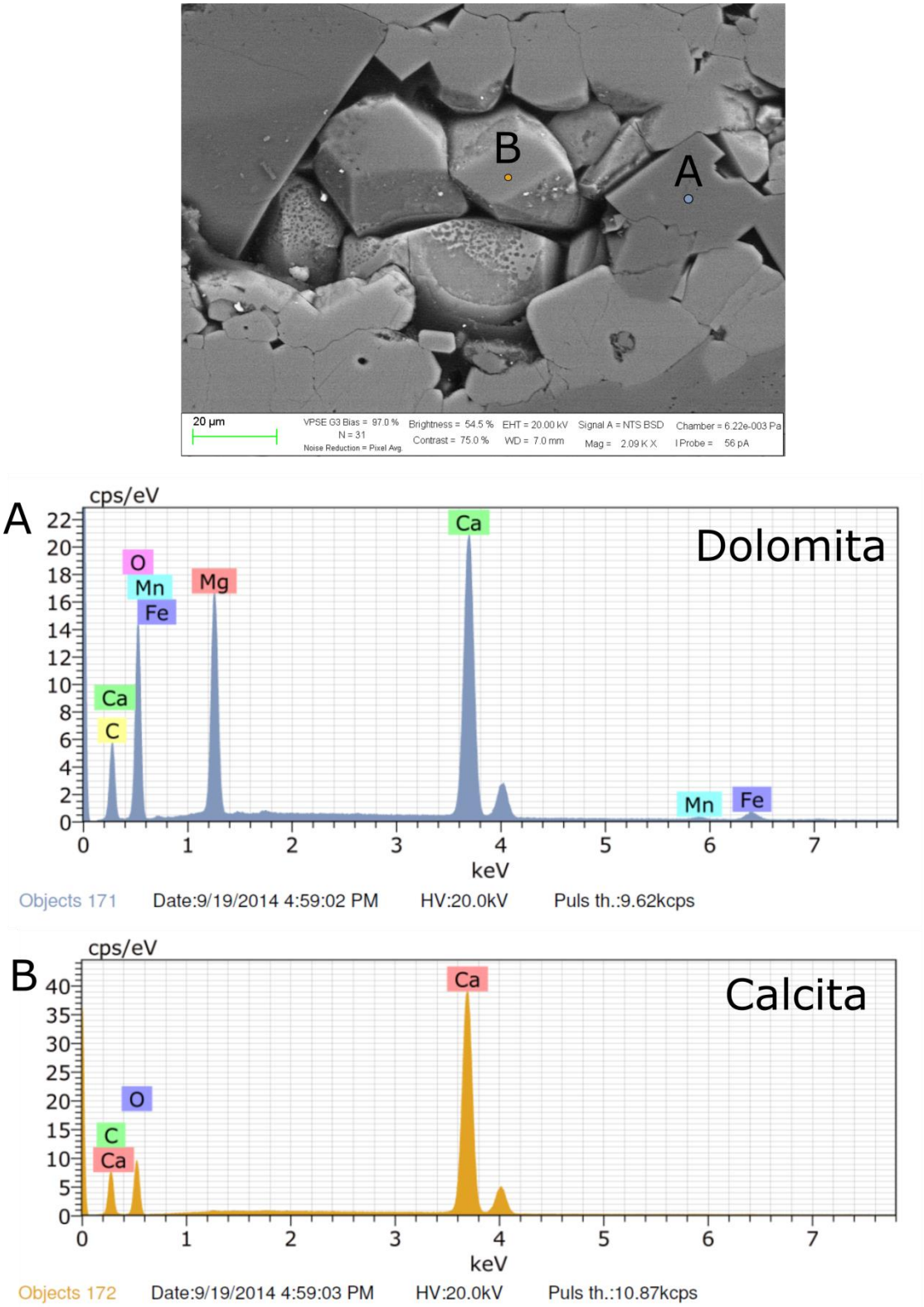


Figura 40: Análises pontuais de EDS em MEV da amostra lateral referente à profundidade 5638,5 m (Unidade I), com o ponto e espectro A representando a dolomita, com presença de C, O, MG, Ca, Mn e Fe, e o ponto e espectro B representando a calcita, com picos de C, O e Ca.

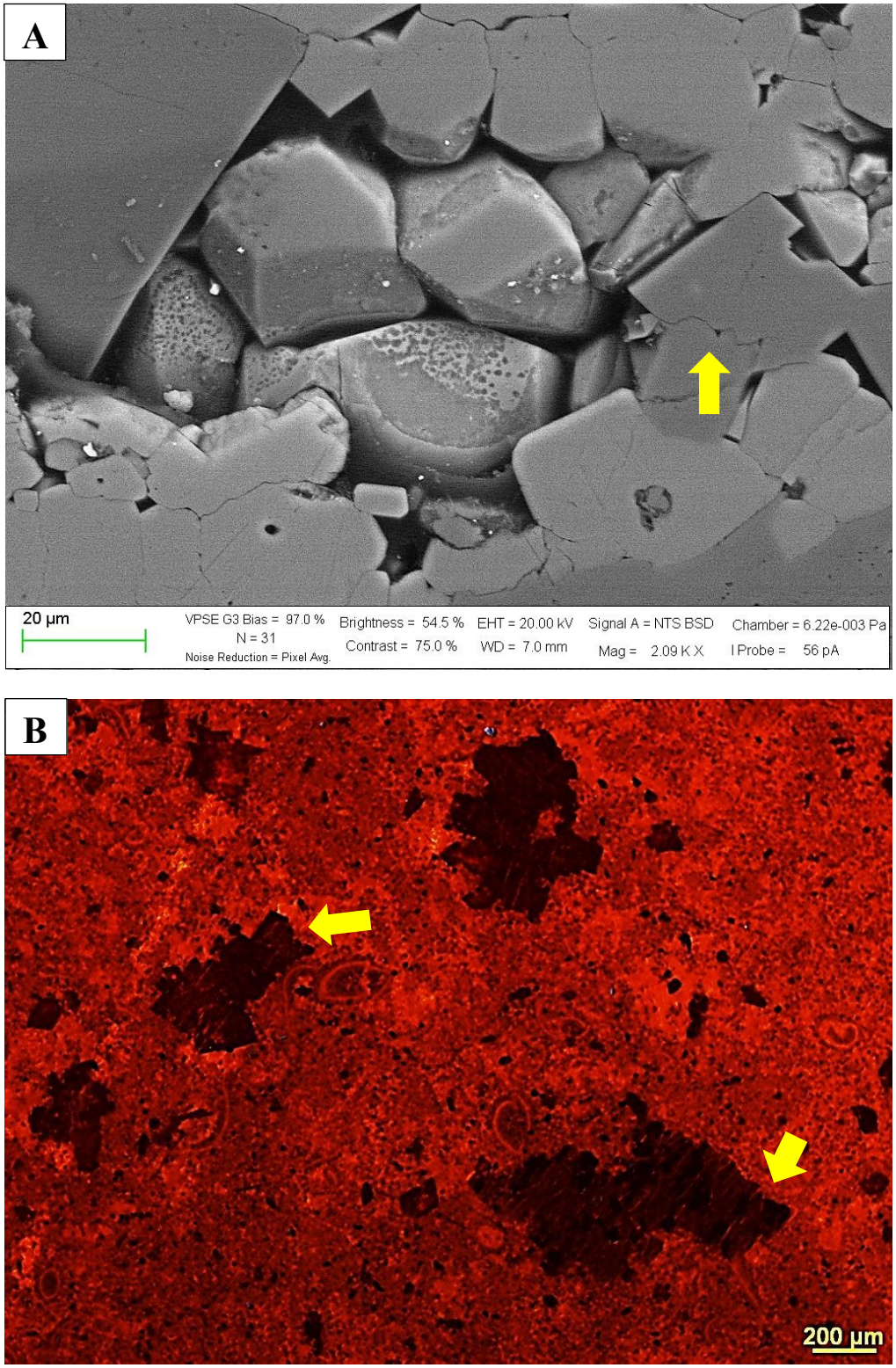


Figura 41: Processo de dolomitização e dedolomitização na Unidade I. A) Profundidade 5638,5 m. Imagem em MEV de cristais de calcita microespática bem desenvolvidos entre cristais de dolomita (cor mais escura) com contatos serrilhados (seta amarela). B) Profundidade 5644,8 m, imagem de CL com dolomitas euhedrais (luminescência fraca) substituídas por calcita microespática (dedolomitização), com suas bordas e núcleos consumidos (setas amarelas).

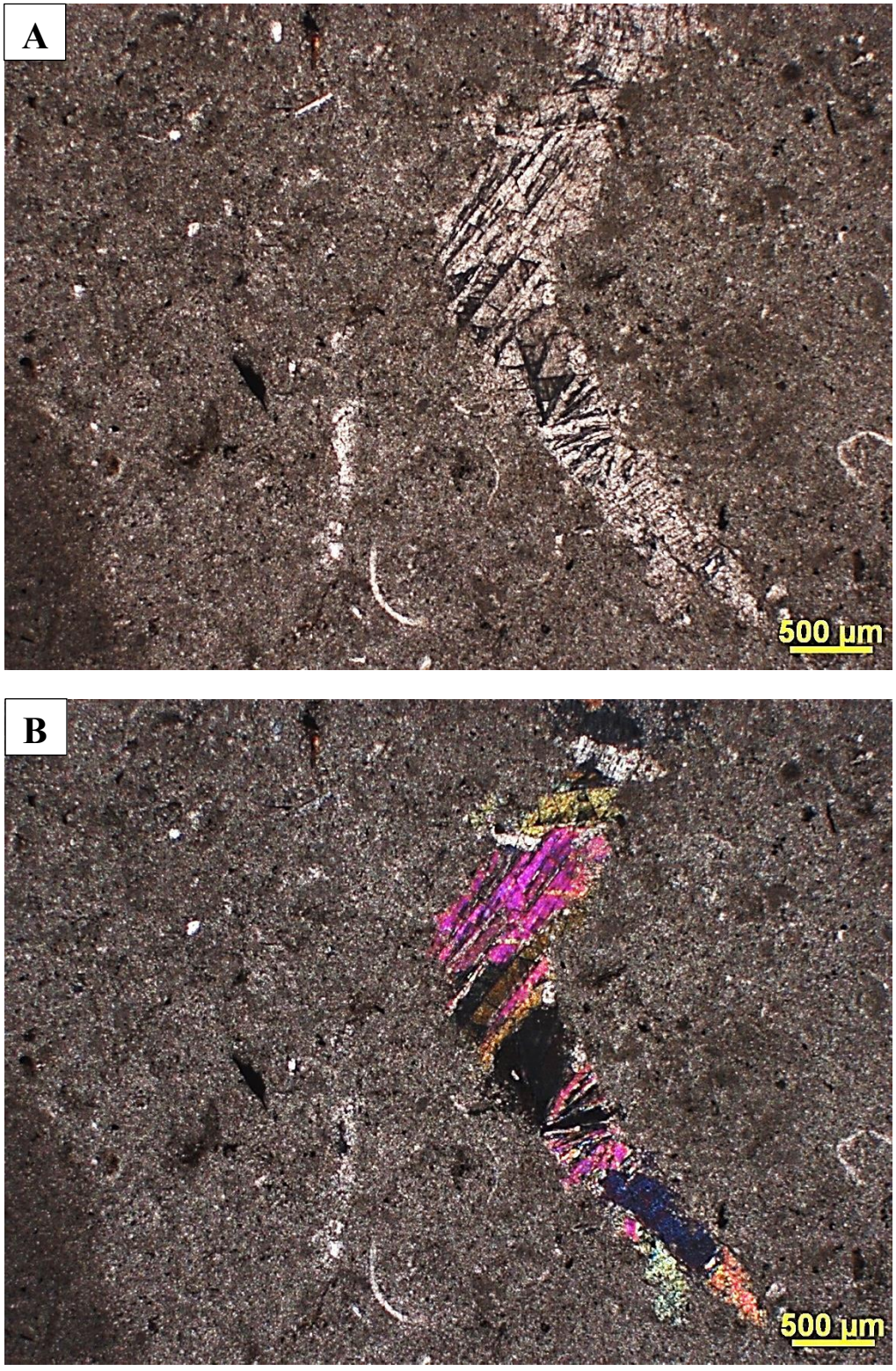


Figura 42: Amostra lateral, profundidade 5620,0 m (Unidade I). A) Fratura preenchida por anidrita. Polarizadores paralelos. B) Campo anterior com polarizadores cruzados.

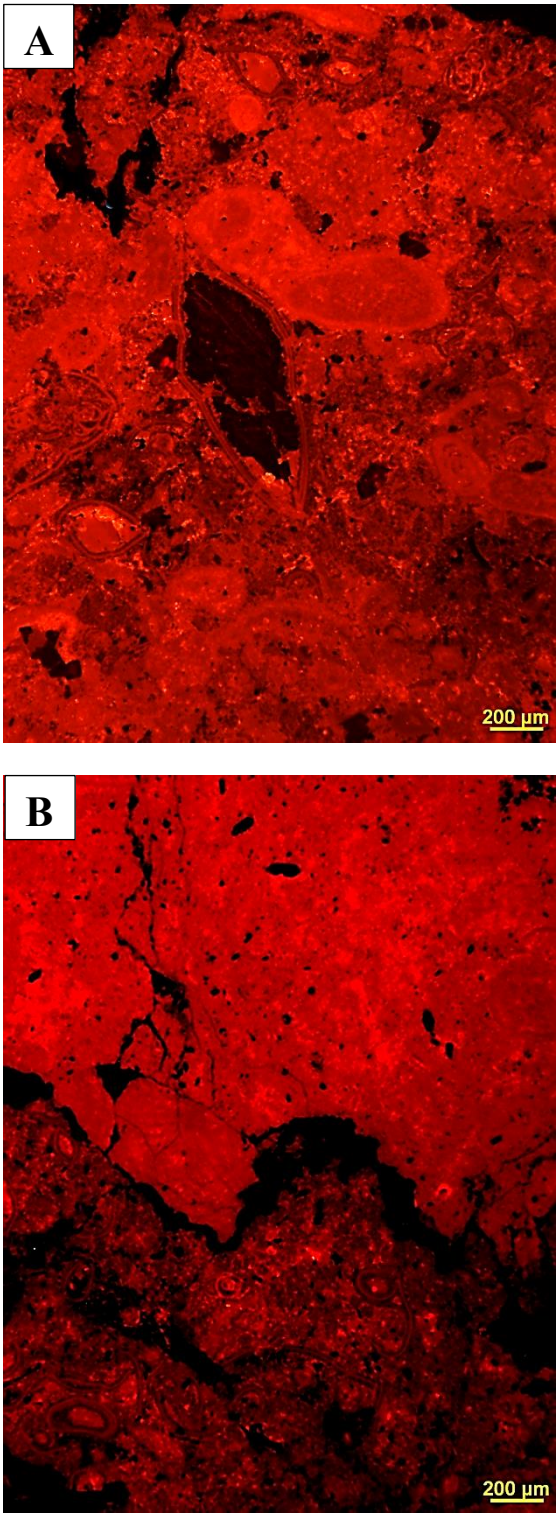


Figura 43: Amostra lateral, profundidade 5634,9 (Unidade I). A) Cristal de dolomita (luminescência fraca) preenchendo ostracode articulado. B) Imagem de CL evidenciando contato entre *packstone* bioclástico (luminescência fraca e heterogênea) com *wackestone* bioclástico (luminescência brilhante e homogênea) por meio de um estilolito.

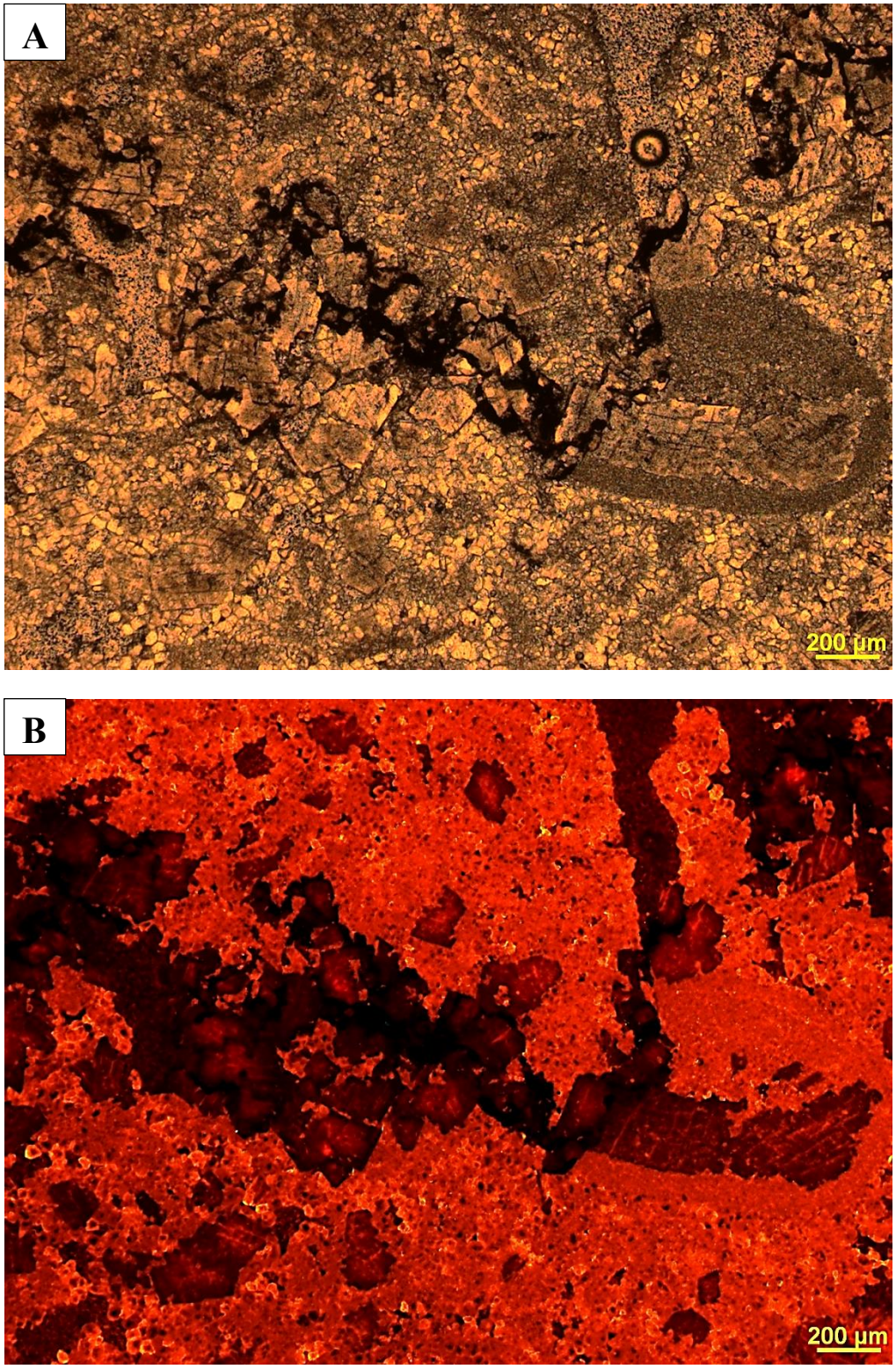


Figura 44: Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I). A) Estilolito com concentração de dolomita e evidenciando o processo de compactação química na rocha, com oncoide parcialmente consumido. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior. Matriz recristalizada com luminescência brilhante heterogênea e cristais de dolomita com luminescência fraca a ausente.

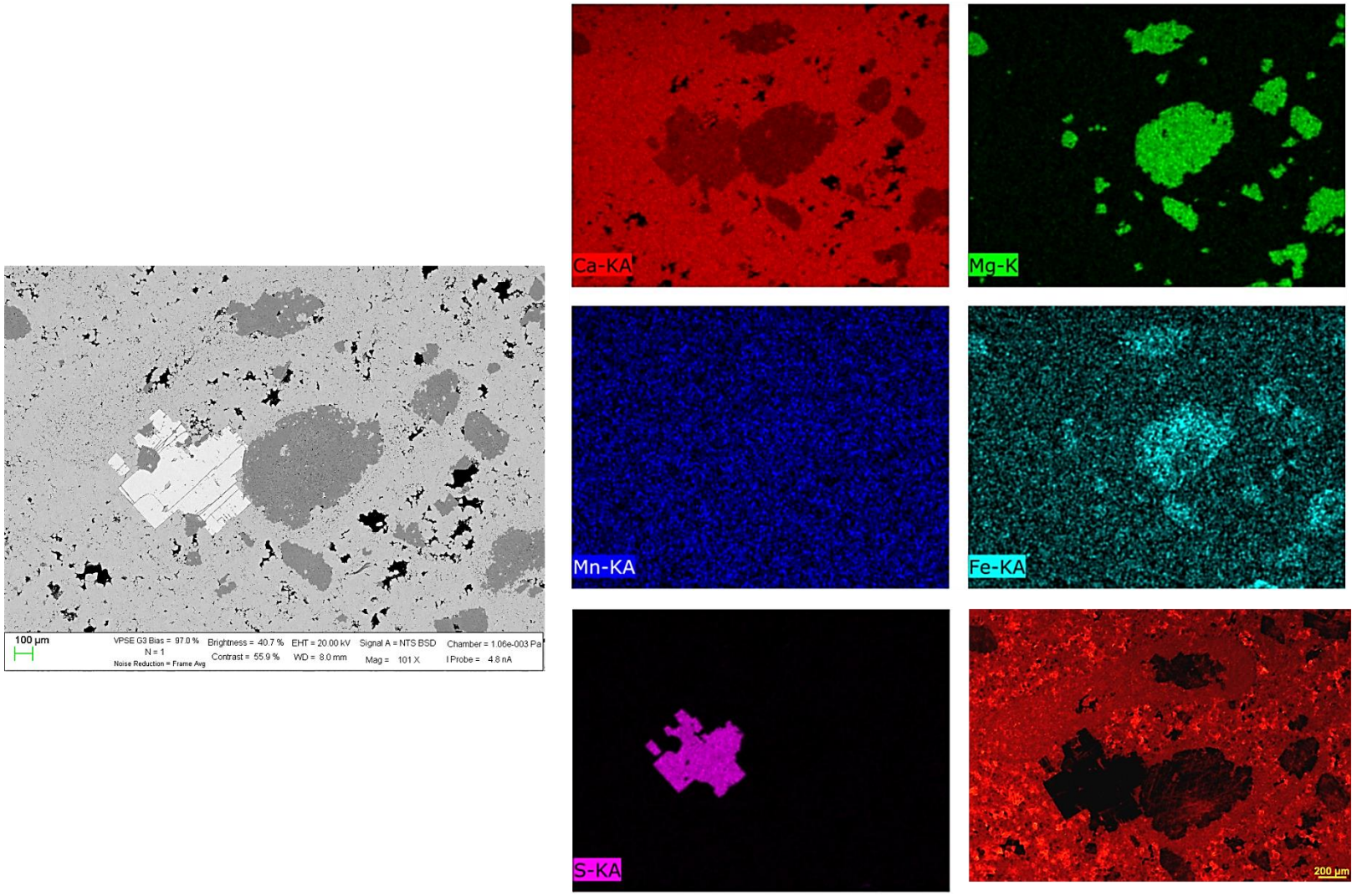


Figura 45: Amostra lateral, profundidade 5638,5 m (Unidade I). Mapeamento EDS composicional ilustrando a distribuição dos principais elementos maiores. A matriz calcítica apresenta maior intensidade de cor no mapa de Ca (vermelho), enquanto os cristais de dolomita a maior intensidade de Mg (mapa verde) e Fe (mapa azul claro). O cristal de anidrita apresenta a concentração total de S no campo mapeado (mapa rosa). O mapa de Mn não apresenta resolução adequada e não ilustra diferenças significativas de concentração entre os minerais, sendo interpretado que a fraca luminescência da dolomita (imagem CL) se faz pela presença do íon inibidor Fe^{2+} não pela ausência de Mn^{2+}.

Unidade I	Eodiagênese	Mesodiagênese (soterramento profundo)
Recristalização (matriz)		
Dolomitização		
Dedolomitização		
Preenchimento de bioclastos		
Compactação física		
Compactação química (estilolitos)		

Figura 46: Quadro evolutivo para os processos diagenéticos presentes na Unidade I.

Unidade III

As rochas da Unidade III apresentam processos diagenéticos semelhantes aos da Unidade I, em menor intensidade, com suas características deposicionais melhores preservadas. Estão presentes os processos de bioturbação, recristalização da matriz, piritização eodiagenética, dolomitização, preenchimento de bioclastos, piritização mesodiagenética e compactação.

O processo de bioturbação está presente nas amostras 5499,1 m e 5558,3 m, como escavações (*borings*) e tubos de verme, respectivamente. No primeiro caso, a porção perturbada foi preenchida com calcita micrítica, com luminescência brilhante comparada à matriz da rocha (Figura 47). Imagens de catodoluminescência óptica dos tubos de vermes revelam que o material micrítico que preenche a maior parte destas estruturas apresenta luminescência brilhante homogênea, revelando uma composição diferente da calcita que constitui a matriz. Por sua vez, os cristais de calcita espática que preenchem orifícios nestes tubos não são luminescentes, inferindo-se precipitação a partir de fluido intersticial com baixa razão Mn^{2+}/Fe^{2+} ou percolação de fluidos oxidantes por estas estruturas (Figura 48). Estes processos correspondem às fases penecontemporâneas à deposição e eodiagenéticas.

O processo de piritização está representado em sua grande maioria por pirita framboidal. Trata-se de cristais cúbicos euhedrais de pirita (0,5 a 2,0 µm), constituindo framboides isolados ou compostos (2 a 25 µm), dispersos na matriz e no interior de bioclastos (Figura 49 e Figura 50). Esta forma do sulfeto é produto indireto da ação de Bactérias Sulfato-Redutoras (BSR), que oxidam a matéria orgânica a partir da redução do sulfato disponível, sob condições subóxicas/anóxicas. Esta reação se faz próximo à interface sedimento-água, onde há sulfato disponível nos fluidos intersticiais. A matéria orgânica presente no sedimento

e no interior de bioclastos é oxidada pelas BSR resultando em HS^- como um dos produtos, que por sua vez reage com Fe disponível para formar uma série de compostos metaestáveis de monosulfetos de ferro, até a cristalização de pirita, como cristais nucleados, formando os chamados framboides (BERNER, 1984; WILKIN; BARNES, 1997). Nas amostras que apresentam o processo de bioturbação o desenvolvimento de framboides de pirita é mais restrito.

A matriz micrítica (< 4 μm) dos calcários da Unidade III, *mudstones* e *wackestones* bioclásticos, apresenta-se em grande parte recristalizada, com cristais de calcita menores que 4 μm (Figura 51). Como dito anteriormente, este processo guarda relação com a pureza dos calcários, justificando as três amostras do topo da seção (microfácies C*RP) não apresentarem recristalização de sua matriz carbonática, por serem mais ricas em detríticos siltosos. Como explicado para Unidade I, este processo é associado à eodiagênese, pela percolação de fluidos abaixo da interface sedimento-água. Com o progressivo soterramento, a porosidade é reduzida e a interação água-rocha necessária para que se ocorra recristalização se torna cada vez menor.

Os bioclastos estão preenchidos por calcita, dolomita e anidrita, sendo os dois primeiros minerais mais frequentes e o último de ocorrência esporádica. Em geral, os cristais de calcita que preenchem os bioclastos apresentam luminescência semelhante à calcita da matriz, indicando composições semelhantes de fluidos responsáveis pela (re)cristalização destes minerais (Figura 52). Os cristais de dolomita que preenchem os bioclastos apresentam luminescência fraca a ausente (Figura 53 e Figura 54), devido à presença de Fe, mesmo com seu conteúdo de Mn superior ao da calcita, como mostram os mapas composicionais e espectros de EDS da Figura 54 e Figura 55. A Figura 55 ainda ilustra a diferença composicional entre a calcita da carapaça do foraminífero planctônico e da matriz micrítica, sendo a última mais rica em Mg e Mn, justificando a luminescência sensivelmente mais fraca da carapaça comparada à matriz (Figura 53).

O processo de dolomitização, além de preencher bioclastos, também se caracteriza pela presença de cristais subhedrais, grossos, dispersos na matriz (porfirotópicos), com pirita anedral mesodiagenética associada, cristalizando-se sobre suas bordas. Estes cristais também podem ser caracterizados como *saddle dolomites,* dadas suas características texturais e associação a sulfetos epigenéticos (Figura 56; FLÜGEL, 2004). Essa fase de dolomitização

apresenta luminescência variável, brilhante a não luminescente (Figura 56), atribuída a variações no conteúdo de Fe presente nos cristais.

A Figura 56 apresenta o espectro de EDS da pirita e dolomita, na qual o último não apresenta picos de Fe, ao contrário dos demais processos de dolomitização descritos anteriormente. Isto pode estar associado à aparente substituição de dolomita por pirita, na qual a dolomita representaria uma das fontes de Fe para cristalização do sulfeto. Uma segunda fase de piritização, mesodiagenética, é observada por cristais euhedrais cúbicos de pirita, dispersos na matriz ou sobrecrescidos aos bioclastos (Figura 52).

Por fim, os processos de compactação física e química são representados por fraturas preenchidas (Figura 57A) e estilolitos (Figura 57B), respectivamente. Os estilolitos têm amplitude pequena, com direções diversas. Como já dito, estes processos estão associados ao progressivo soterramento das rochas estudadas. A Figura 58 apresenta o quadro evolutivo esquemático dos processos diagenéticos presentes na Unidade III.

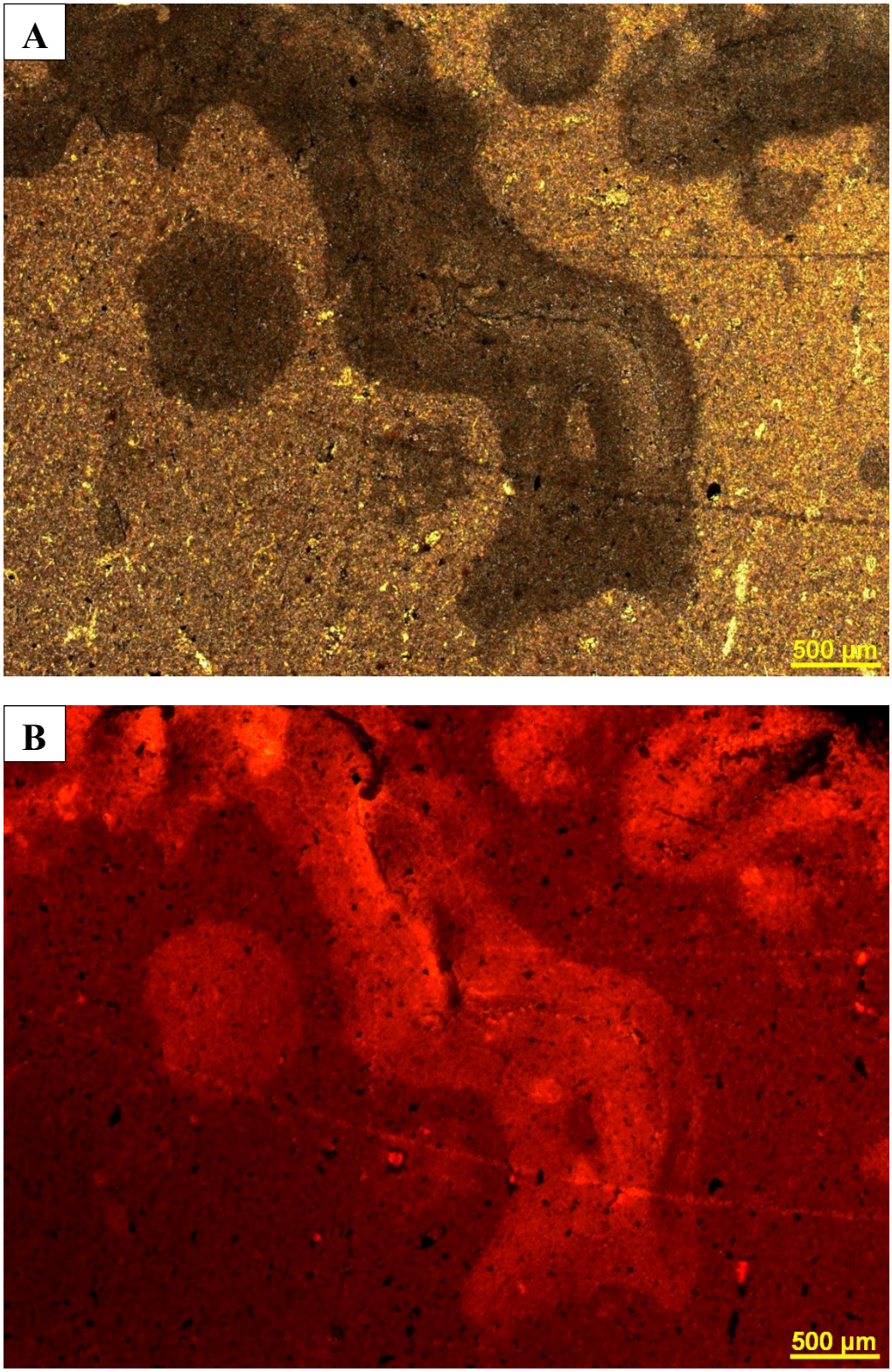


Figura 47: Amostra lateral profundidade 5499,1 m (Unidade III). A) Estrutura de escavação (*boring*) preenchida por matriz micrítica. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior. Preenchimento com luminescência brilhante, resultado de deposição e cristalização em microambiente redutor.

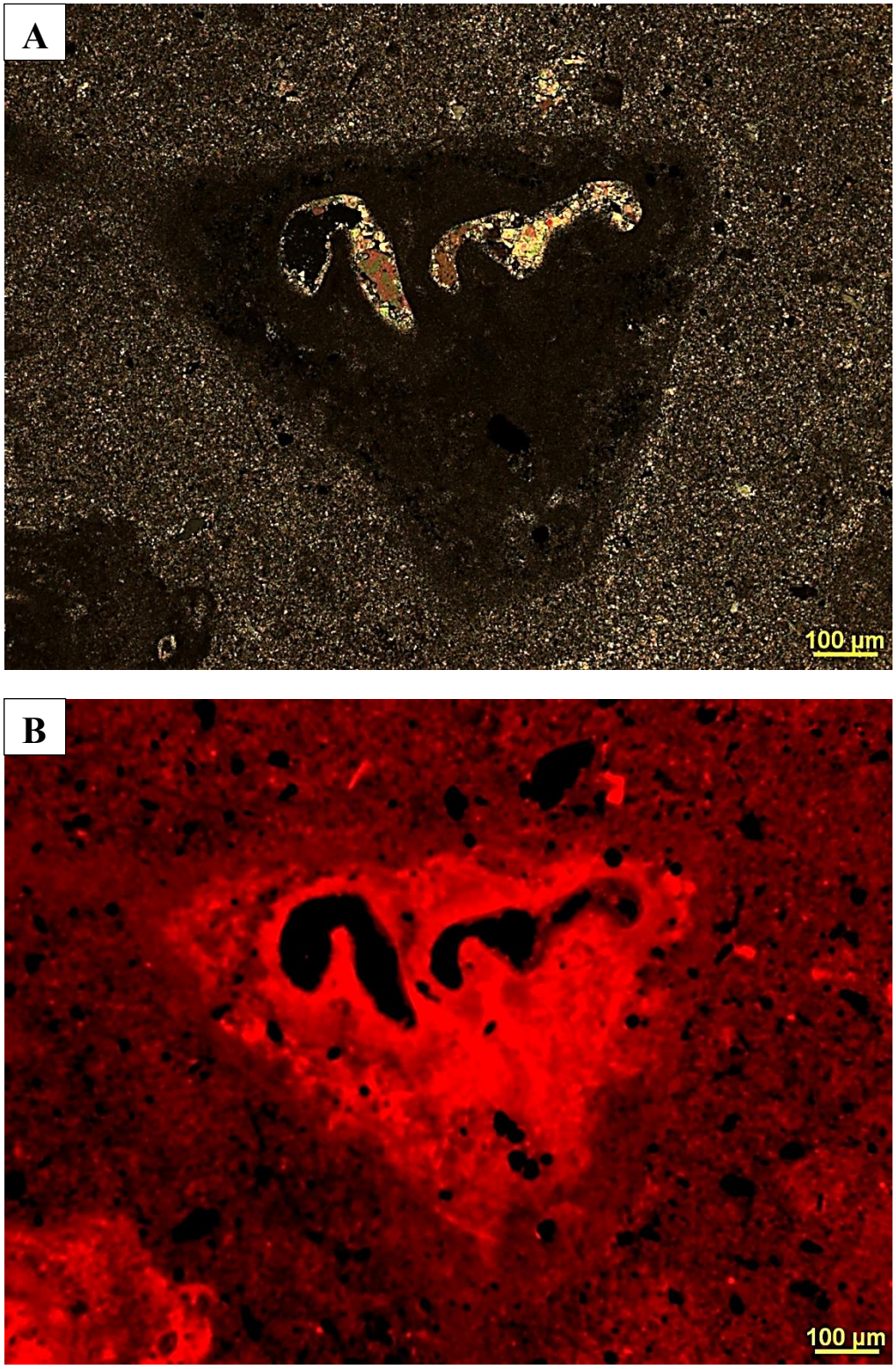


Figura 48: Amostra lateral profundidade 5558,3 m (Unidade III). A) Detalhe para tubo de verme preenchido por micríta e calcita espática. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior, com preenchimento do tubo com luminescência brilhante e cristais de calcita não luminescentes.

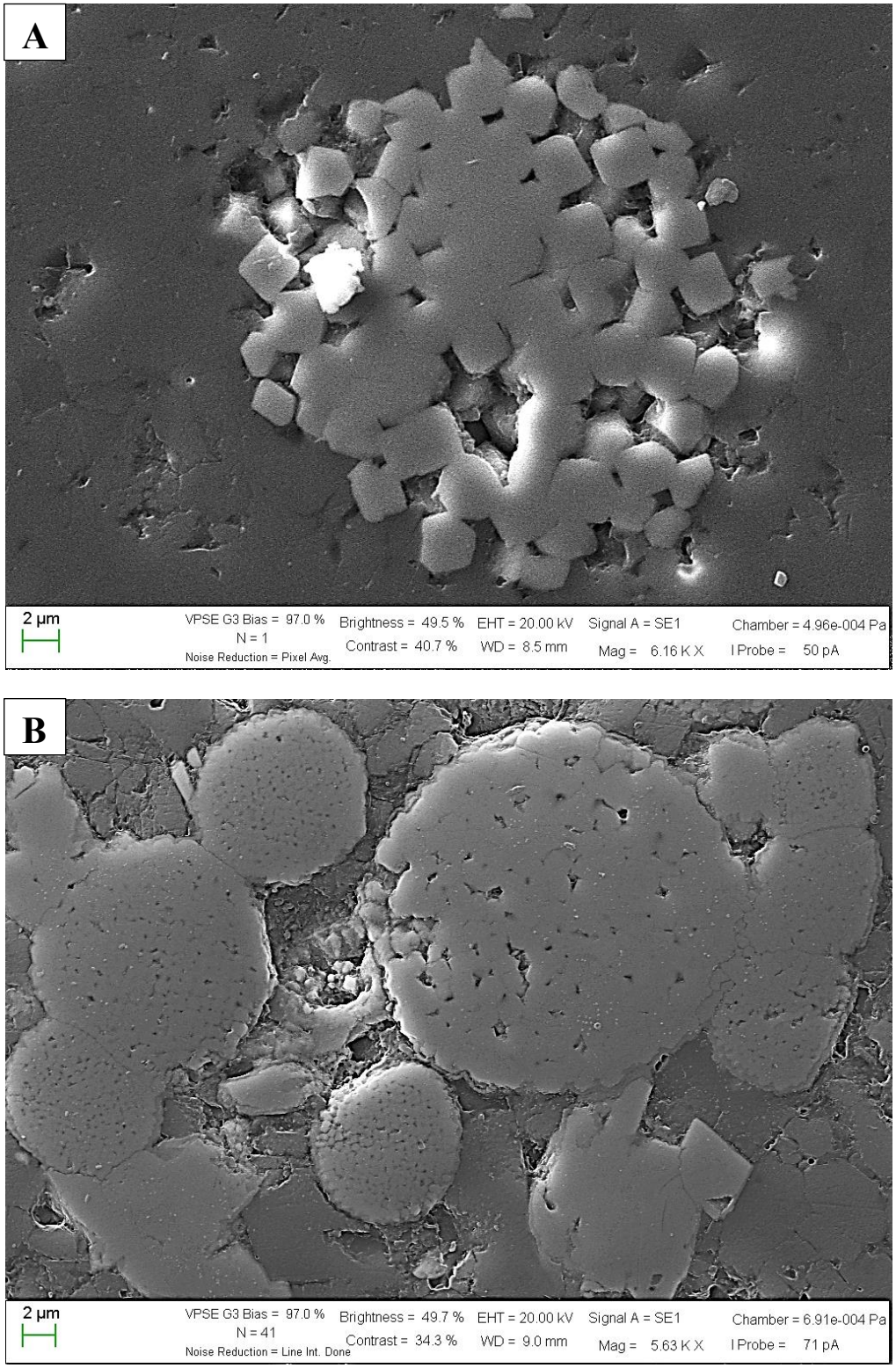


Figura 49: Imagens de MEV de pirita framboidal nas amostras laterais da Unidade III. A) Profundidade 5544,2 m, framboide de piritas euhedrais em meio à matriz micrítica. B) Profundidade 5413,5 m, framdoides compostos de 5 a 16 µm de diâmetro, dispersos na matriz micrítica.

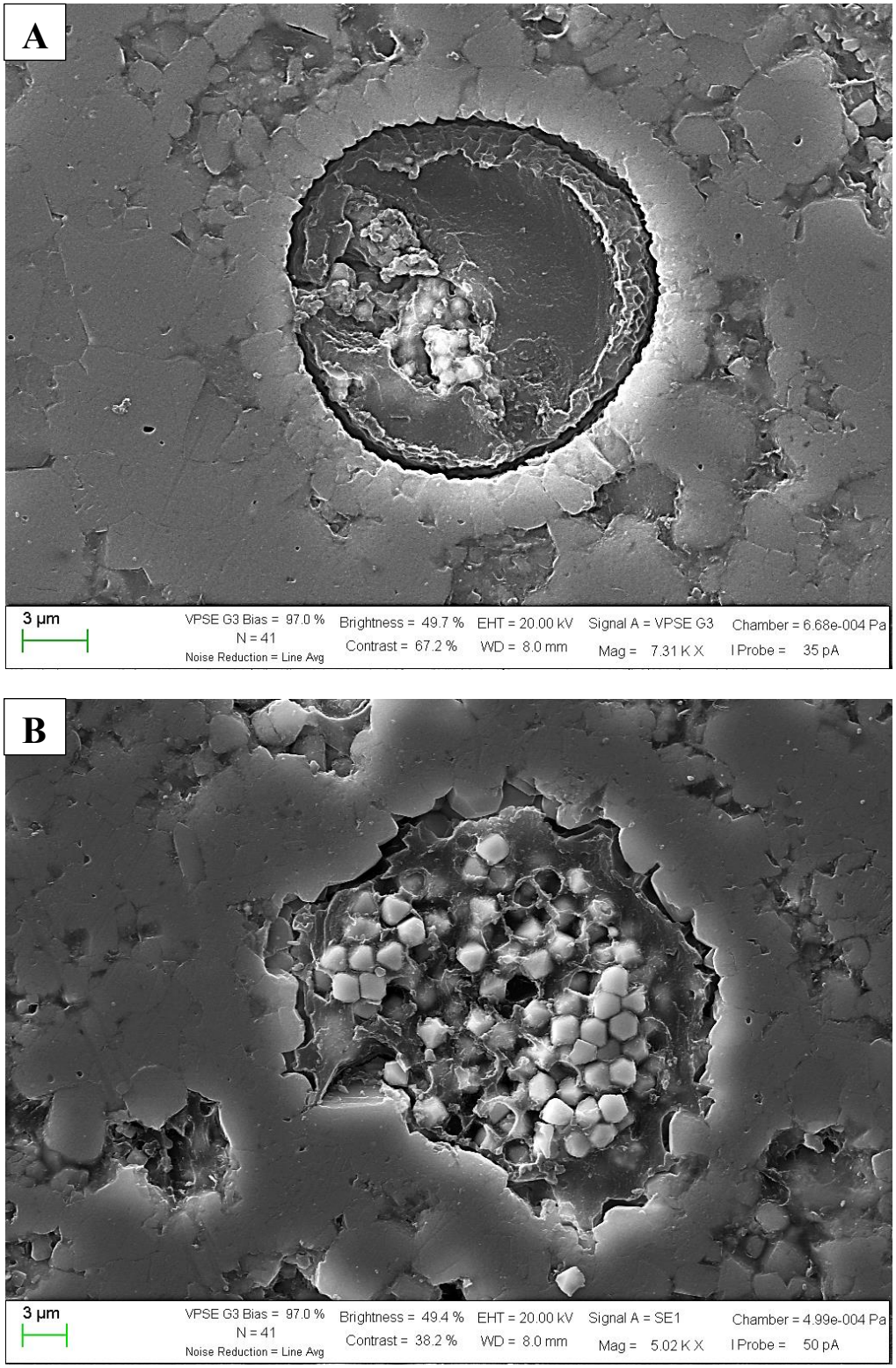


Figura 50: Imagens de MEV de pirita framboidal na amostra lateral, profundidade 5377,5 m (Unidade III). Ambas preenchem bioclastos, na qual é possível se observar vestígios dos constituintes orgânicos dos organismos.

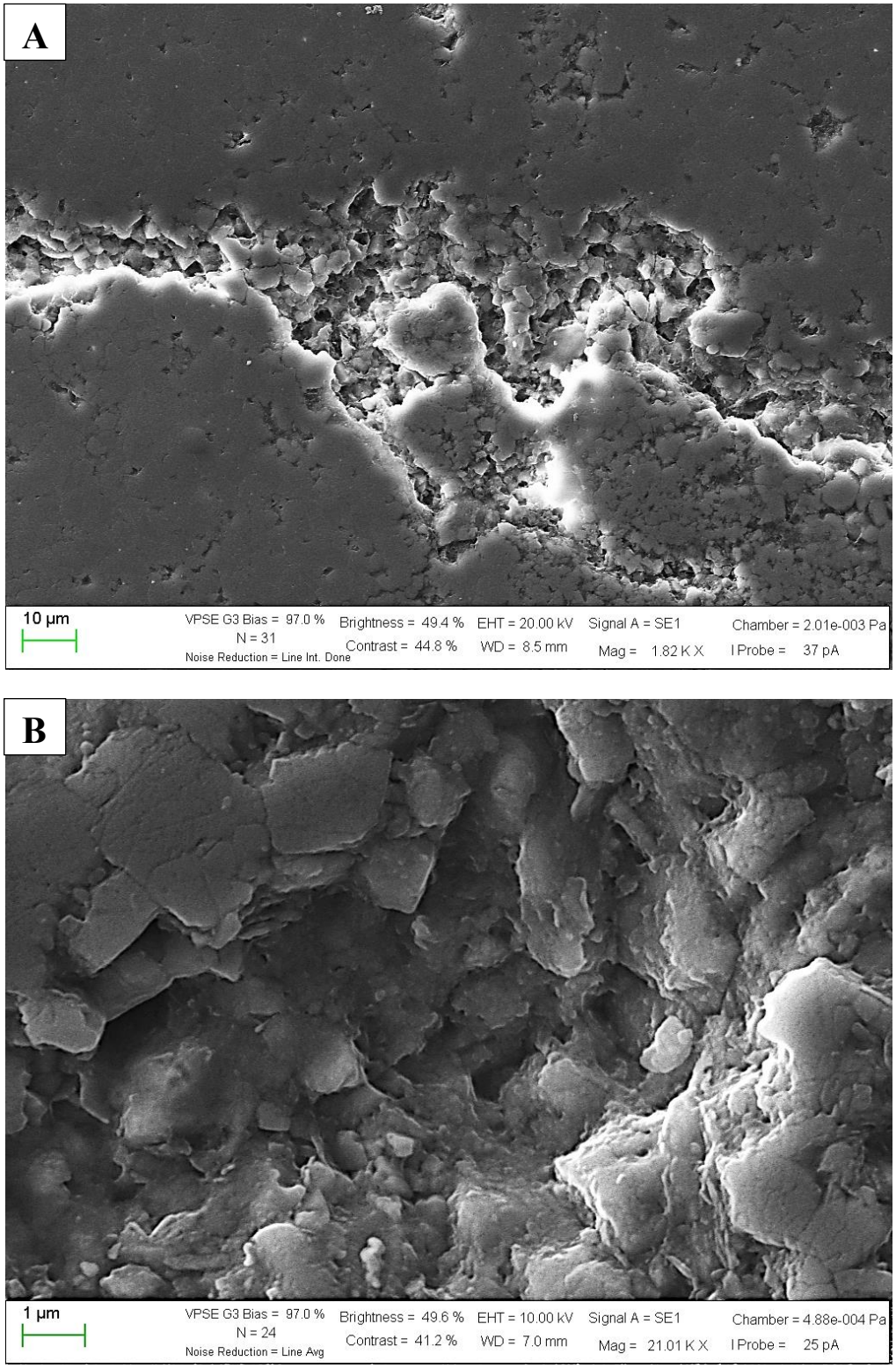


Figura 51: Imagens de MEV das amostras laterais referentes às profundidades 5460,4 m e 5346,8 m (A e B, respectivamente - Unidade III). A) Zona de percolação de fluidos e recristalização da matriz, com cristais romboédricos de micrita. B) Detalhe para cristais romboédricos de micrita.

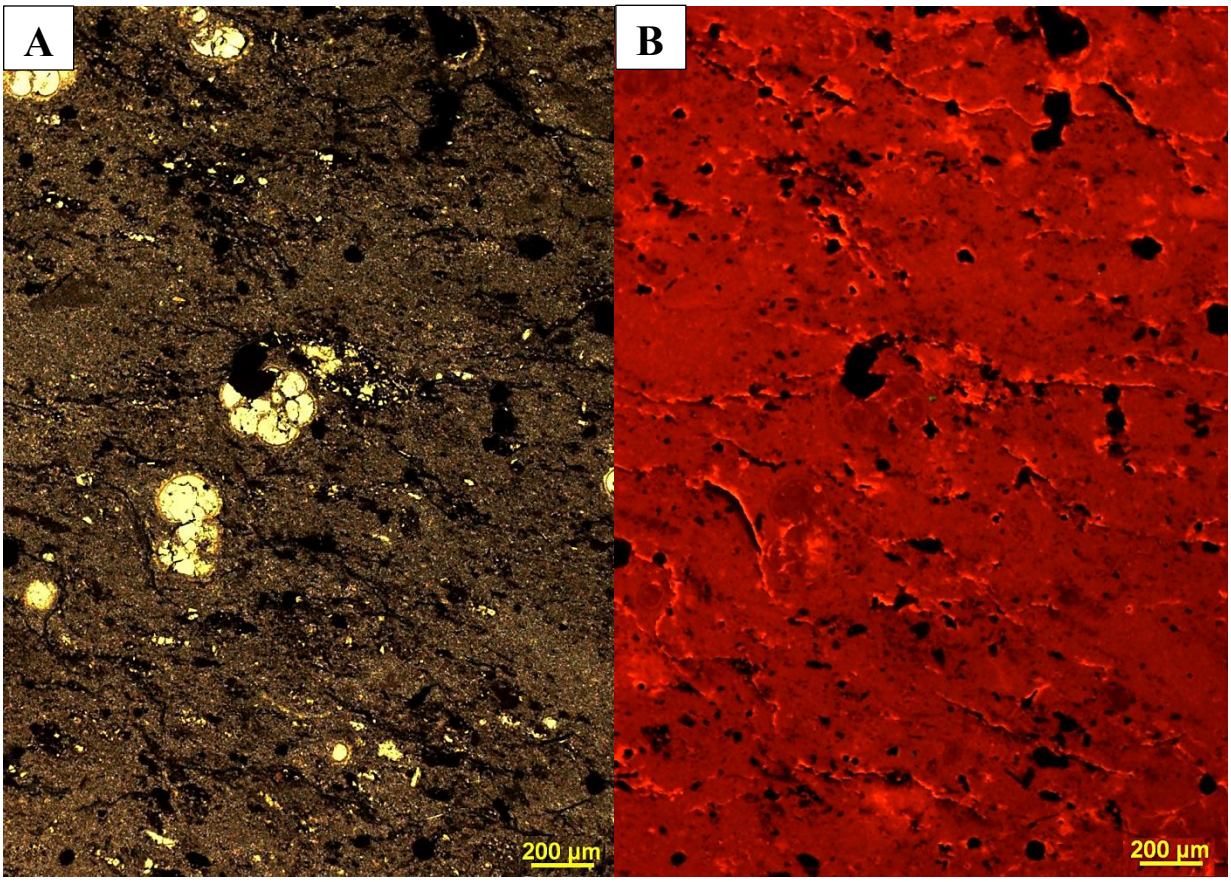


Figura 52: Amostra lateral, profundidade 5460,4 m (Unidade III). A) Bioclastos preenchidos por calcita, com pirita framboidal dispersa pela matriz e pirita euhedral mesodiagenética sobrecrescida sobre matriz e bioclasto. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior, mostrando luminescência semelhante entre a calcita da matriz e a que preenche os bioclastos.

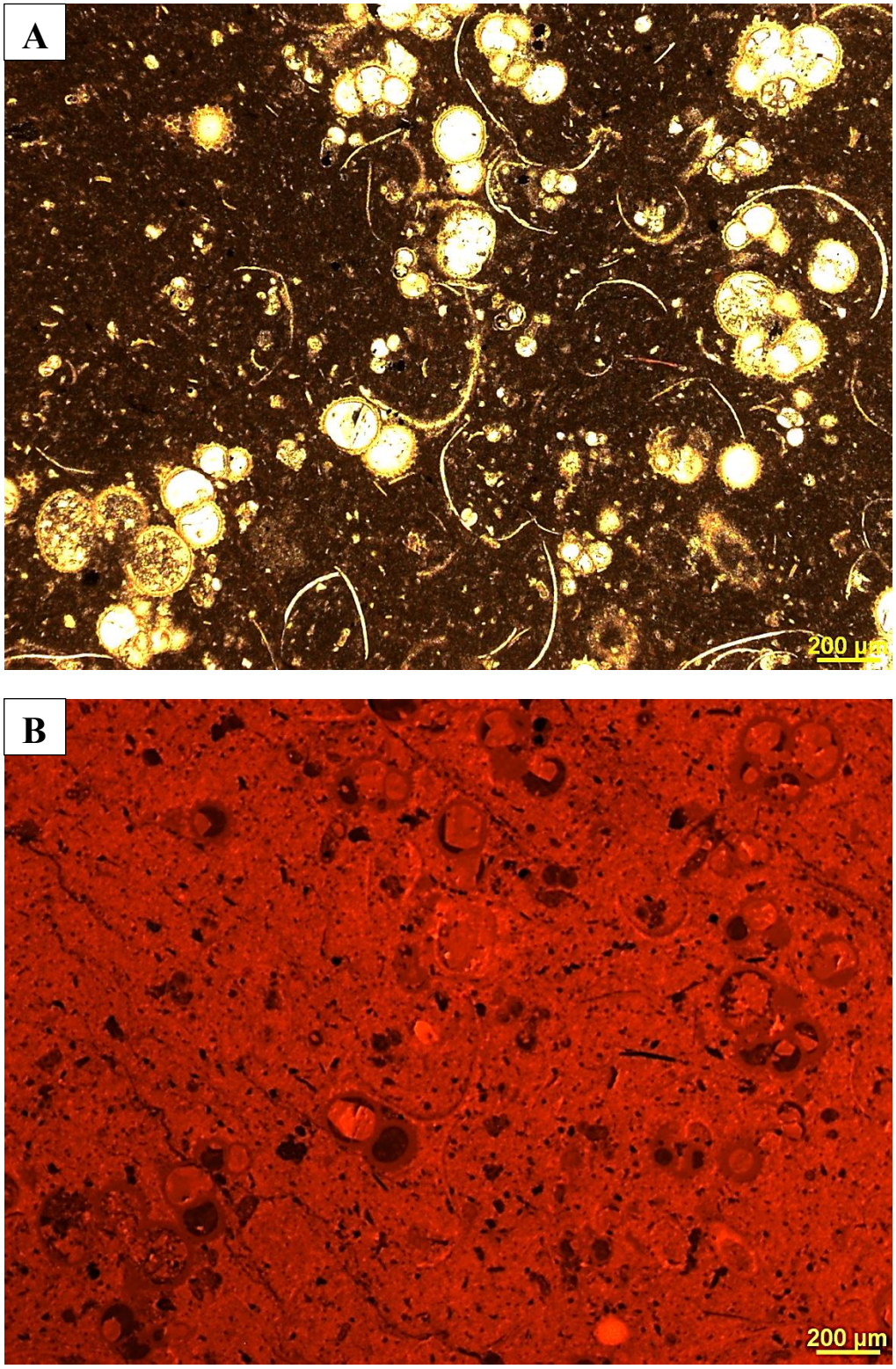


Figura 53: Amostra lateral profundidade 5365,8 m (Unidade III). A) Bioclastos presentes preenchidos por calcita. Polarizadores paralelos. B) Imagem de catodoluminescência óptica do mesmo campo anterior, com preenchimento dos bioclastos com diferentes intensidades de luminescência, brilhante a não-luminescente.

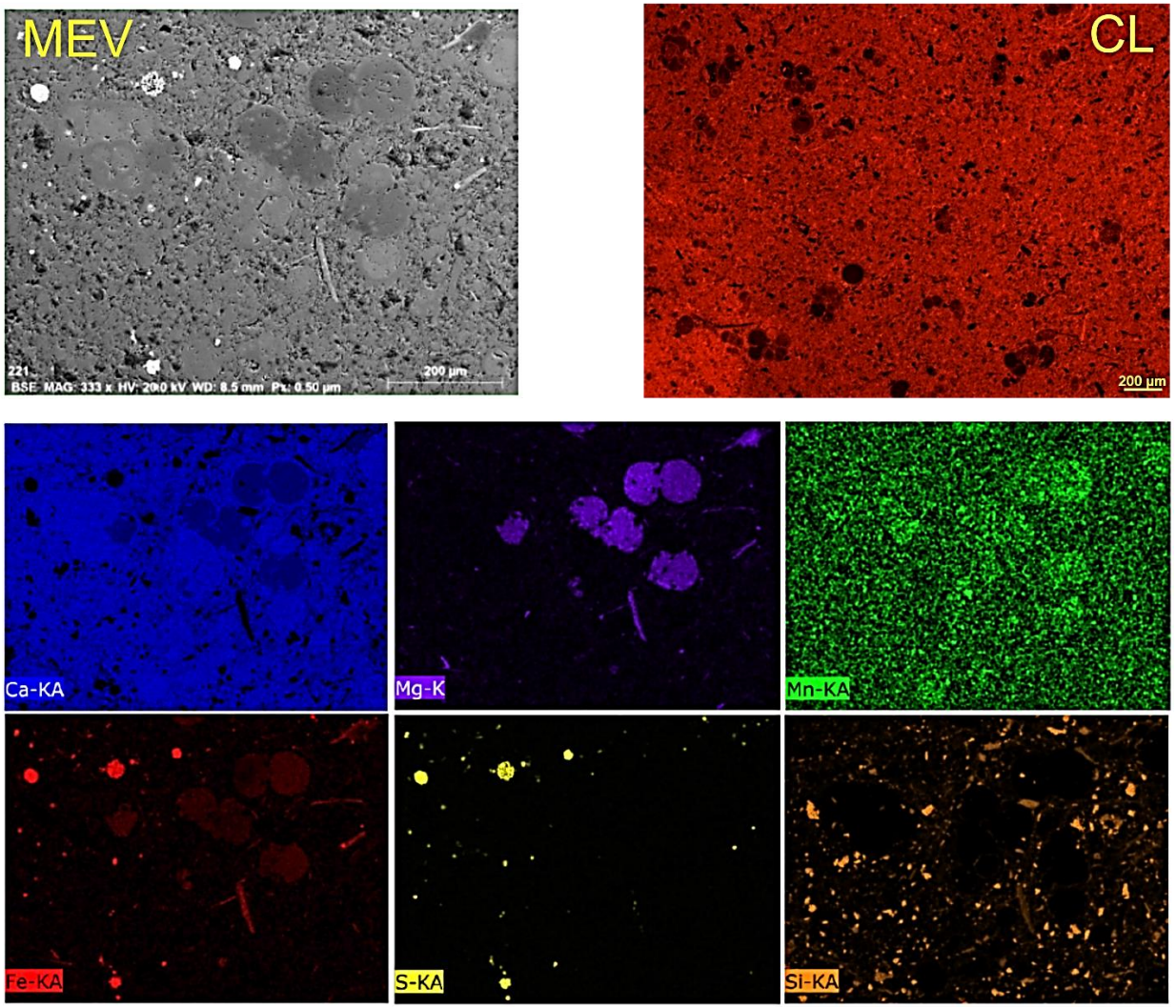


Figura 54: Amostra lateral profundidade 5346,8 m (Unidade III). Mapeamento EDS composicional com principais elementos maiores. As maiores concentrações de Mg (mapa roxo) ilustram a dolomita, associada as maiores concentrações de Mn (mapa verde). As maiores concentrações de Fe (mapa vermelho) se associam a pirita, assim como o S (mapa amarelo), porém a região dos cristais de dolomita também apresentam concentrações maiores de Fe. O Si (mapa laranja) ilustra a presença de constituintes detríticos siliciclásticos. A imagem CL mostra as dolomitas que preenchem bioclastos não luminescentes, com a matriz com luminescência brilhante.

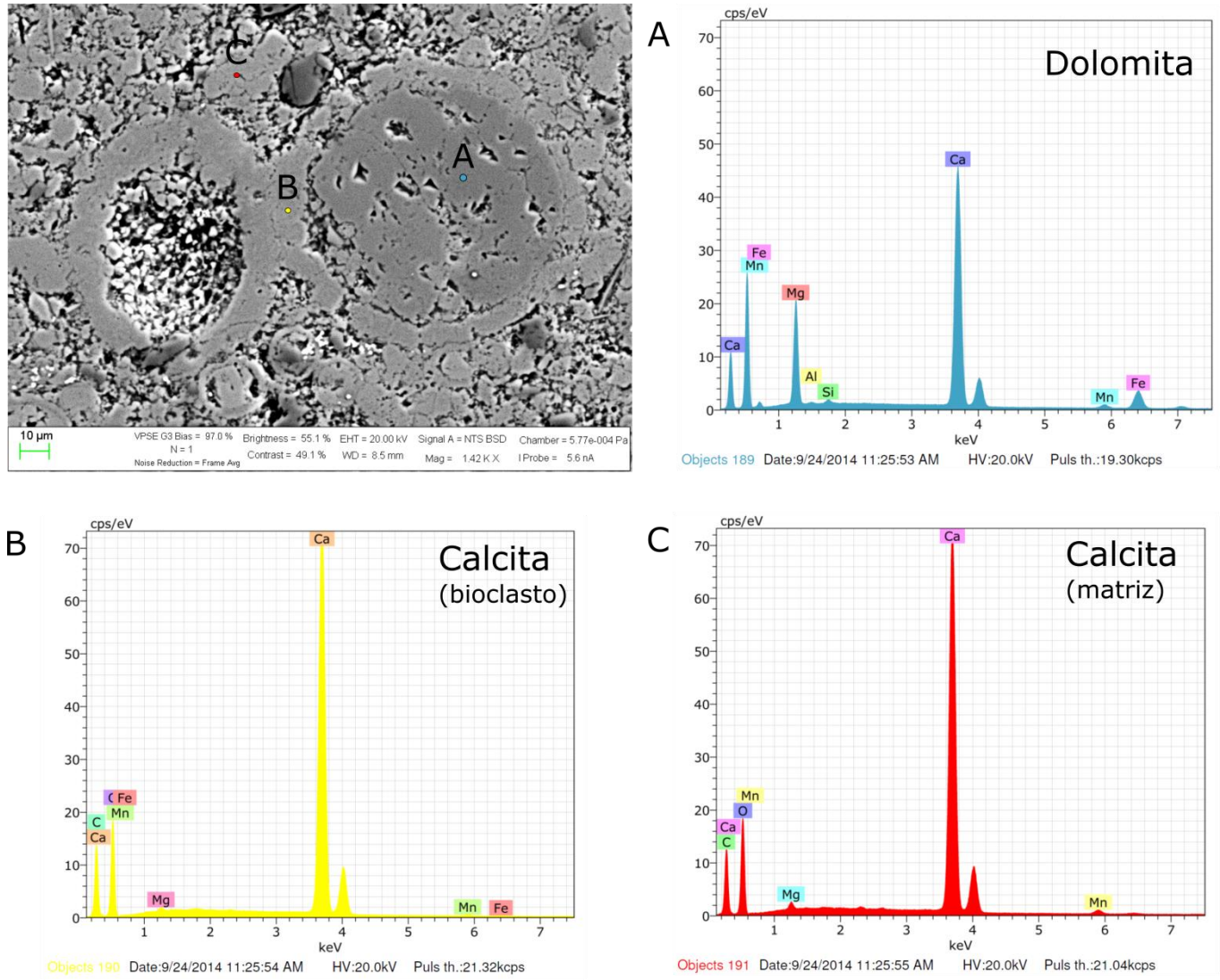


Figura 55: Espectro de EDS, análise pontual da amostra lateral profundidade 5346,8 m (Unidade III). Dolomita com picos de Mg, Ca, Mn e Fe, calcita da carapaça de foraminífero com pico de Ca, com Mg, Mn e Fe, não visualizados, e calcita da matriz com picos de Mg, Ca e Mn.

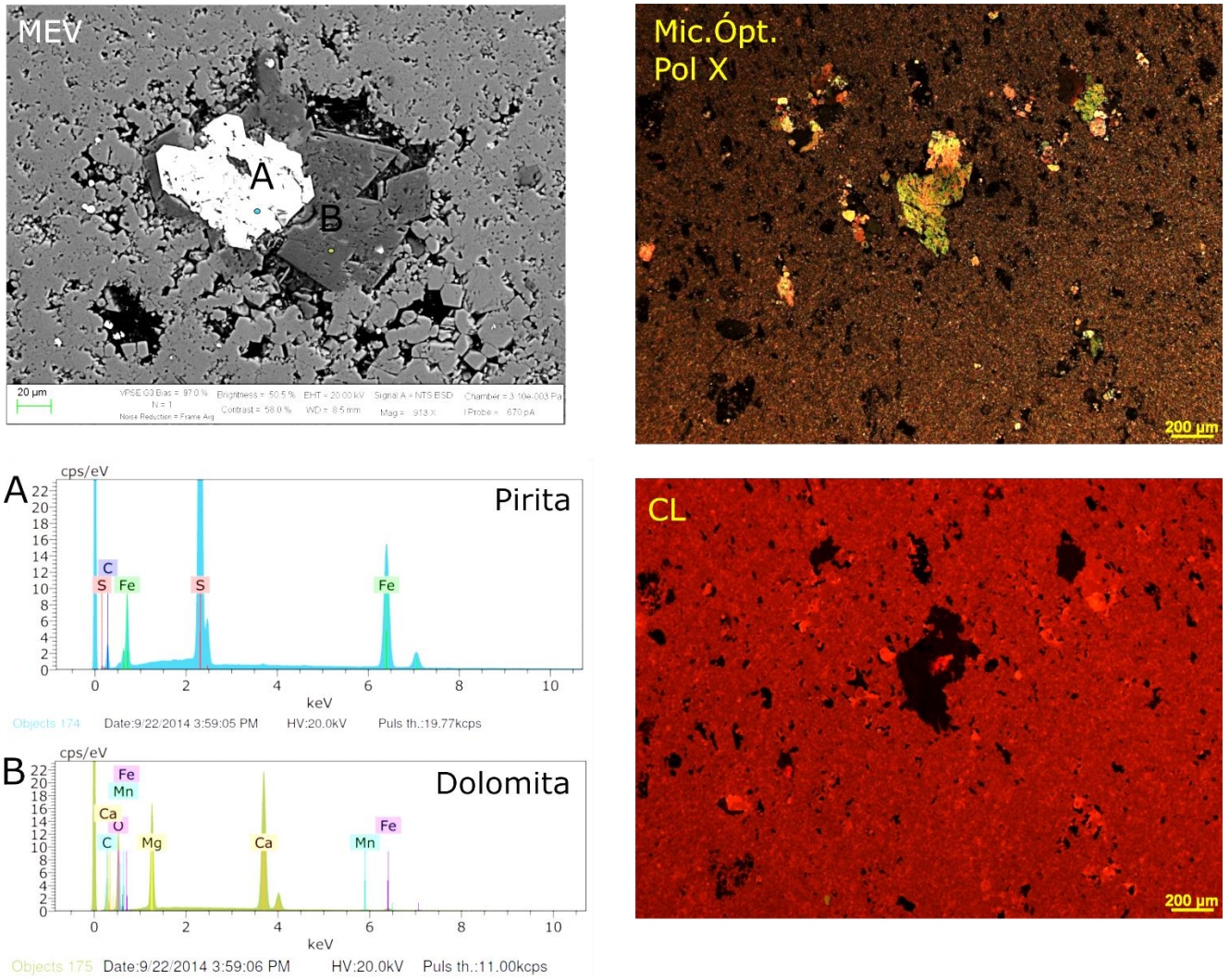


Figura 56: Amostra lateral profundidade 5423,2 m (Unidade III). Espectro de EDS da pirita (A), com principais picos de Fe e S, e dolomita (B) com pico principais de Mg e Ca, com picos de Mn e Fe ausentes. A imagem superior direita mostra cristais grossos de dolomita dispersos na matriz com cristalização de pirita em suas bordas. A imagem CL correspondente mostra variação da luminescência da dolomita, de brilhante a ausente, o que pode refletir a variação no centeúdo de Fe ao longo da cristalização deste mineral.

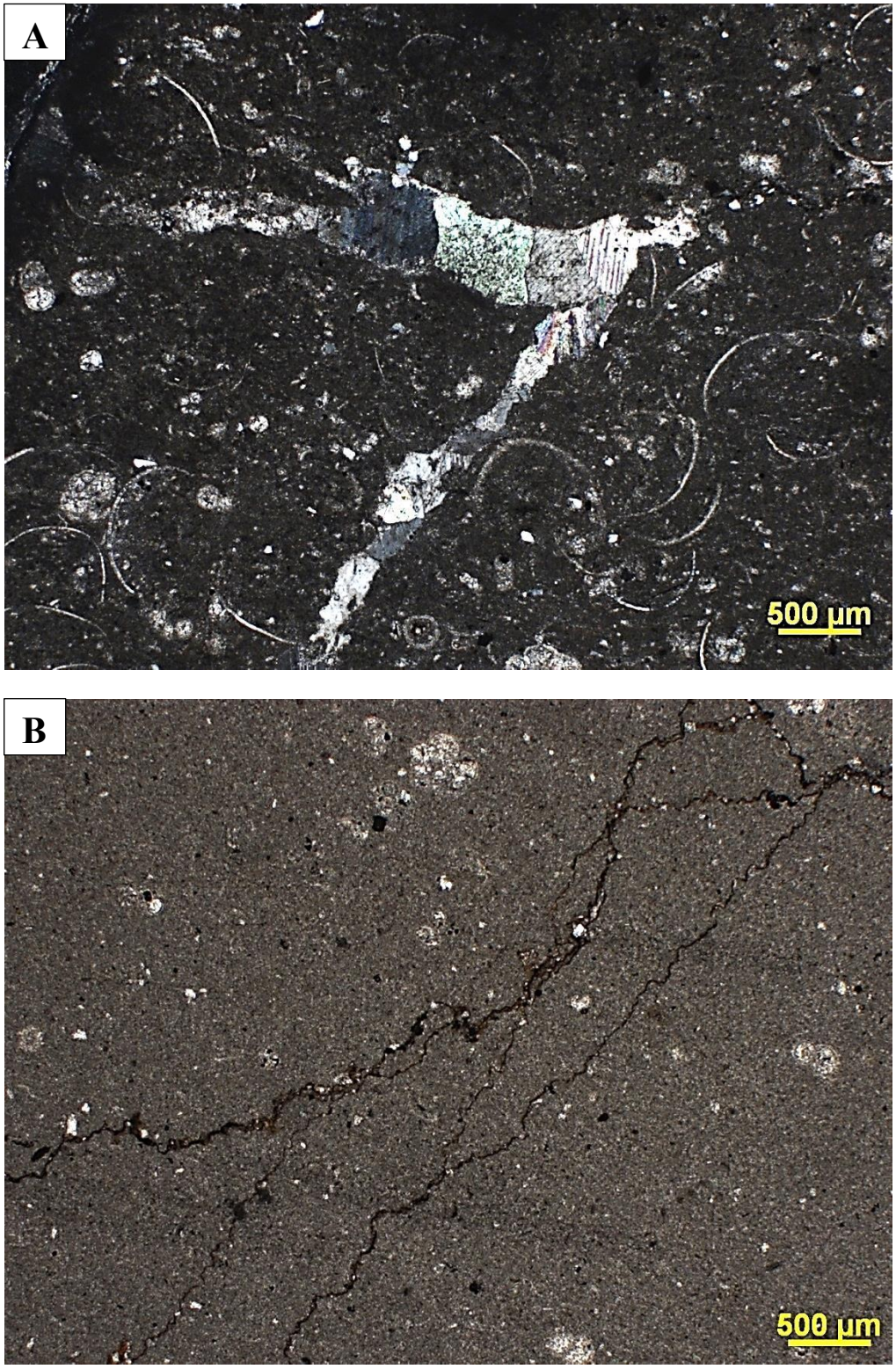


Figura 57: A) Amostra lateral profundidade 5365,1 m (Unidade III), fratura preenchida por calcita. Polarizadores cruzados. B) Amostra lateral profundidade 5544,2 m (Unidade III), estilolitos oblíquos de pequena amplitude.

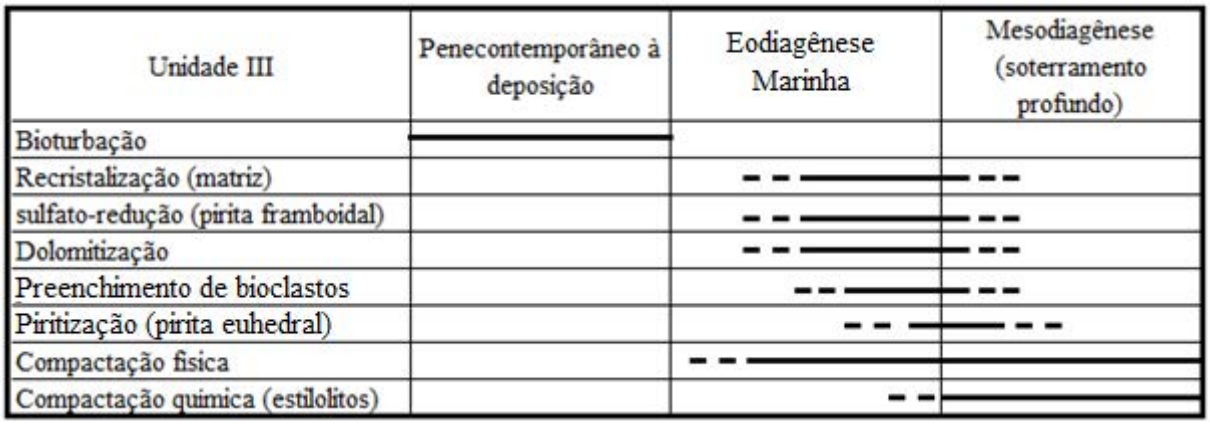


Figura 58: Quadro evolutivo para os processos diagenéticos presentes na Unidade III.

5.3. Estudo quimioestratigráfico

5.3.1. Isótopos de C e O

As análises isotópicas de C e O realizadas nas 94 amostras de calha referentes a aproximadamente 1050 m de seção, de 4608 a 5652 m de profundidade, apresentam valores que variam de -2 a 3‰ para $\delta^{13}C$ (V-PDB) e -8 a -1‰ para $\delta^{18}O$ (V-PDB). As médias dos valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ por unidade, assim como seus valores máximos e mínimos, estão apresentadas na Tabela 1. Todos os resultados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ das amostras de calha são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1: Valores médios, máximos e mínimos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ nas amostras de calha, por unidade na seção CD-1.

	Unidade I		**Unidade III**		**Unidade IV**		**Unidade V**		**Unidade VI**	
	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)
Média	2	-3	2	-5	2	-6	1	-6	0	-7
Máximo	3	-2	3	-1	2	-5	2	-6	2	-6
Mínimo	2	-4	1	-7	0	-10	1	-7	-2	-8

Nota: Padrão utilizado – V-PDB; média de erros 0,1 e 0,2‰ para $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$, respectivamente.

As unidades apresentam variação pequena de $\delta^{13}C$, com maior variação de valores (4‰) presente na Unidade VI. Isto se reflete em uma curva homogênea, sem variações significativas, com uma longa excursão negativa de valores próximos a 2‰ na base até valores em torno de 0‰ no topo, como mostra a Figura 59. Por sua vez, o parâmetro $\delta^{18}O$ apresenta maior variação de valores, principalmente nas unidades mais basais (I, III e IV).

Para o $\delta^{13}C$ as unidades I e III apresentam variações de alta frequência, com valores entre 1 e 3‰, culminando em rápida excursão negativa de 2 para 0‰ na Unidade IV (Figura 59). O perfil de $\delta^{18}O$ apresenta uma excursão negativa ao longo das unidades I e III, partindo de valores ao redor de -2,5‰ na base até -6‰, aproximadamente, no topo. A Unidade IV também apresenta variações em ciclos de maior frequência, com maior amplitude de valores, de -5 a -10‰ (5210 a 5300 m de profundidade), associados à presença de cimentação calcítica em fragmentos de arenitos.

A Unidade V é dominada por arenitos e, portanto, não pode ter sido amostrada por completo para análise de isótopos de C e O. Na porção superior desta unidade, na qual voltam a estar presentes calcários, ocorre uma gradativa excursão negativa de $\delta^{13}C$, com valores de 2‰ até 0‰, aproximadamente, estabelecendo-se um platô na porção inferior da unidade VI, até a profundidade de 4890 m. O perfil de $\delta^{18}O$ apresenta valores mais homogêneos, como platô ao redor de -6,5‰, no topo da Unidade IV e ao longo da porção inferior da Unidade VI.

Na profundidade aproximada de 4890 m ocorre uma quebra nos perfis de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$. Esta perturbação no perfil isotópico é marcada pela diminuição no valor de $\delta^{13}C$ (<-2‰) e aumento no valor de $\delta^{18}O$ (>-6‰), seguido da inversão do comportamento até a profundidade aproximada de 4860 m, com aumento no valor de $\delta^{13}C$ (até 2‰) e diminuição no valor de $\delta^{18}O$ (até -8‰). Dessa forma, representa uma variação da ordem de 4‰ para o parâmetro $\delta^{13}C$ em um intervalo de 30 m, próximo à magnitude da variação deste parâmetro em toda a seção. Esta quebra foi utilizada para divisão da Unidade VI nas subunidades VI-a e VI-b (Figura 59) e pode estar associado a uma discordância.

Acima desta quebra, os perfis de carbono e oxigênio passam a ter comportamentos distintos em direção ao topo da seção. Há uma nova excursão negativa de $\delta^{13}C$, com valores próximos a 1‰ acima da quebra, até valores ao redor de 0‰ no topo, acompanhada por uma suave excursão positiva de oxigênio, a partir de valores próximos a -7‰ acima da quebra em 4890 m, até valores pouco maiores que -6‰ no topo.

A Figura 59 também apresenta os dados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ medidos nas amostras laterais das unidades I e III (curvas em vermelho), apresentados adiante. Notam-se diferenças em relação às curvas das amostras de calha, principalmente nos valores isotópicos absolutos. Isto se deve à frequência de amostragem, irregular para amostras laterais, e ao fato das amostras de calha representarem um intervalo de 3 m, enquanto as amostras laterais são pontuais na

seção. Grosso modo, para ambos os tipos de amostras, as curvas apresentam comportamento semelhantes, com excursões negativas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ ao longo das unidades I e III.

Seção CD-1

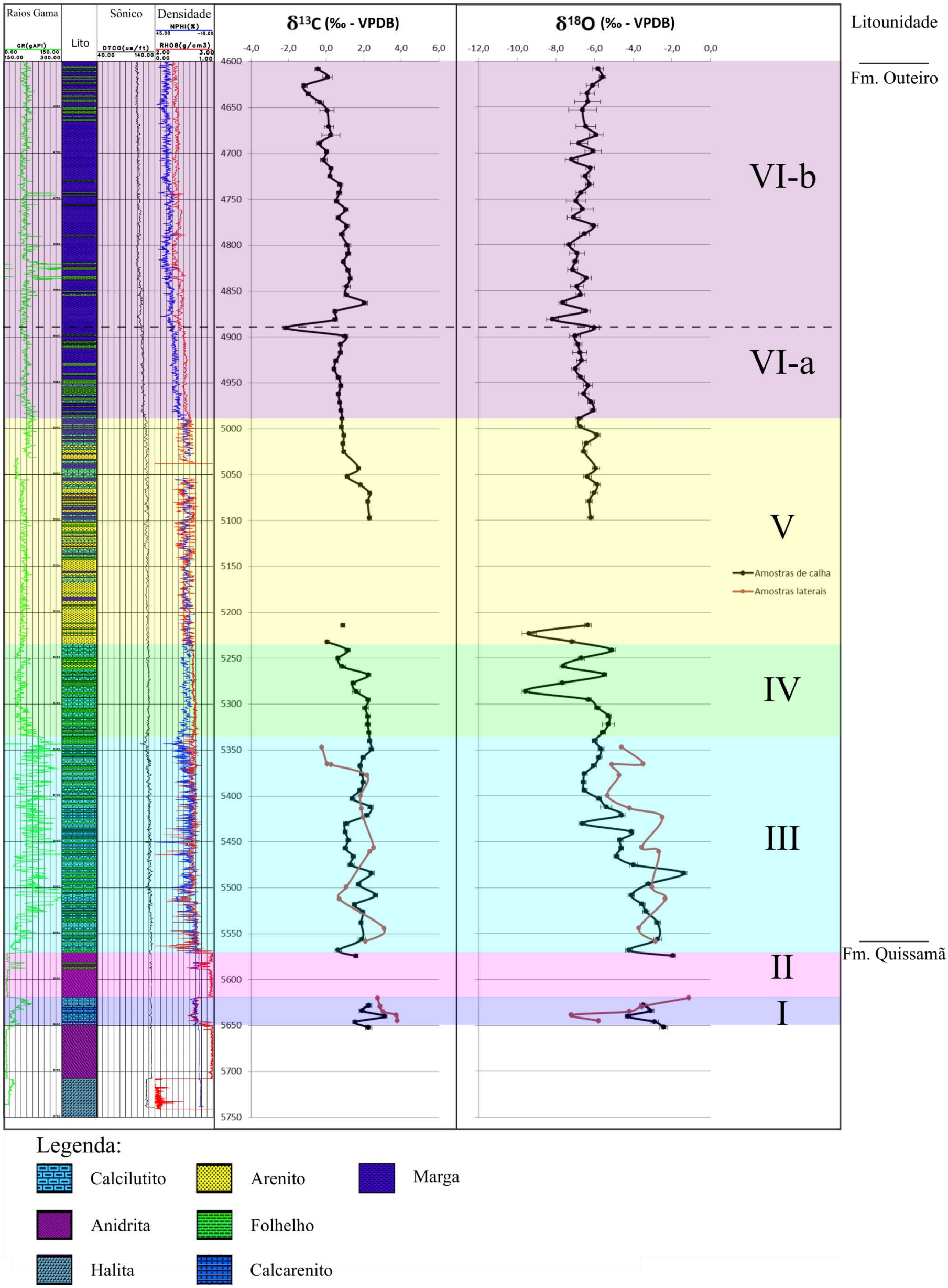


Figura 59: Perfis isotópicos de C e O da seção CD-1. As unidades informais estão indicadas pelas camadas coloridas e algarismos romanos.

Tabela 2: Resultados das análises isotópicas de C e O das amostras de calha do poço CD-1.

Prof. (m)	$\delta^{18}O$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{13}C$ ‰	Prof. (m)	$\delta^{18}O$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{13}C$ ‰
4608	-5,8	0,3	-0,5	0,1	**5007**	-5,9	0,2	0,9	0,1
4617	-5,6	0,2	0,1	0,2	**5016**	-6,4	0,2	0,9	0,1
4626	-6,1	0,3	-1,2	0,1	**5025**	-6,5	0,2	1,0	0,1
4635	-6,4	0,4	-1,0	0,1	**5043**	-5,9	0,2	1,7	0,1
4644	-6,4	0,7	-0,3	0,2	**5052**	-6,4	0,2	1,1	0,1
4653	-6,6	0,7	0,0	0,4	**5061**	-5,9	0,2	1,8	0,1
4671	-6,4	0,5	0,1	0,3	**5070**	-6,0	0,2	2,3	0,1
4680	-5,9	0,4	0,2	0,5	**5079**	-6,3	0,2	2,2	0,1
4689	-6,8	0,5	-0,4	0,1	**5097**	-6,2	0,2	2,3	0,1
4698	-6,1	0,4	0,0	0,1	**5214**	-6,3	0,2	0,9	0,1
4707	-7,2	0,3	-0,1	0,2	**5232**	-7,1	0,1	0,1	0,1
4716	-6,2	0,2	0,3	0,1	**5241**	-5,1	0,2	1,1	0,1
4725	-6,5	0,2	0,2	0,1	**5250**	-6,7	0,1	0,6	0,1
4734	-6,3	0,2	0,7	0,1	**5259**	-7,6	0,2	0,9	0,2
4743	-6,7	0,2	0,7	0,1	**5268**	-5,5	0,1	2,2	0,1
4752	-7,0	0,5	0,6	0,1	**5277**	-7,7	0,2	1,4	0,1
4761	-6,6	0,6	1,0	0,1	**5286**	-9,6	0,2	1,6	0,2
4770	-7,1	0,3	0,6	0,1	**5295**	-6,3	0,1	2,2	0,1
4779	-6,0	0,2	1,1	0,1	**5304**	-5,9	0,1	2,1	0,2
4788	-6,5	0,2	0,8	0,1	**5313**	-5,3	0,1	2,2	0,1
4800	-7,3	0,3	1,1	0,2	**5322**	-5,3	0,3	2,2	0,2
4809	-6,9	0,4	1,2	0,1	**5331**	-5,6	0,1	2,3	0,1
4818	-7,0	0,2	0,9	0,1	**5340**	-6,0	0,1	2,3	0,1
4827	-7,1	0,3	1,2	0,1	**5349**	-5,7	0,1	2,4	0,1
4836	-6,4	0,3	1,3	0,1	**5358**	-5,8	0,2	2,0	0,1
4845	-6,9	0,3	1,1	0,2	**5367**	-6,0	0,1	1,8	0,1
4854	-6,7	0,2	1,1	0,1	**5376**	-6,5	0,1	1,9	0,1
4863	-7,6	0,2	2,0	0,2	**5385**	-6,6	0,1	2,0	0,1
4872	-6,5	0,2	0,5	0,1	**5394**	-6,5	0,1	1,8	0,1
4881	-8,2	0,3	0,5	0,1	**5403**	-5,8	0,1	1,4	0,1
4890	-6,0	0,3	-2,1	0,2	**5412**	-5,4	0,3	2,4	0,1
4899	-7,0	0,3	1,0	0,2	**5421**	-4,6	0,2	2,2	0,1
4908	-6,9	0,2	0,8	0,1	**5430**	-6,6	0,2	1,1	0,1
4917	-6,8	0,4	0,8	0,1	**5439**	-4,1	0,1	1,0	0,1
4926	-6,7	0,2	0,5	0,1	**5448**	-4,7	0,1	1,2	0,1
4935	-7,0	0,2	0,4	0,1	**5457**	-4,6	0,1	1,0	0,1
4944	-6,7	0,2	0,7	0,1	**5466**	-4,9	0,1	1,4	0,1
4953	-6,3	0,2	0,8	0,1	**5475**	-4,0	0,2	1,3	0,2
4962	-6,6	0,3	0,6	0,1	**5484**	-1,4	0,2	2,4	0,1
4971	-6,2	0,2	0,7	0,1	**5496**	-3,2	0,2	1,7	0,1
4980	-6,1	0,2	0,8	0,1	**5508**	-4,1	0,2	2,6	0,1
4989	-6,8	0,2	0,8	0,1	**5518**	-3,5	0,2	1,5	0,1
4998	-6,7	0,2	0,8	0,1	**5526**	-3,3	0,2	1,9	0,1

Tabela 2: (Continuação) Resultados das análises isotópicas de C e O das amostras de calha do poço CD-1.

Prof. (m)	$\delta^{18}O$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$ (‰VPDB)	Erro-$\delta^{13}C$ ‰
5538	-2,7	0,2	1,9	0,1
5556	-2,7	0,2	1,9	0,2
5568	-4,2	0,2	0,6	0,2
5574	-1,9	0,1	1,6	0,1
5628	-3,5	0,2	2,3	0,2
5634	-3,1	0,2	1,9	0,2
5640	-4,3	0,1	3,1	0,1
5646	-2,9	0,2	1,5	0,1
5652	-2,4	0,2	2,3	0,2

Para as amostras laterais de calcários presentes nas unidades I e III, foram realizadas análises isotópicas de carbono e oxigênio em carbonato ($\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$) e de isótopos de carbono na matéria orgânica ($\delta^{13}C_{org}$). Desta forma, foi possível calcular o grau de fracionamento isotópico de carbono entre o carbonato e a matéria orgânica ($\Delta^{13}C$), além da taxa de soterramento de matéria orgânica (f_{org}), conforme demonstrado no item 3.1.1. Os resultados são apresentados na Tabela 3. A Figura 60 apresenta os perfis de isotópicos de carbono e oxigênio, bem como os demais perfis geoquímicos do presente estudo, explorados nos itens adiante.

Tabela 3: Resultados de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C$ e f_{org} para as amostras laterais de carbonatos das unidades I e III da seção CD-1.

	Prof. (m)	Microfácies	$\delta^{13}C$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰)	$\Delta^{13}C$ (‰)	f_{org} (%)
Unidade III	5346,80	C*RP	-0,2	-4,6			
	5365,10	C*RP	0,1	-3,5	-26,08	26,1	19,3
	5365,80	C*RP	0,2	-5,1			
	5377,50	CPP	2,2	-4,7			
	5399,60	C*PP	1,8	-5,3			
	5413,50	C*RP	1,9	-4,2	-23,68	25,5	26,9
	5423,20	CPP	2,0	-2,5	-25,80	27,8	25,1
	5456,00	CPP	2,5	-3,6	-23,56	26,1	28,9
	5460,40	CPP	2,3	-2,7	-23,56	25,9	28,3
	5499,10	CPP	1,1	-3,0			
	5512,00	CPP	0,7	-2,3	-25,90	26,6	21,4
	5544,20	CPP	3,1	-3,7			
	5558,30	C*CB	2,1	-2,9	-25,32	27,4	25,8

Tabela 3: (Continuação) Resultados de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C$ e f_{org} para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1

	Prof. (m)	Microfácies	$\delta^{13}C$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}O$ (‰ VPDB)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰)	$\Delta^{13}C$ (‰)	f_{org} (%)
Unidade I	5620,00	CCB	2,7	-1,1			
	5629,30	CCB	2,9	-3,6			
	5634,90	C*CB	3,0	-4,2	-26,27	29,3	27,4
	5638,50	CC	3,7	-7,2			
	5644,80	CCB	3,8	-5,8	-26,13	29,9	29,4

Os resultados das análises de $\delta^{13}C$ variam de -0,2 a 3,8‰, com os maiores valores na base da seção (Unidade I), gradando para valores próximos à zero no topo do intervalo representado pelas amostras laterais. As médias dos valores de $\delta^{13}C$ são de 3,2‰ para Unidade I e 1,5‰ para Unidade III. Dessa forma, nota-se uma excursão negativa gradual da curva de $\delta^{13}C$ ao longo dos 300 m de seção imediatamente acima do topo dos depósitos evaporíticos (Figura 60). Este comportamento pode indicar progressiva queda na bioprodutividade, maior oxidação da matéria orgânica na coluna d'água, influência de sulfato-redução e/ou diminuição das taxas de soterramento de matéria orgânica, processos estes que levam a maior disponibilidade de ^{12}C na água do mar.

Para os isótopos de C na matéria orgânica ($\delta^{13}C_{org}$) foram obtidos 8 resultados (Tabela 3), correspondentes à 2 amostras na Unidade I (média de -26,2‰) e 6 amostras na Unidade III (média de -24,8‰). Os valores variam de -26,13 a -23,56‰, com os menores valores (-26,13 e -26,27‰) presentes na Unidade I. Os valores do fracionamento isotópico de C entre a matéria orgânica e o carbonato ($\Delta^{13}C$) variam de 25,5 a 29,9‰ (Tabela 3), dentro do intervalo da fotossíntese fitoplanctônica, com médias dos valores de 29,6‰ para Unidade I e 26,5‰ para Unidade III. Para as taxas de soterramento de matéria orgânica calculadas (f_{org}), os valores variam de 19,3 a 29,4%, com média de 28,4% para a Unidade I e 25,1% para a Unidade III.

A partir desses resultados é possível suspeitar de alguns processos responsáveis pelo fracioamento isotópico de C nas unidades analisadas. A Unidade I, por apresentar os maiores valores de $\delta^{13}C$, valores mais negativos de $\delta^{13}C_{org}$ e, consequentemente, maior fracionamento isotópico entre estas duas fases, pode ter sido influenciada maior fluxo de matéria orgânica continental, maiores taxas de soterramento e/ou menor oxidação da matéria orgânica, aprisionando mais ^{12}C nos constituintes orgânicos soterrados. Porém, na Unidade I apenas

duas das cinco amostras laterais que a representam forneceram resultados para o parâmetro $\delta^{13}C_{org}$, já que as demais apresentaram conteúdo de COT muito baixo, como será apresentado no item 5.3.4 adiante.

A Unidade III, com valores de $\delta^{13}C$ mais leves, valores de $\delta^{13}C_{org}$ mais pesados e consequentemente menor fracionamento isotópico, pode registrar aumento da oxidação da matéria orgânica na coluna d'água e influência de sulfato-redução na eodiagênese, processos que levam à reciclagem de ^{12}C nas águas de fundo, ou ainda aumento na bioprodutividade, seguido de maiores taxas de soterramento, levando à menor incorporação de ^{12}C por organismos fotossintetizantes.

Para os isótopos de oxigênio, os valores de $\delta^{18}O$ variam de -7,2 a -1,1‰, com os mais negativos associados à base da seção, referentes às amostras intensamente recristalizadas (5644,80 e 5638,50 m). As médias de valores de $\delta^{18}O$ são de -4,4‰ para a Unidade I e -3,7‰ para Unidade III. Desconsiderando os valores basais, provavelmente relacionados às alterações diagenéticas, a curva de $\delta^{18}O$ também apresenta uma excursão negativa gradual, assim como a curva de $\delta^{13}C$ (Figura 60), podendo representar uma progressiva dessalinização da bacia e/ou temperaturas mais altas.

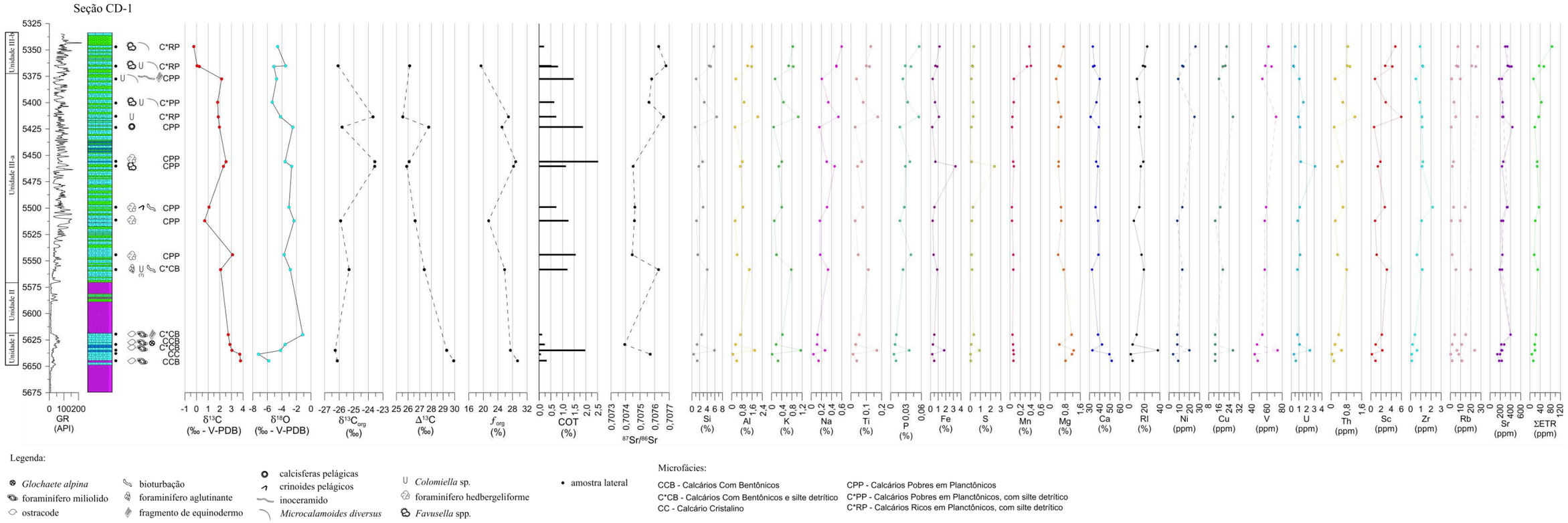


Figura 60: Perfis quimioestratigráficos das unidades I e III da seção CD-1, com resultados provenientes de amostras laterais. Isótopos de C e O ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{org}$), fracionamento isotópico de C ($\Delta^{13}C$), taxa de soterramento de matéria orgânica (f_{org}), COT, razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, elementos maiores, menores e traços, Resíduo Insolúvel (RI) e somatória dos ETR (ΣETR). As linhas tracejadas representam análises que não puderam ser realizadas para todas as amostras. Para o caso dos elementos traços, as linhas tracejadas correspondem àqueles analisados pela técnica de FRX. Os perfis de Rb e Sr apresentam as análises por ICP-MS (linhas cheias) e FRX (linhas tracejadas).

5.3.2. Geoquímica de elementos maiores, menores e traços

Os resultados das análises de geoquímica elementar em rocha-total pela técnica de FRX são apresentados na Tabela 4, enquanto que os resultados de elementos traços analisados na fração carbonática pela técnica de ICP-MS são apresentados na Tabela 5. Os perfis geoquímicos elementares são mostrados na Figura 60. A Tabela 6 apresenta as razões Mg/Ca e Sr/Ca que serão utilizadas para avaliação das alterações diagenéticas sobre as assinaturas geoquímicas.

A concentração de Ca varia de 31,13 a 51,76%, com média de 37,9%, sendo este elemento o principal elemento catiônico presente, ilustrando o caráter essencialmente carbonático das amostras analisadas. As duas amostras da base da Unidade I (5644,8 e 5638,5 m) apresentam os maiores teores de Ca, característica que pode ser atribuída como causa da maior susceptibilidade destas amostras aos processos diagenéticos de neomorfismo (recristalização), conforme descritos no item 5.2.2.

Os perfis elementares apresentados na Figura 60 mostram uma relação direta dos elementos litófilos Si, Al, K e Ti, acompanhados pelos elementos Na, P e pelo resíduo insolúvel (RI). Esta relação é um indicador indireto da presença de terrígenos siliciclásticos nas rochas carbonáticas, como mostram os mapas de EDS (Figura 61, Figura 62 e Figura 63). As altas nas concentrações destes elementos se associam às microfácies com maiores porcentagens de silte detrítico (C*CB, C*PP e C*RP), as quais também apresentam pequenas quedas na concentração de Ca, elemento representante dos carbonatos.

O elemento Fe tem relação direta com os litófilos apenas na Unidade I e no topo da Unidade III, associados principalmente a micas (Figura 61, Figura 62 e Figura 63). Ao longo da Unidade III, este elemento apresenta covariância direta com S (Figura 60), associados à formação de pirita, como apresentada no item 5.2.2 e ilustrada pelo mapa de EDS (Figura 54, Figura 64).

Em geral, o Mn se comporta de forma distinta dos demais, também associado a processos autigênicos ligados a sua incorporação nos carbonatos na Unidade I e na maior parte da Unidade III. Apresenta relação direta com os litófilos apenas no topo da Unidade III (Figura 60), associado à presença conjunta com o Fe em fases de óxidos (Figura 63). Por fim, o Mg também apresenta comportamento independente em grande parte da seção estudada, associado a presença localizada do processo de dolomitização (Figura 45, Figura 54, Figura

56, Figura 61). Porém, este elemento também apresenta relação direta com os litófilos no topo Unidade III, associados a minerais detríticos, como micas (Figura 62 e Figura 63).

A partir do comportamento dos perfis de elementos maiores ao longo da Unidade III (Figura 60), com auxílio das análises de EDS do estudo petrográfico, é possível subdividir a Unidade III em duas subunidades. Os elementos que justificam esta subdivisão refletem uma alta nos componentes detríticos siliciclásticos nas três amostras que encerram a unidade (5365,8; 5365,1 e 5346,8 m – microfácies C*RP), marcados pelo incremento nas concentrações de Si, K, Al, Na, P, Ti, Mg, Fe e Mn, definindo a subunidade III-b. Entretanto, o destaque principal é o incremento nos teores dos elementos Mg, Fe e Mn, que passam a se associar a diferentes fases minerais quando comparados à subunidade III-a. O Fe e Mg passam a se concentrar mais em minerais detríticos, provavelmente micas (biotita), enquanto o Mn também se associa com o Fe em fases de óxidos (Figura 63).

Na subunidade III-a, assim como n Unidade I, o Mn se encontra associado aos minerais carbonáticos (principalmente dolomita - Figura 40), enquanto o Fe constitui sulfetos (pirita; Figura 56). A mudança de comportamento destes elementos, associados a diferentes fases autigênicas nas subunidades III-a e III-b, aponta para diferenças entre as condições oxirredutoras no ambiente, saindo de condições redutoras, com presença de sulfeto de Fe (pirita) e incorporação de Mn em carbonatos, para condições óxicas, com presença associação conjunta de Mn e Fe a óxidos. A subunidade III-b é representada pela microfácies C*RP, de caráter alóctone associada a correntes de turbidez, responsável pela oxigenação das águas de fundo.

Tabela 4: Resultados dos elementos maiores, menores e traços para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, analisadas pela técnica de FRX.

	Prof. (m)	MF	Si (%)	Ti (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	P (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	V (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr
Unidade III	5346,80	C*RP	5,72	0,13	1,58	1,18	0,38	0,72	33,18	0,60	0,84	0,06	26	22	62	27	339	0,079
	5365,10	C*RP	4,51	0,10	1,25	0,64	0,41	0,47	34,71	0,49	0,68	0,03	13	21	58	21	349	0,060
	5365,80	C*RP	4,92	0,12	1,57	0,90	0,33	0,56	33,43	0,50	0,86	0,04	14	19	66	25	378	0,066
	5377,50	CPP	1,08	0,04	0,32	0,28	0,08	0,34	39,96	0,21	0,14	0,02	9	16	54	10	230	0,043
	5399,60	C*PP	3,22	0,08	0,97	0,59	0,07	0,45	36,73	0,34	0,47	0,03						
	5413,50	C*RP	6,48	0,18	2,05	1,10	0,05	0,59	31,13	0,53	1,05	0,06	25	27	72	26	259	0,102
	5423,20	CPP	0,82	0,03	0,25	0,23	0,04	0,46	39,10	0,16	0,08	0,02						
	5456,00	CPP	2,77	0,07	0,83	0,65	0,06	0,47	36,50	0,30	0,40	0,04						
	5460,40	CPP	1,79	0,04	0,67	3,27	0,08	0,46	38,23	0,46	0,29	0,03						
	5499,10	CPP	2,93	0,08	0,89	0,51	0,04	0,59	35,87	0,31	0,41	0,03	13	17	59	15	343	0,043
	5512,00	CPP	1,17	0,03	0,27	0,29	0,04	0,60	38,31	0,17	0,11	0,02	8	13	57	10	255	0,038
	5544,20	CPP	1,54	0,05	0,43	0,41	0,07	0,44	38,67	0,17	0,20	0,04						
	5558,30	C*CB	4,00	0,11	1,38	0,88	0,07	0,72	32,48	0,33	0,78	0,02	13	19	57	20	234	0,085
Unidade I	5620,00	CCB	2,55	0,05	0,68	0,51	0,05	1,14	38,29	0,12	0,43	0,01	8	13	54	15	401	0,038
	5629,30	CCB	1,32	0,03	0,31	0,31	0,06	0,50	42,22	0,11	0,18	0,01	8	13	47	11	275	0,040
	5634,90	C*CB	5,90	0,17	1,81	1,80	0,06	1,25	32,89	0,27	1,15	0,04	20	27	74	24	235	0,102
	5638,50	CC	0,43	0,01	0,08	0,23	0,07	1,16	49,54	0,04	0,02	0,01	4	13	44	8	196	0,042
	5644,80	CCB	1,39	0,04	0,40	0,49	0,07	0,82	51,76	0,14	0,26	0,01	9	13	48	11	228	0,050

Tabela 5: Resultados dos elementos traços para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, analisadas pela técnica de ICP-MS.

	Prof. (m)	MF	Ba (ppm)	Sc (ppm)	Zr (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr
Unidade III	5346,8	C*RP	79,2	4,8	0,9	0,9	0,5	7,3	295,6	0,025
	5365,1	C*RP	287,2	2,8	1,2	0,8	0,3	6,0	342,7	0,017
	5365,8	C*RP	212,7	4,2	1,2	1,0	0,3	7,5	420,6	0,018
	5377,5	CPP	61,5	0,8	0,5	0,2	1,0	1,2	177,9	0,007
	5399,6	C*PP	6,5	2,9	0,9	0,6	1,6	3,4	246,9	0,014
	5413,5	C*RP	29,9	6,0	1,1	1,2	0,9	5,3	240,0	0,022
	5423,2	CPP	42,9	0,6	1,1	0,2	1,1	0,8	435,7	0,002
	5456	CPP	58,3	1,9	1,2	0,6	1,2	3,0	259,2	0,012
	5460,4	CPP	8,1	1,4	1,1	0,3	3,1	1,9	233,4	0,008
	5499,1	CPP	155,7	2,7	2,2	0,6	1,1	3,1	328,8	0,009
	5512	CPP	50,2	0,8	1,1	0,2	0,8	1,0	220,4	0,005
	5544,2	CPP	127,9	1,1	0,6	0,3	1,1	1,7	241,9	0,007
	5558,3	C*CB	128,1	3,1	1,2	0,8	0,8	5,4	190,2	0,028
Unidade I	5620	CCB	9,9	2,1	0,4	0,4	0,8	4,2	400,9	0,011
	5629,3	CCB	9,7	0,9	0,2	0,2	1,1	1,7	220,9	0,008
	5634,9	C*CB	50,3	2,2	0,6	0,5	2,4	6,5	222,3	0,029
	5638,5	CC	42,0	0,2	0,1	0,0	0,3	0,3	142,7	0,002
	5644,8	CCB	2,9	0,9	0,1	0,1	0,6	1,8	177,4	0,010

Tabela 6: Razões Mg/Ca e Sr/Ca para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1.

	Prof. (m)	MF	Mg/Ca	Sr/Ca
Unidade III	**5346,8**	C*RP	0,02	0,0009
	5365,1	C*RP	0,01	0,0010
	5365,8	C*RP	0,02	0,0013
	5377,5	CPP	0,01	0,0004
	5399,6	C*PP	0,01	0,0007
	5413,5	C*RP	0,02	0,0008
	5423,2	CPP	0,01	0,0011
	5456	CPP	0,01	0,0007
	5460,4	CPP	0,01	0,0006
	5499,1	CPP	0,02	0,0009
	5512	CPP	0,02	0,0006
	5544,2	CPP	0,01	0,0006
	5558,3	C*CB	0,02	0,0006
Unidade I	**5620**	CCB	0,03	0,0010
	5629,3	CCB	0,01	0,0005
	5634,9	C*CB	0,04	0,0007
	5638,5	CC	0,02	0,0003
	5644,8	CCB	0,02	0,0003

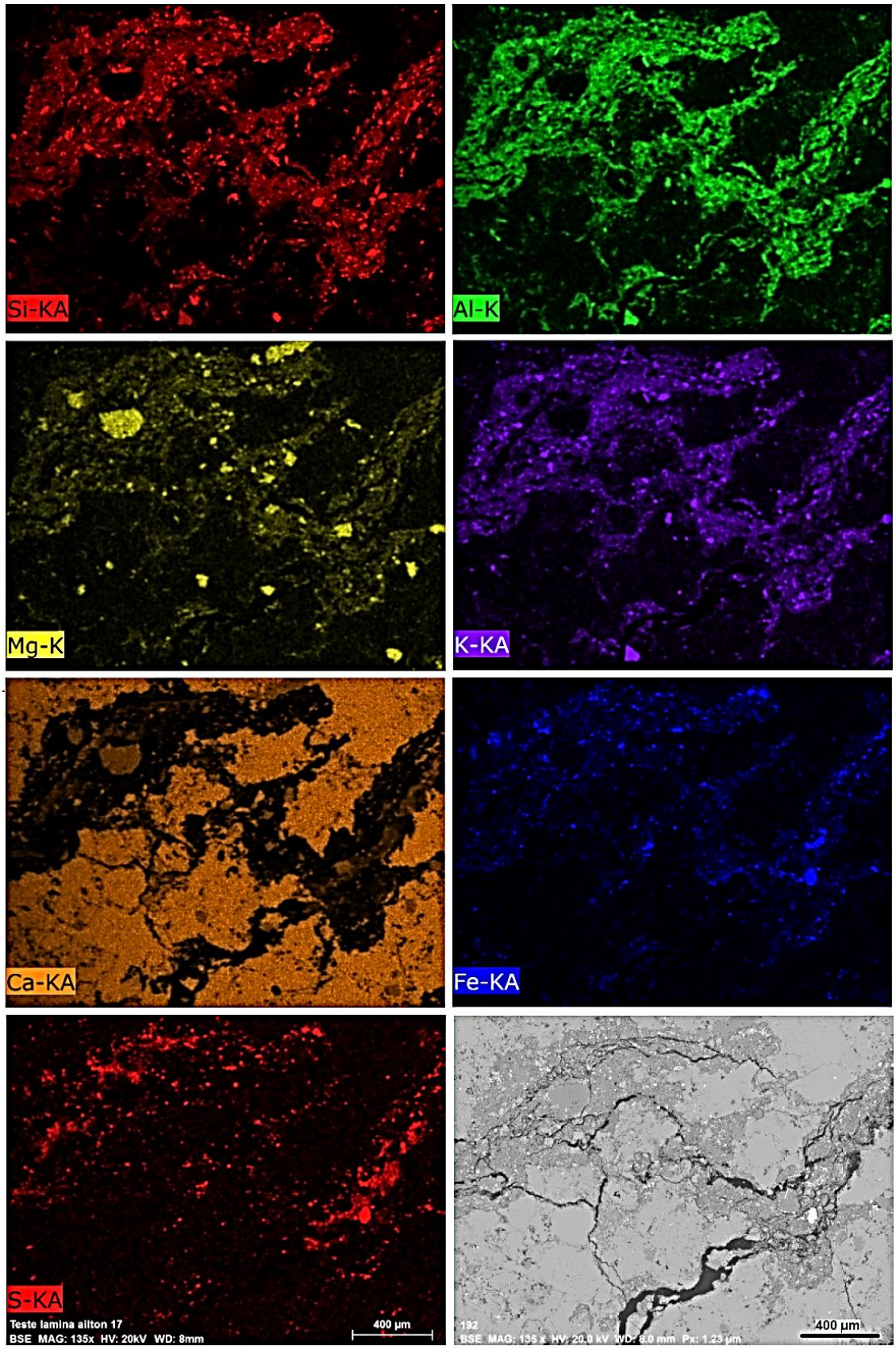


Figura 61: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5634,9 m (C*CB - Unidade I). Os mapas dos elementos Si, Al, K e Fe definem a lâmina de minerais detríticos siliciclásticos da amostra. O mapa de Mg mostra concentração do elemento em cristais de dolomita.O mapa de Ca representa a matriz carbonática, enquando os mapas de Fe e S mostram suas maiores concentrações associadas a pequenos cristais de pirita.

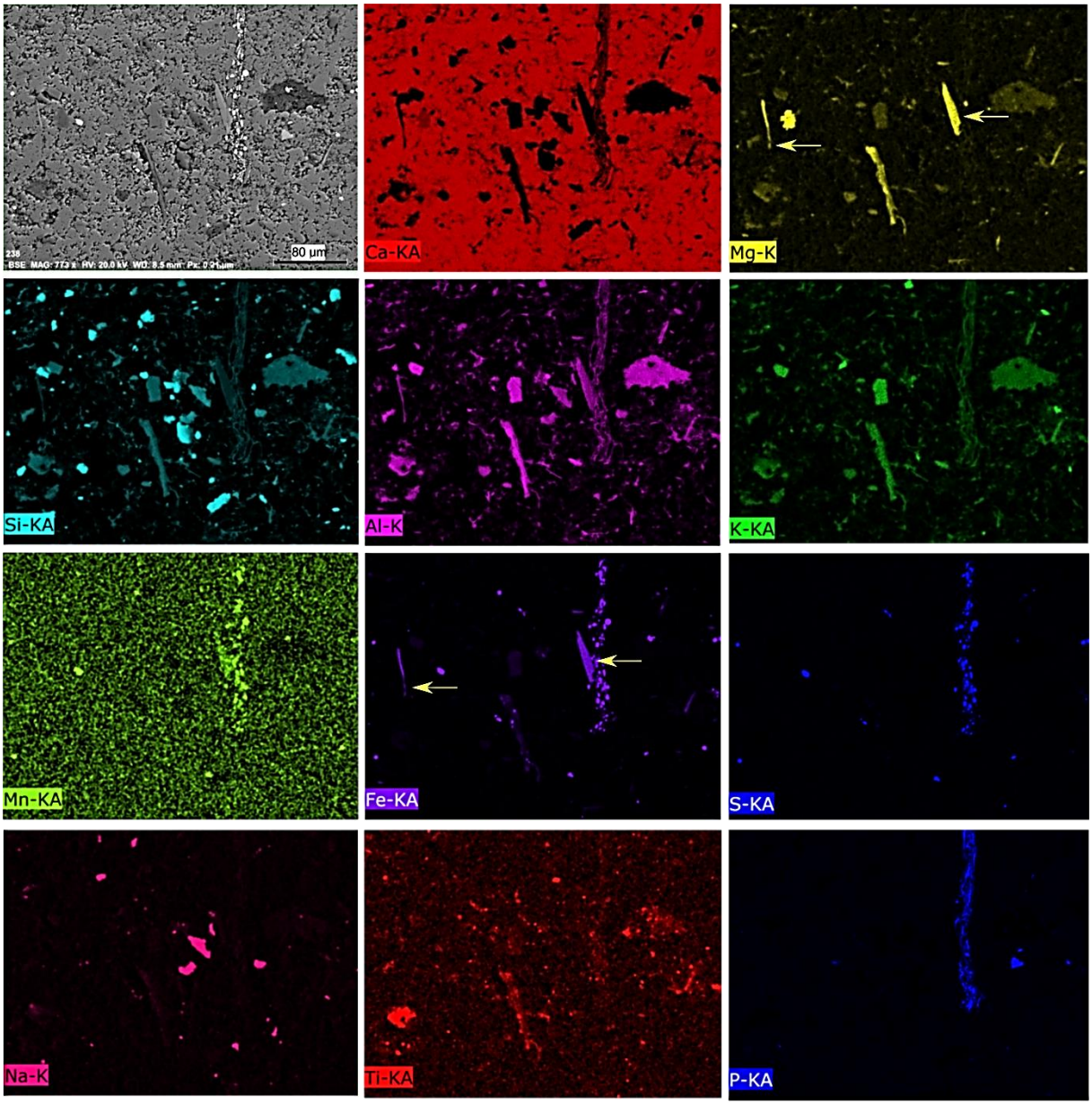


Figura 62: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5413,5 m (C*RP - Unidade III). Os mapas de Mg, Si, Al, K, Fe, Na e Ti apresentam maiores concentrações nos constituintes detríticos. As setas em amarelo nos mapas de Mg e Fe indicam presença destes elementos em filossilicatos (biotita). O mapa de P apresenta concentração em fragmento fosfático, enquanto o Ca representa a matriz calcítica.

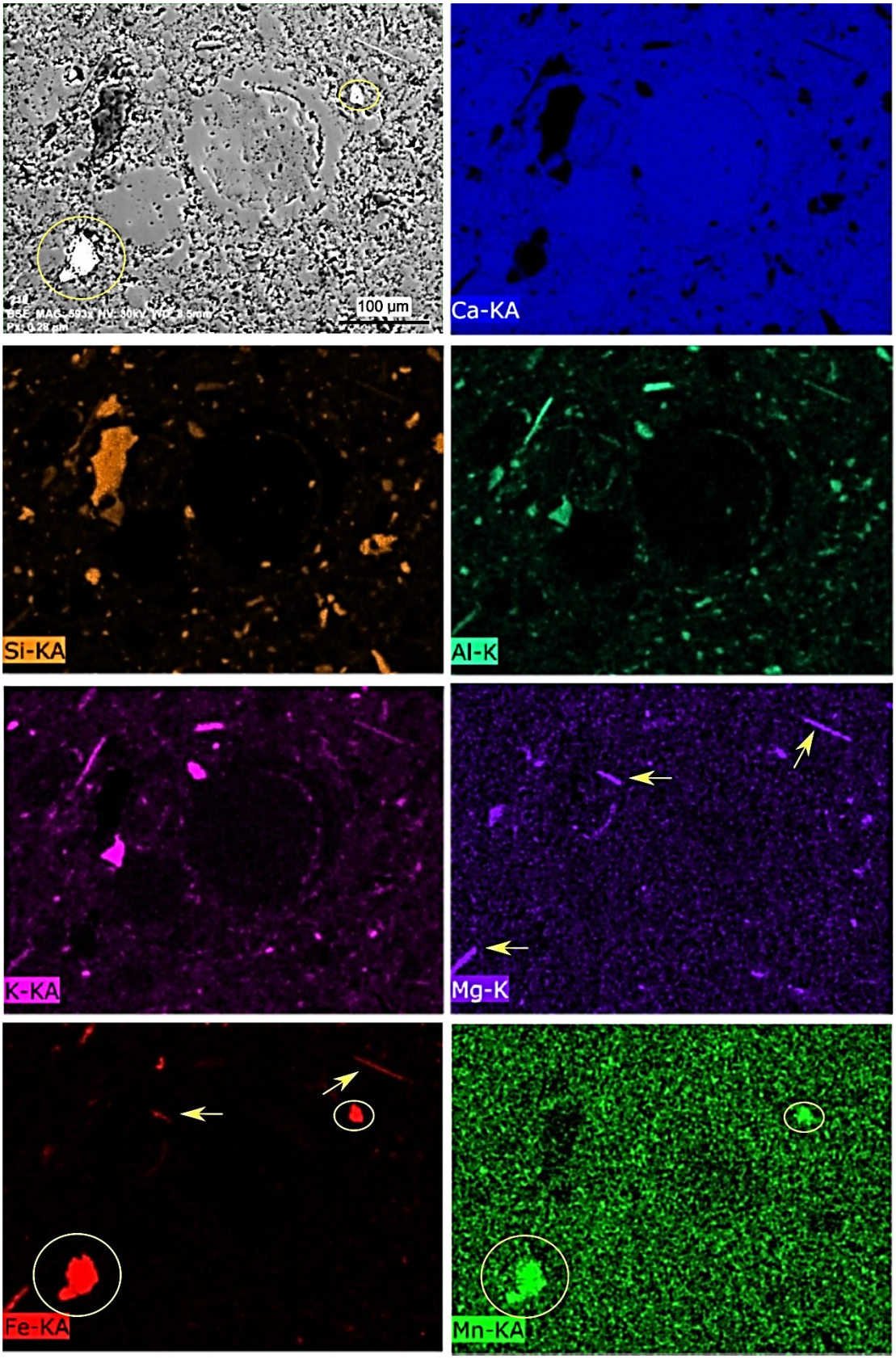


Figura 63: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5365,8 m (C*RP - Unidade III). Mapa de Ca representa a matriz calcítica, bem como foraminífero planctônico preenchido por calcita. Os mapas de Si, Al, K, Mg e Fe mostram associação destes elementos a minerais detríticos. Nos mapas de Mg e Fe, as setas amarelas apontam para presença destes elementos em micas (biotita). Os círculos amarelos nos mapas de Fe e Mn indicam a maior concentração destes elementos em óxidos-hidróxidos, também circulados em amarelo na imagem de MEV.

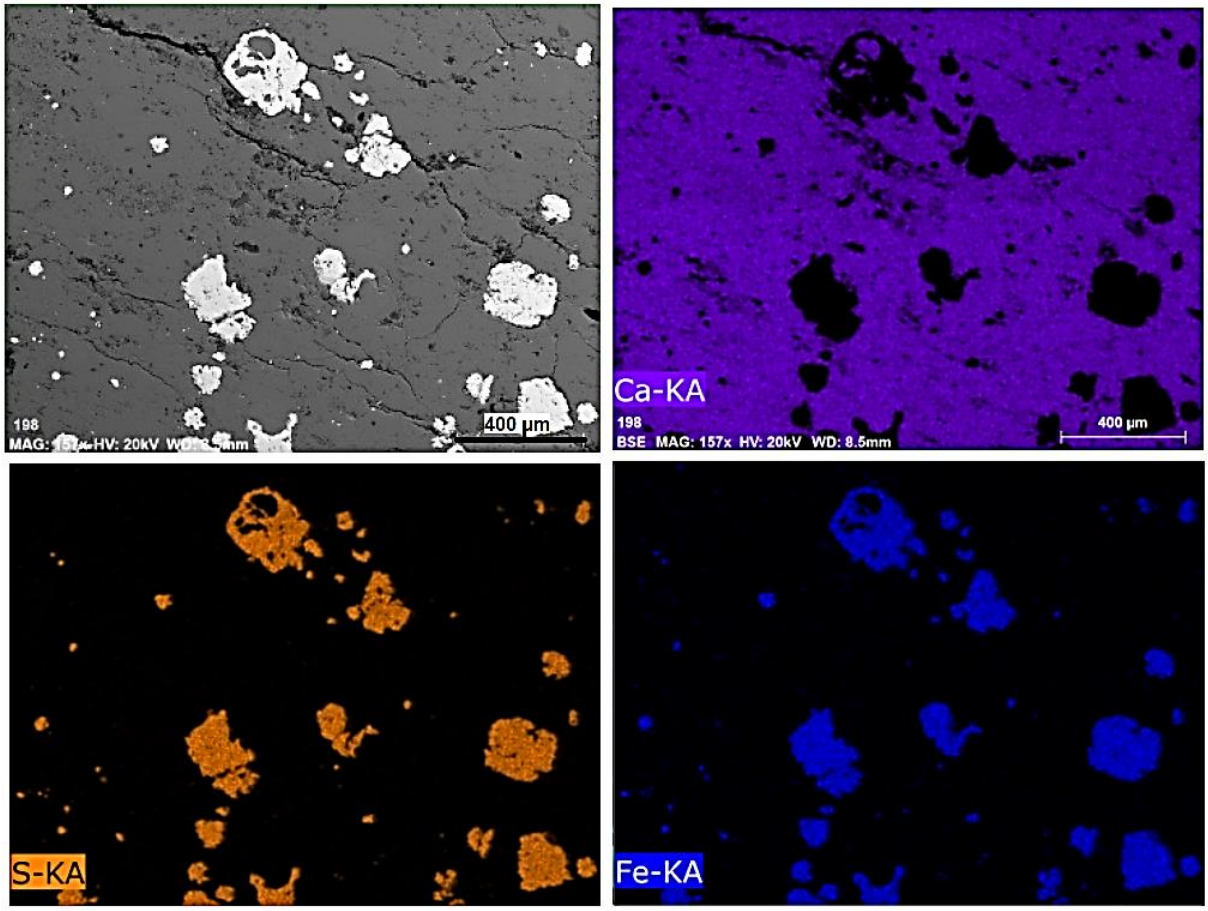


Figura 64: Análise de MEV/EDS, mapeamento composicional da amostra lateral 5460,4 m (CPP - Unidade III). O mapa de Ca ilustra a matriz calcítica, enquanto que os mapas de Fe e S mostram associação destes elementos nos cristais de pirita mesodiagenéticos, substituinto os bioclastos de foraminíferos planctônicos.

Os teores de Rb e Sr foram medidos pelas técnicas de FRX e ICP-MS. Os resultados de FRX apresentam valores de Sr máximo de 401 ppm e mínimo de 196 ppm, com média de 286 ppm, e valores de Rb máximo de 27 ppm e mínimo de 8 ppm, com média de 17 ppm (Tabela 4). As razões Rb/Sr calculadas apresentam valores altos, com média de 0,061, mínimo de 0,038 e máximo de 0,102. Os resultados obtidos por ICP-MS apresentam valores de Sr máximo de 435,7 ppm e mínimo de 142,7 ppm, com média de 266,5 ppm, e valores de Rb máximo de 7,5 ppm e mínimo de 0,3 ppm, com média de 3,5 ppm (Tabela 5). As razões Rb/Sr têm valor máximo de 0,029 e mínimo de 0,002, com média de 0,013.

No geral, os teores de Sr são baixos quando consideradas rochas carbonáticas, resultando em altas razões Rb/Sr, não favoráveis ao estudo quimioestratigráfico a partir das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$. Quando comparados os resultados entre as diferentes técnicas, os resultados dados por FRX, em rocha-total, apresentam maiores valores de Rb e maiores razões Rb/Sr, dado a presença de terrígenos siliciclásticos. A fração carbonática, analisada por ICP-MS, tem

baixos teores de Rb e menores razões Rb/Sr, por conta de este elemento ser incompatível com a estrutura cristalina destes minerais. Para os teores de Sr, não existem diferenças significativas quando comparadas as duas técnicas, pois este elemento se concentra nos carbonatos.

Os demais elementos traços Ni, Cu e V, medidos pela técnica de FRX, apresentam comportamento semelhante aos litófilos, diretamente proporcionais à presença de terrígenos siliciclásticos nos calcários (Figura 60). Os elementos Sc e Zr, medidos pela técnica de ICP-MS, apresentam comportamento semelhante e serão importantes para avaliação da assinatura primária dos ETR nos carbonatos (item 6.1.2). Por fim, os elementos U e Th apresentam covariância direta na Unidade I, o que não acontece na Unidade III, comportando-se de maneira independente um ao outro (Figura 60).

5.3.3. Geoquímica dos Elementos Terras Raras

Os resultados das análises de ETR da fração carbonática das amostras laterais são apresentados na Tabela 7. Como exposto no item 4.4, para o estudo de ETR em carbonatos utiliza-se a distribuição dos valores normalizados em relação ao padrão PAAS (Tabela 8), assim como cálculo das anomalias La/La*, Ce/Ce* e Eu/Eu*, da razão Y/Ho dos valores não normalizados, e da somatória dos ETR (Tabela 9).

A Figura 65 apresenta os diagramas de distribuição ETR/PAAS para as unidades I e III, com padrões distintos. Ambas apresentam-se empobrecidas em relação ao padrão (ETR<1), por se tratar de rochas carbonáticas, mais empobrecidas em ETR em relação aos folhelhos. A Unidade I (Figura 65 A) é mais empobrecida em ETR em relação à Unidade III, com padrões de distribuição ETR/PAAS empobrecidos em ETR pesados (Tb ao Lu), anomalias positivas de La e empobrecimento em Y.

Por sua vez, a Unidade III (Figura 65 B) apresenta padrões de distribuição ETR/PAAS mais planares, anomalias positivas de Eu e ausência de anomalias positivas de La, a partir da análise do diagrama ETR/PAAS. Esta unidade apresenta concentrações de Y mais elevadas quando comparadas à Unidade I, com destaque para a forte anomalia positiva de Ce da amostra 5423,2 m, sugerindo condições redutoras do meio.

Quanto às anomalias de Ce, ambas as unidades não apresentam as anomalias negativas proeminentes nos padrões ETR/PAAS, como esperado para carbonatos marinhos depositados em meios óxicos. Também não se observa em qualquer amostra o padrão de distribuição ETR/PAAS esperado para carbonatos francamente marinhos, empobrecidos em ETR leves, com anomalias positivas marcantes de La.

Para as anomalias calculadas (Tabela 9), a Unidade I apresenta predomínio de anomalias positivas de La (La/La* de 1,1 a 1,3), com média de 1,2; anomalias positivas de Ce para as três amostras mais basais (Ce/Ce* de 1,1 a 1,2 – profundidades 5644,8, 5638,5 e 5634,9 m) e negativas para as duas amostras da porção superior (Ce/Ce* de 0,8 para as profundidades 5629,3 e 5620,0 m), com média de 1,0; e anomalias positivas de Eu (Eu/Eu* de 1,1 a 1,2), com exceção da amostra 5620,0 m (Eu/Eu* = 1), com média de 1,1.

A Unidade III apresenta anomalias variáveis de La (La/La* de 0,7 a 1,3), com média igual a 1,0, na qual as positivas estão concentradas na porção inferior e as negativas na porção superior da unidade, podendo ser reflexo da maior contribuição de terrígenos para o topo. As anomalias de Ce variam de levemente negativas ($0,8 < Ce/Ce^* < 1,0$) a ausentes até fortemente positivas (Ce/Ce* de 1,0 a 1,7), com média de 1,0, apontando para oscilações nas condições oxirredutoras de fundo (óxicas a anóxicas). Foram encontradas anomalias positivas de Eu para todas as amostras analisadas desta unidade (Eu/Eu* de 1,1 a 1,2), com média de 1,1. As anomalias positivas de Eu encontradas nas duas unidades analisadas podem indicar influência de hidrotermalismo associado à formação de crosta oceânica ou influência de feldspatos dentre os constituintes terrígenos dos calcários, como será discutido no Capítulo 6.

A Unidade I apresenta razões Y/Ho que variam de 31 a 36, com média de 33, e a somatória de ETR varia de 7,5 a 23,5 ppm, com média de 16,7 ppm (Tabela 9). Já a Unidade III apresenta razões Y/Ho que variam de 34 a 48, com média de 39, e somatória de ETR variando de 14,0 a 86,7 ppm, com média de 34,7 ppm. Esses resultados confirmam o empobrecimento em Y e ETR da Unidade I em relação à Unidade III, visualizados no diagrama da Figura 65.

As razões Y/Ho encontradas estão acima dos valores encontrados nas rochas da crosta continental superior, que apresenta razão Y/Ho média de 26 (KAMBER *et al*., 2005). Porém, os valores estão abaixo do esperado para águas de mar aberto, que apresentam valores variando de 60 a 90, a depender da salinidade (LAWRENCE *et al*., 2006). Para maiores discussões paleoambientais a partir da geoquímica dos ETR em carbonatos, os resultados

devem ser avaliados quanto às possibilidades de alterações diagenéticas ou contaminações nos procedimentos analíticos, como será discutido no item 6.1.2.

Tabela 7: Resultados das análises de ETR para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1, pela técnica de ICP-MS.

	Prof. (m)	Y (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
Unidade III	**5346,8**	16,75	10,91	28,12	3,75	15,32	2,96	0,71	2,78	0,40	2,32	0,46	1,02	0,15	0,88	0,14
	5365,1	6,39	6,24	12,47	1,58	5,33	0,93	0,23	0,93	0,13	0,85	0,17	0,43	0,06	0,37	0,06
	5365,8	9,36	9,03	19,77	2,29	8,03	1,40	0,33	1,42	0,21	1,28	0,27	0,66	0,10	0,60	0,09
	5377,5	2,98	2,67	4,60	0,48	1,76	0,31	0,08	0,33	0,05	0,37	0,06	0,15	0,02	0,13	0,02
	5399,6	8,35	7,19	16,74	1,61	6,15	1,14	0,26	1,06	0,16	0,97	0,20	0,48	0,07	0,46	0,07
	5413,5	6,41	5,18	11,34	1,50	5,69	1,07	0,23	0,99	0,14	0,80	0,17	0,45	0,06	0,36	0,06
	5423,2	2,74	3,02	8,88	0,55	2,02	0,41	0,08	0,32	0,05	0,31	0,06	0,16	0,03	0,14	0,02
	5456,0	5,05	4,71	10,29	1,16	4,37	0,79	0,18	0,71	0,10	0,61	0,13	0,31	0,05	0,27	0,04
	5460,4	5,33	4,79	10,07	1,09	4,06	0,71	0,17	0,67	0,09	0,66	0,13	0,30	0,05	0,27	0,04
	5499,1	6,09	6,34	11,51	1,49	5,65	1,05	0,22	0,88	0,13	0,82	0,16	0,38	0,06	0,36	0,06
	5512,0	3,76	4,55	6,80	0,78	2,91	0,51	0,12	0,46	0,07	0,43	0,09	0,23	0,04	0,22	0,04
	5544,2	2,19	3,47	6,78	0,69	2,53	0,43	0,09	0,34	0,05	0,27	0,06	0,13	0,02	0,12	0,02
	5558,3	4,13	6,26	10,40	1,32	4,96	0,90	0,19	0,72	0,10	0,59	0,12	0,28	0,04	0,27	0,04
Unidade I	**5620,0**	2,45	5,46	8,39	1,07	3,90	0,68	0,12	0,51	0,07	0,40	0,08	0,18	0,03	0,16	0,02
	5629,3	1,73	5,21	6,57	0,84	2,95	0,47	0,10	0,35	0,05	0,25	0,05	0,11	0,02	0,10	0,02
	5634,9	2,02	4,68	8,09	0,77	2,88	0,52	0,11	0,41	0,06	0,31	0,06	0,14	0,02	0,11	0,02
	5638,5	0,69	1,73	3,20	0,28	1,01	0,16	0,03	0,12	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01
	5644,8	1,38	2,94	5,42	0,51	1,88	0,34	0,07	0,27	0,04	0,21	0,04	0,10	0,01	0,09	0,01

Tabela 8: Resultados das análises de ETR para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1 normalizados em relação ao padrão PAAS.

	Prof. (m)	Y (PAAS)	La (PAAS)	Ce (PAAS)	Pr (PAAS)	Nd (PAAS)	Sm (PAAS)	Eu (PAAS)	Gd (PAAS)	Tb (PAAS)	Dy (PAAS)	Ho (PAAS)	Er (PAAS)	Tm (PAAS)	Yb (PAAS)	Lu (PAAS)
Unidade III	**5346,8**	0,62	0,29	0,35	0,42	0,45	0,53	0,66	0,60	0,51	0,50	0,46	0,36	0,36	0,31	0,31
	5365,1	0,24	0,16	0,16	0,18	0,16	0,17	0,21	0,20	0,17	0,18	0,18	0,15	0,15	0,13	0,13
	5365,8	0,35	0,24	0,25	0,26	0,24	0,25	0,31	0,30	0,26	0,27	0,27	0,23	0,24	0,21	0,21
	5377,5	0,11	0,07	0,06	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,08	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05
	5399,6	0,31	0,19	0,21	0,18	0,18	0,21	0,24	0,23	0,20	0,21	0,20	0,17	0,18	0,16	0,16
	5413,5	0,24	0,14	0,14	0,17	0,17	0,19	0,22	0,21	0,18	0,17	0,17	0,16	0,15	0,13	0,13
	5423,2	0,10	0,08	0,11	0,06	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,05	0,05
	5456,0	0,19	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,17	0,15	0,13	0,13	0,13	0,11	0,11	0,10	0,09
	5460,4	0,20	0,13	0,13	0,12	0,12	0,13	0,16	0,15	0,12	0,14	0,13	0,11	0,11	0,10	0,10
	5499,1	0,23	0,17	0,14	0,17	0,17	0,19	0,21	0,19	0,17	0,18	0,16	0,13	0,14	0,13	0,13
	5512,0	0,14	0,12	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08
	5544,2	0,08	0,09	0,09	0,08	0,07	0,08	0,09	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04
	5558,3	0,15	0,16	0,13	0,15	0,15	0,16	0,17	0,15	0,13	0,13	0,12	0,10	0,11	0,10	0,09
Unidade I	**5620,0**	0,09	0,14	0,11	0,12	0,11	0,12	0,12	0,11	0,09	0,09	0,08	0,06	0,06	0,06	0,05
	5629,3	0,06	0,14	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
	5634,9	0,07	0,12	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,09	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04
	5638,5	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
	5644,8	0,05	0,08	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03

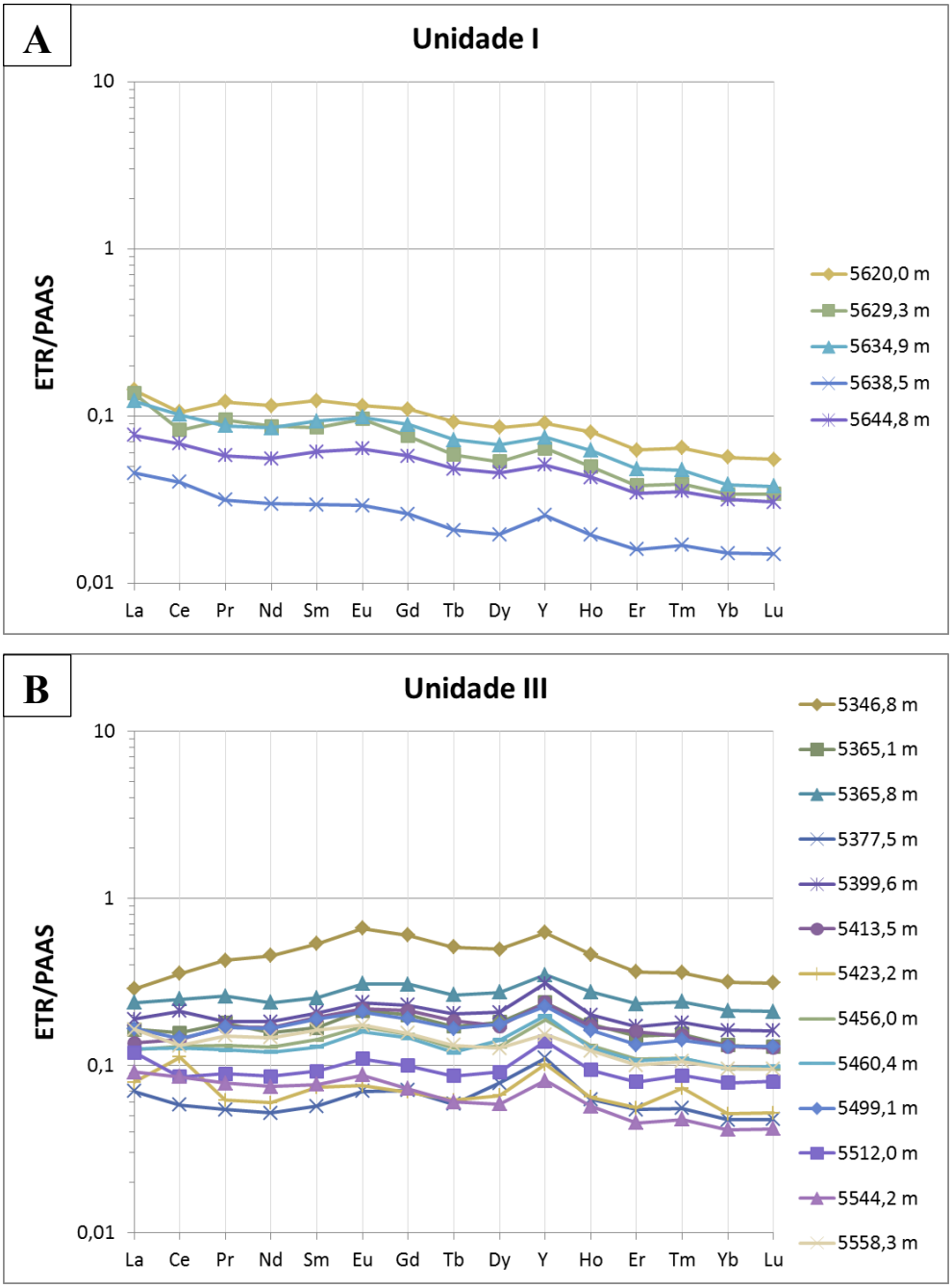


Figura 65: Diagramas de distribuição ETR/PAAS para as amostras laterais de calcários do poço CD-1 analisadas, referentes às unidades I e III (A e B, respectivamente).

Tabela 9: Anomalias de La, Ce, Pr, Eu, razões Y/Ho e somatória dos ETR calculados para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1.

	Prof. (m)	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Y/Ho	ΣETR
Unidade III	**5346,8**	0,8	0,9	1,1	1,2	37	86,7
	5365,1	0,7	0,8	1,1	1,1	37	36,2
	5365,8	0,8	0,9	1,1	1,1	35	54,8
	5377,5	1,2	1,0	1,0	1,1	48	14,0
	5399,6	1,0	1,2	0,9	1,1	42	44,9
	5413,5	0,8	0,8	1,1	1,1	38	34,5
	5423,2	1,2	1,7	0,7	1,1	43	18,8
	5456,0	0,9	1,0	1,0	1,2	39	28,8
	5460,4	1,0	1,0	1,0	1,2	42	28,4
	5499,1	1,0	0,9	1,1	1,1	38	35,2
	5512,0	1,3	0,9	1,0	1,1	41	21,0
	5544,2	1,1	1,0	1,0	1,2	39	17,2
	5558,3	1,0	0,9	1,1	1,1	34	30,3
Unidade I	**5620,0**	1,1	0,8	1,1	1,0	31	23,5
	5629,3	1,2	0,8	1,1	1,2	35	18,8
	5634,9	1,3	1,1	0,9	1,1	33	20,2
	5638,5	1,3	1,2	0,9	1,1	36	7,5
	5644,8	1,2	1,1	0,9	1,1	32	13,3

5.3.4. Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise Rock-Eval

Compondo a parte de geoquímica orgânica, além das análises isotópicas de C na matéria orgânica, estão as análises de COT e pirólise *Rock Eval* (Tabela 10). Os valores de COT variam de 0,04 a 2,49%, com médias de 0,5% para Unidade I e 1,1% para Unidade III. Os valores de Resíduo Insolúvel (RI) variam de 1,99 a 37,45%, com média de 14,32%. O conteúdo de S presente nas amostras varia de 0,04 a 2,37%, com médias de 0,3 e 0,4% para as unidades I e III, respectivamente.

Considerando rochas carbonáticas, os teores de COT são altos ao longo da seção, indicando condições deposicionais favoráveis à preservação de matéria orgânica. Quando considerado o limite inferior de 0,7% para rochas carbonáticas potenciais geradoras, a maior parte das amostras analisadas da seção encontram-se acima deste limiar (Figura 60). O topo da Unidade III (subunidade III-b – amostras 5365,8; 5365,1 e 5346,8 m) apresenta uma queda nos valores de COT, corroborando a interpretação de condições mais oxigenadas neste intervalo, não favoráveis à preservação de matéria orgânica.

Os dados da pirólise *Rock Eval* apresentam valores que variam de 0,11 a 4,80 mgHC/gRocha para S1, 0,34 a 5,78 mgHC/gRocha para S2 e 0,29 a 0,79 $mgCO_2$/gRocha para S3, com médias respectivas de 1,30 mgHC/gRocha, 2,75 mgHC/gRocha e 0,43 $mgCO_2$/gRocha. As medidas de T_{max} variam de 416 a 444°C, com média de 433°C, com valores próximos ao início da janela de geração. Os índices de hidrogênio (IH) variam de 22 a 501 mgHC/gCOT, com média de 239 mgHC/gCOT, enquanto os índices de IO apresentam valores de 16 a 76 mgCO2/gCOT, com média de 42 mgCO2/gCOT (Tabela 10).

O diagrama de correlação S2 x COT (LANGFORD; BLANC-VALLERON, 1990) permite associar os dados ao tipo de querogênio, como mostra a Figura 66. É possível visualizar ampla distribuição dos pontos, posicionadas nos campos dos tipos II e III, característica de depósitos orgânicos marinhos (TYSON, 1995). Os altos valores de IH, em geral maiores que 150 mgHC/gCOT, com alguns ainda maiores que 300 mgHC/gCOT, associam-se a querogênio rico em lipídios potencial gerador de óleo (TYSON, 1995; COOPER, 1990). Estes dados chamam atenção para um possível potencial gerador da seção estudada, especialmente a Unidade III, com maior número de dados disponíveis.

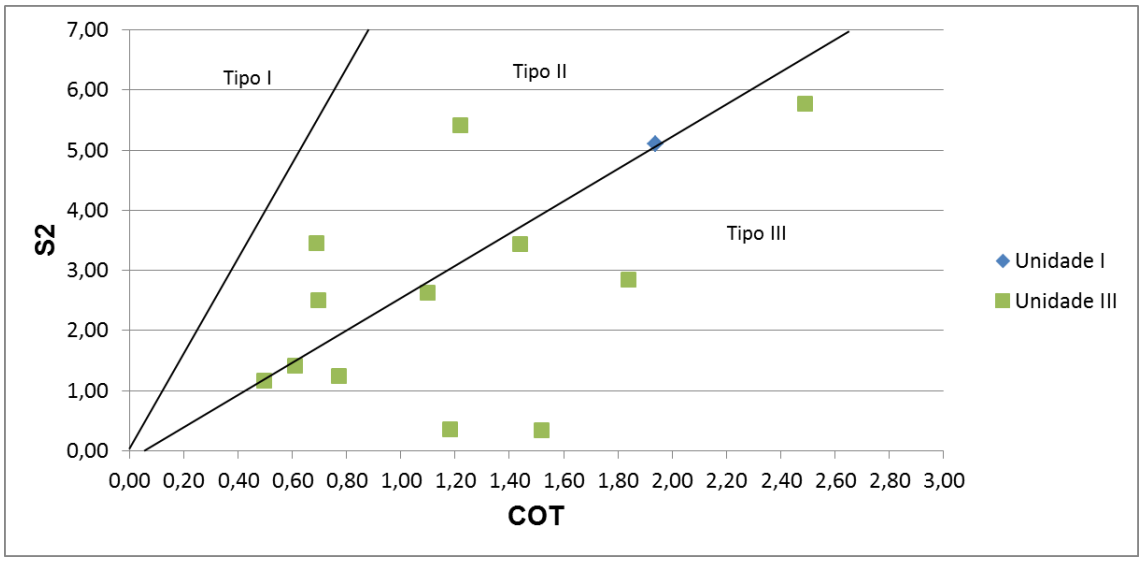


Figura 66: Diagrama S2 x COT, para as amostras da seção estudada com os campos delimitados para querogênio dos tipos I, II e III (LANGFORD; BLANC-VALLERON, 1990).

Tabela 10: Resultados das análises de COT, S e pirólise, com os parâmetros IH e IO calculados para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1.

	Profundidade (m)	COT (%)	S (%)	Resíduo Insolúvel	S1 (mgHC/g rocha)	S2 (mgHC/g rocha)	S3 (mgCO2/g rocha)	T_{max} (°C)	IH (mgHC/g COT)	IO (mgCO2/g COT)
Unidade III	5346,80	0,17	0,33	23,41						
	5365,10	0,50	0,19	17,81	0,29	1,16	0,38	429,00	233	76
	5365,80	0,77	0,24	20,56	0,31	1,24	0,34	428,00	160	44
	5377,50	1,44	0,11	10,04	3,45	3,44	0,46	416,00	239	32
	5399,60	0,61	0,29	13,20	0,53	1,42	0,43	437,00	233	70
	5413,50	0,69	0,29	14,74	1,31	3,46	0,45	432,00	501	65
	5423,20	1,84	0,11	12,75	1,43	2,84	0,29	437,00	154	16
	5456,00	2,49	0,14	18,40	1,78	5,78	0,42	440,00	232	17
	5460,40	1,10	2,37	14,98	1,08	2,62	0,46	436,00	238	42
	5499,10	0,70	0,26	13,10	0,75	2,51	0,32	436,00	361	46
	5512,00	1,22	0,16	6,02	4,80	5,41	0,47	421,00	443	39
	5544,20	1,52	0,14	16,00	0,11	0,34	0,50	444,00	22	33
	5558,30	1,18	0,17	19,05	0,13	0,36	0,34	441,00	31	29
Unidade I	5620,00	0,09	0,33	9,56						
	5629,30	0,21	0,09	4,37						
	5634,90	1,94	0,91	37,45	0,87	5,11	0,79	437,00	263	41
	5638,50	0,04	0,04	1,99						
	5644,80	0,28	0,06	4,38						

5.3.5. Razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$

As razões de estrôncio obtidas a partir das amostras laterais (Tabela 11) variam de 0,7074 a 0,7077, com média de 0,7075, um pouco mais radiogênicas em relação aos valores propostos para o Aptiano-Albiano no mundo. Para interpretação das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e posterior correlação com seções globais, é necessário uma atenção maior e discussões sobre os fatores responsáveis por tais razões mais elevadas. As razões Rb/Sr das rochas carbonáticas são altas, maiores do que o recomendado para análises da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, e podem ser responsáveis pela razões mais radiogênicas, a partir do decaimento de ^{87}Rb para ^{87}Sr, incorporado aos carbonatos durante a diagênese. Ainda segundo Azevedo (2001), a paleogeografia do Atlântico Sul Central durante este período, como um engolfamento do Tétis, pode ser responsável por suas razões Rb/Sr e $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais altas em relação aos oceanos contemporâneos devido a maior proporção de volume de crosta continental que o cercava.

Tabela 11: Razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ analisadas nas amostras laterais das unidades I e III, seção CD-1.

Prof. (m)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	erro (2σ)	Rb/Sr (FRX)	Rb/Sr (ICP-MS)
5346,8	0,7076	0,000046	0,079	0,025
5365,1	0,7077	0,000069	0,060	0,017
5377,5	0,7076	0,000048	0,043	0,007
5399,6	0,7076	0,000060		0,014
5413,5	0,7077	0,000058	0,102	0,022
5460,4	0,7075	0,000049		0,008
5499,1	0,7075	0,000057	0,043	0,009
5512,0	0,7075	0,000045	0,038	0,005
5544,2	0,7074	0,000043		0,007
5558,3	0,7076	0,000066	0,085	0,028
5629,3	0,7074	0,000065	0,040	0,008
5638,5	0,7076	0,000060	0,042	0,002

CAPÍTULO 6 - DISCUSSÕES

6.1. Avaliação das alterações diagenéticas e assinaturas geoquímicas

6.1.1. Geoquímica isotópica

Para a utilização dos parâmetros $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ e $^{87}Sr/^{86}Sr$ na quimioestratigrafia e consequentes interpretações paleoambientais e correlações estratigráficas se faz necessária a avaliação de possíveis perturbações digenéticas no sinal isotópico. Este procedimento é feito por meio de diagramas de correlação entre os parâmetros investigados e concentrações de elementos químicos específicos, como Fe, Mn, Rb e Sr, além das razões elementares Sr/Ca, Mg/Ca e Rb/Sr. Adicionalmente, a avaliação destes parâmetros fornece informações para melhor associação dos processos diagenéticos aos seus respectivos ambientes (meteórico, marinho ou por soterramento).

Os processos diagenéticos que possuem o maior potencial de alteração da assinatura isotópica primária de carbonatos marinhos são aqueles ligados à diagênese meteórica, por se tratar de fluidos com composições isotópicas bastante distintas do ambiente marinho. A tendência esperada para a influência deste tipo de processo é o enriquecimento dos isótopos leves (^{12}C e ^{16}O), promovendo a diminuição dos valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ nos carbonatos. Dessa forma, uma avaliação prática e muito difundida entre diversos estudos geoquímicos isotópicos é a correlação entre os parâmetros $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$, sendo esperada uma correlação positiva entre eles quando há influência de fluidos continentais (HUDSON, 1977; VEIZER *et al*, 1999).

Para as amostras de calha analisadas, o diagrama da Figura 67 apresenta correlação fraca ($R^2 = 0,15$) entre os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ das unidades descritas. A Figura 68 apresenta os diagramas $\delta^{18}O$ *vs* $\delta^{13}C$ para cada unidade analisada, com seus respectivos coeficientes de correlação e retas de regressão linear indicados. As unidades III, IV e VI mostram correlação fraca entre estas variáveis ($R^2 < 0,20$), enquanto as unidades I e V apresentam correlação moderada (R^2 iguais a 0,53 e 0,47, respectivamente). Entretanto, para a Unidade I esta correlação é negativa, ou seja, quanto mais leves os valores de $\delta^{18}O$, mais pesados os valores de $\delta^{13}C$, o que não é o esperado para influência de fluidos meteóricos. Sendo assim, para a Unidade I é interpretado que apenas o oxigênio teve sua composição isotópica alterada, o que pode ser atribuído à ação de fluidos mesodiagenéticos mais quentes, dado o controle termodinâmico sobre o fracionamento isotópico deste elemento. Adicionalmente, o parâmetro

$\delta^{13}C$ é menos susceptível às alterações pós-deposicionais, devido aos fluidos serem empobrecidos em C quando comparados às rochas carbonáticas (HUDSON, 1977).

A correlação positiva moderada entre os dados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ para a Unidade V pode ser associada à presença marcante de cimentação calcítica nos arenitos (item 5.1). Os baixos valores de $\delta^{18}O$ estariam relacionados às temperaturas mais elevadas dos fluidos mesodiagenéticos a partir dos quais foram precipitados os cimentos, enquanto os valores mais leves de $\delta^{13}C$ podem refletir a percolação destes fluidos pelas rochas carbonáticas ricas em matéria orgânica presentes na seção, como constatado na Unidade III.

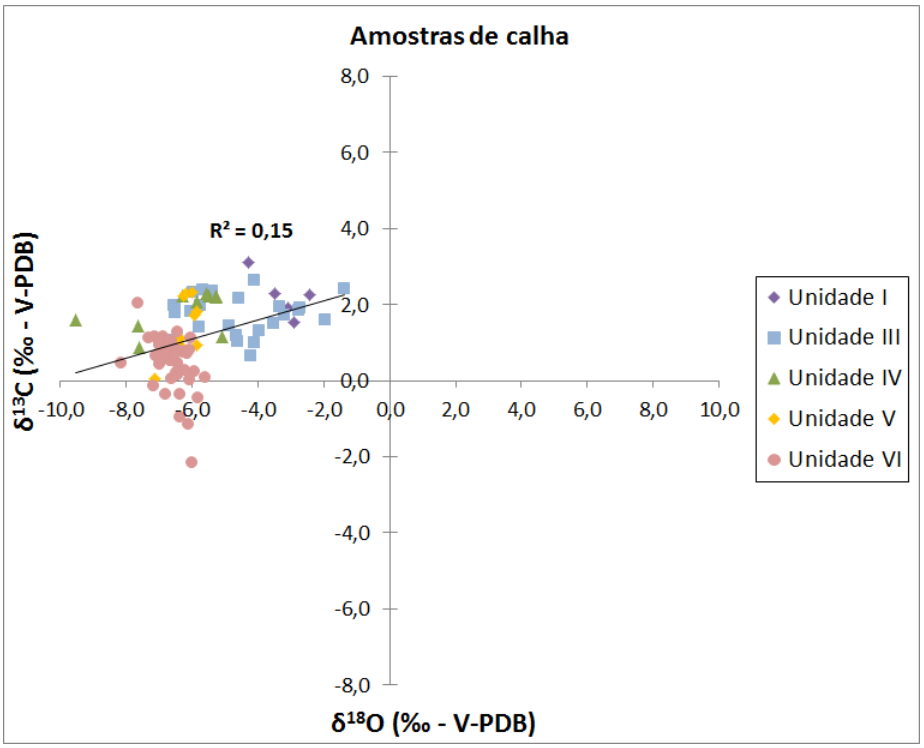


Figura 67: Diagrama de dispersão entre os parâmetros $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ analisados para as unidades I, III, IV, V e VI. O coeficiente de correlação R^2 mostra uma fraca correlação linear entre o conjunto de dados da seção.

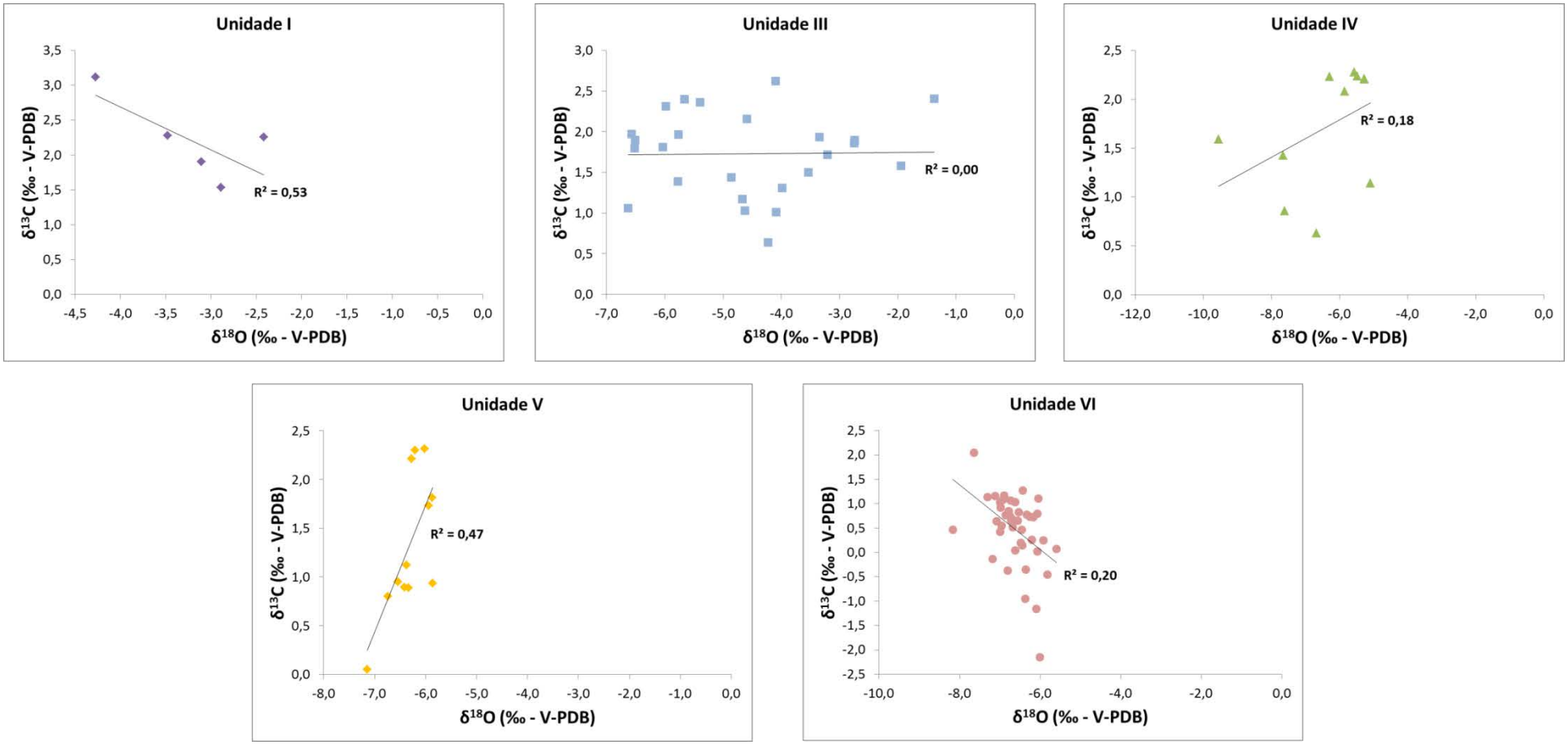


Figura 68: Diagramas de dispersão entre os parâmetros $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ das unidades I, III, IV, V e VI. As unidades III, IV e VI apresentam correlação fraca ou ausente ($0,00 < R^2 < 0,20$), enquanto as unidades I e V apresentam correlações moderadas (R^2 iguais a 0,53 e 0,47, respectivamente).

Nas unidades I e III, nas quais foi realizado o estudo geoquímico de detalhe a partir de amostras laterais, é possível avaliar as possíveis influências diagenéticas por meio de outros parâmetros geoquímicos. Além da diminuição dos valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ já comentados, os fluidos diagenéticos tendem a aumentar as concentrações de Mn e Fe dos carbonatos marinhos, além de promover a lixiviação do Sr e consequente diminuição da razão Sr/Ca (BANNER; HANSON, 1990; BRAND; VEIZER, 1980).

O diagrama $\delta^{13}C$ *vs* $\delta^{18}O$ das amostras laterais das unidades I e III (Figura 69) apresenta os comportamentos semelhantes aos mostrados pelos diagramas da Figura 68 para as amostras de calha destas unidades. A Unidade I apresenta forte correlação negativa entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ ($R^2 = 0,83$), o qual não é o comportamento esperado para alterações diagenéticas de origem meteórica. Os valores mais leves de $\delta^{18}O$ correspondem às duas amostras mais basais da unidade (profundidades 5644,8 e 5638,5 m), que se apresentam intensamente recristalizadas. Isto sustenta a interpretação de que a diminuição dos valores de $\delta^{18}O$ estão ligados às maiores temperaturas de fluidos diagenéticos, responsáveis por estes processos. Estas duas amostras apresentam os maiores valores de $\delta^{13}C$ entre as unidades I e III, o que, novamente, refuta a hipótese de que o processo de recristalização tenha origem meteórica. A Unidade III não apresenta correlação entre os parâmetros $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ ($R^2 = 0,03$), confirmando a maior preservação das rochas desta unidade frente aos processos diagenéticos, descritos no item 5.2.2.

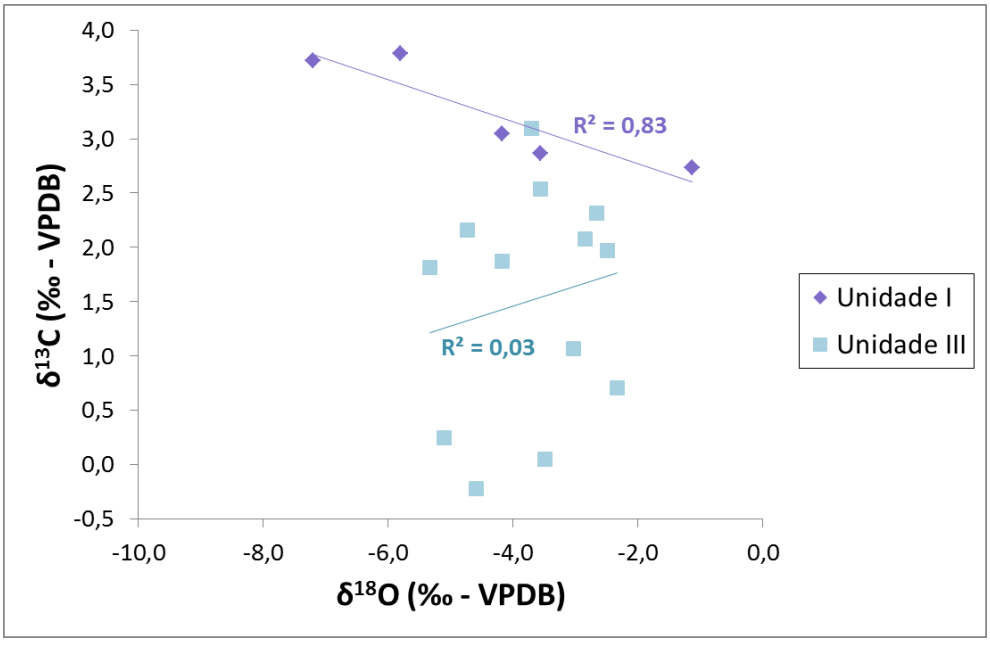


Figura 69: Diagrama $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ para as amostras laterais das unidades I e III. A Unidade I apresenta forte correlação negativa ($R^2 = 0,83$), enquanto a Unidade III não apresenta correlação entre os parâmetros confrontados ($R^2 = 0,03$).

Os diagramas da Figura 70 apresentam a dispersão dos dados de Fe *vs* Sr/Ca e Mn *vs* Sr/Ca, nos quais estão indicados pela seta azul as tendências esperadas para o aumento do grau de alteração diagenética das rochas. O diagrama Fe *vs* Sr/Ca (Figura 70A) mostra que para as duas unidades a dispersão dos resultados do conteúdo de Fe em relação à razão Sr/Ca não seguem a tendência diagenética, com variações significativas a ambos os parâmetros, não havendo correlação entre eles para as duas unidades em questão ($R^2 < 0,10$). Isto leva a interpretação de que os processos de recristalização não afetaram substancialmente o conteúdo de Fe nas amostras. Porém, processos de dolomitização e piritização podem ter relações mais claras com este elemento, com o primeiro deles mais discutido adiante.

Por sua vez, o diagrama Mn *vs* Sr/Ca (Figura 70B) mostra que a relação entre os dois parâmetros segue, grosso modo, a tendência esperada para alteração diagenética das rochas carbonáticas, com as menores razões Sr/Ca encontradas nas duas amostras intensamente recristalizadas da base da Unidade I (profundidades 5644,8 e 5638,5 m, circuladas em vermelho na Figura 70B). A Unidade I apresenta forte correlação negativa entre os teores de Mn e as razões Sr/Ca ($R^2 = 0,85$), representando perda de Sr acompanhada pela incorporação de Mn. Estas trocas são esperadas em ambientes de diagênese meteórica, diagênese marinha ou por soterramento, sob condições de fluidos redutores (KAH, 2000). A Unidade III apresenta correlação negativa moderada entre os teores de Mn e as razões Sr/Ca ($R^2 = 0,46$), evidenciando a maior preservação da composição geoquímica das rochas desta unidade frente aos processos diagenéticos. O conteúdo de Mn das amostras referentes às profundidades 5365,8 m, 5365,1 m e 5346,8 m, no topo da Unidade III (subunidade III-b), não são considerados nesta avaliação, devido às maiores concentrações deste elemento estarem relacionadas aos óxidos (Figura 63, item 5.3.2).

As concentrações de Mn e Fe dos carbonatos tendem a aumentar durante a digênese por dois motivos. Para o caso de diagênese meteórica, os fluidos atuantes são mais enriquecidos nestes elementos quando comparados à água do mar, enquanto para diagênese marinha ou por soterramento, fluidos redutores também apresentam conteúdos mais elevados de Mn e Fe (BANNER; HANSON, 1990; BRAND; VEIZER, 1980; KAH, 2000). Dada a diversidade e ambiguidade das possibilidades de ambientes diagenéticos sugeridos pela correlação Mn *vs* Sr/Ca, o parâmetro $\delta^{18}O$ pode ser utilizado para restringir estas possibilidades.

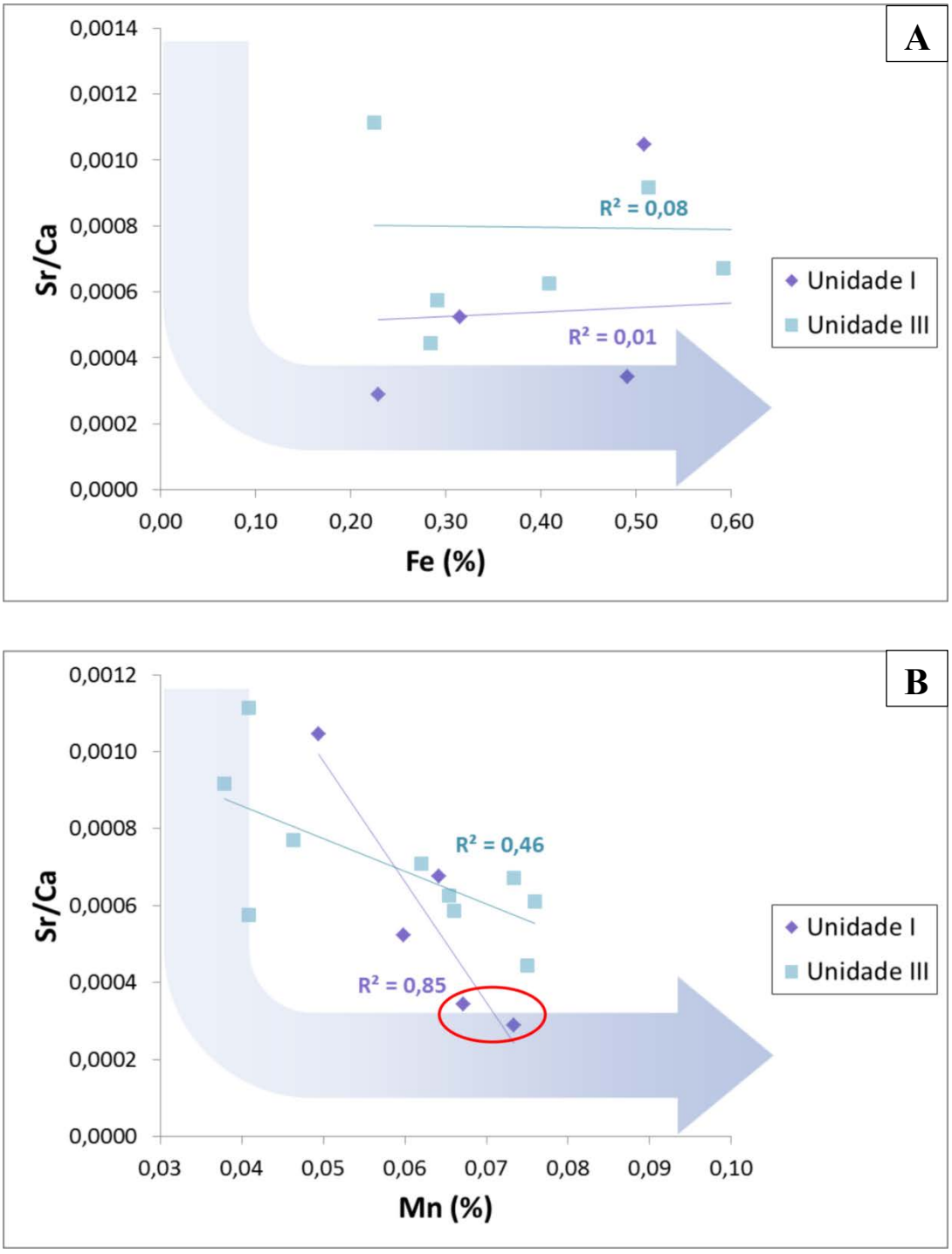


Figura 70: A) Diagrama Fe *vs* Sr/Ca, no qual não é observada uma correlação entre os parâmetros. B) Diagrama Mn *vs* Sr/Ca, apresentando correlação negativa forte entre os parâmetros para Unidade I (R^2 = 0,85) e moderada para Unidade III (R^2 = 0,46). Os dois pontos destacados em vermelho, com as razões Sr/Ca mais baixas, correspondem às amostras mais basais da Unidade I (profundidades 5644,8 e 5638,5 m), intensamente recristalizadas.

Kah (2000), ao avaliar as assinaturas isotópicas e elementares de dolomitos buscando inferências digenéticas, propõe duas tendências segundo a dispersão dos teores de Mn *vs* $\delta^{18}O$. Tais tendências estão marcadas pelas setas no diagrama da Figura 71, sendo a vermelha a esperada para alterações relacionadas a fluidos meteóricos e/ou mais quentes, e a azul referente à alteração por salmouras e/ou fluidos mais frios. A Unidade I apresenta forte correlação negativa ($R^2 = 0,98$) entre os parâmetros, com incorporação de Mn associada aos valores mais leves de $\delta^{18}O$. As amostras da Unidade III apresentam fraca correlação entre os teores de Mn e o parâmetro $\delta^{18}O$, seguindo a tendência de alterações causadas por salmouras e/ou fluidos mais frios, sob condições redutoras, dado o incremento de Mn nos carbonatos.

Mesmo a relação entre os teores de Mn e o parâmetro $\delta^{18}O$ observada na Unidade I sendo compatíveis com alteração de natureza meteórica, os valores de $\delta^{18}O$ não são tão leves quanto o esperado para tais circunstâncias, com a distribuição dos pontos estando mais próxima à tendência de alteração por salmouras. Dessa forma, pode-se interpretar que tais alterações, com valores de $\delta^{18}O$ mais leves para as duas amostras mais basais (profundidades 5644,8 e 5638,5 m, circuladas em vermelho na Figura 71), tiveram relação com fluidos de salmouras associados às temperaturas mais elevadas no meio diagenético. Como já discutido anteriormente, vale lembrar que a maior granulação dos cristais e maior pureza (teor de Ca) destas duas amostras mais basais apontam para sua maior susceptibilidade às alterações diagenéticas, tanto de naterezas texturais quanto geoquímicas.

Portanto, pode-se restringir a associação dos processos de recristalização aos ambientes de eodiagênese marinha que evoluiu progressivamente para mesodiagênese por soterramento, com atuação de fluidos redutores, responsáveis pela incorporação de Mn nos carbonatos, como interpretado no item 5.2.2. A alteração da composição isotópica de oxigênio é controlada pela temperatura dos fluidos de alteração e pela maior susceptibilidade das microfácies carbonáticas de maior granulometria e pureza (maior teor de Ca, menor conteúdo de argilominerais) frente aos processos de neomorfismo (itens 5.2.2 e 5.3.2).

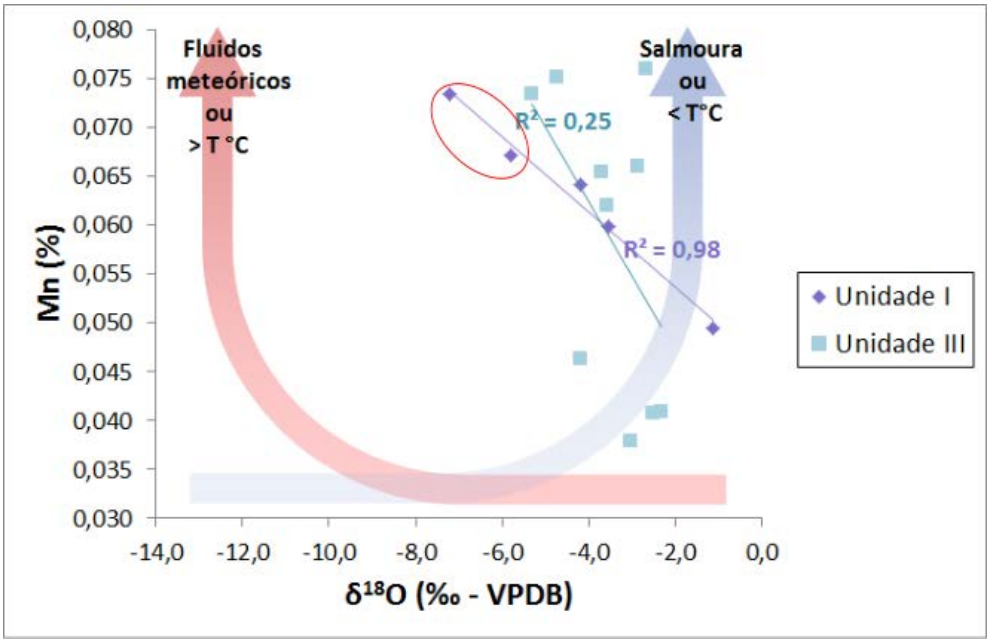


Figura 71: Diagrama $\delta^{18}O$ *vs* Mn com as tendências diagenéticas propostas por Kah (2000). A seta vermelha indica a tendência para diagênese meteórica e/ou atuação de fluidos de temperaturas mais elevadas, com incremento de Mn e diminuição dos valores de $\delta^{18}O$ (< -10‰). A seta azul indica a tendência da atuação de salmouras e/ou fluidos de temperaturas mais frias, sob condições redutoras, igualmente com incremento de Mn, porém com manutenção e/ou aumento dos valores de $\delta^{18}O$. Esta tendência pode ser encontrada em ambientes de eodiagênese marinha ou mesodiagênese por soterramento. Os dois pontos ciculados em vermelho, referentes à Unidade I, apresentam os valores mais leves de $\delta^{18}O$ (profundidades 5644,8 e 5638,5 m).

Para a avaliação da influência dos processos de neomorfismo (recristalização e dolomitização) sobre os isótopos de carbono, são apresentados diagramas de dispersão do parâmetro $\delta^{13}C$ em relação ao conteúdo de Mn e Fe e às razões Mg/Ca e Sr/Ca (Figura 72). A Unidade I apresenta correlação positiva entre $\delta^{13}C$ *vs* Mn e negativa entre $\delta^{13}C$ *vs* Sr/Ca (R^2 iguais a 0,74 e 0,71, respectivamente; Figura 72 A e D) e ausência de correlação entre $\delta^{13}C$ *vs* Fe e $\delta^{13}C$ *vs* Mg/Ca (R^2 iguais a 0,06 e 0,08, respectivamente; Figuras B e C). As correlações entre o parâmetro $\delta^{13}C$ com os teores de Mn e a razão Sr/Ca nesta unidade sugerem que a intensa recristalização das amostras mais basais, com os maiores teores de Mn e menores razões Sr/Ca (profundidades 5644,8 e 5638,5 m, circuladas em vermelho na Figura 72 A e D), teriam sido responsáveis pelo aumento dos valores de $\delta^{13}C$, discutidos a seguir.

Um processo que poderia levar ao incremento do parâmetro $\delta^{13}C$ nas amostras seria a recristalização em ambiente evaporítico. Com o aumento da salinidade, a solubilidade de CO_2 diminui na água do mar, havendo fracionamento de ^{12}C para a fase exsolvida, por cinética, deixando os valores de $\delta^{13}C$ mais pesados. Entretanto, estes valores mais altos presentes nas amostras das profundidades 5644,8 e 5638,5 m estão associados aos valores mais leves de

$\delta^{18}O$, inversamente ao esperado para um ambiente evaporítico (Figura 69 e Figura 71). Outro processo eodiagenético responsável pelo aumento dos valores $\delta^{13}C$ nos carbonatos é a metanogênese. Porém, além deste processo gerar valores de $\delta^{13}C$ nos carbonatos muito mais pesados do que os encontrados, não é possível a identificação de produtos indiretos em estudo petrográfico, como ocorre para sulfato-redução e a formação de pirita framboidal. Dessa forma, dada a incongruência das correlações encontradas entre os valores de $\delta^{13}C$, teores de Mn e razões Sr/Ca para as amostras da base da Unidade I, estes não serão descartados para as discussões paleoambientais e correlações. Justifica-se também pelo fato de que estes valores ainda se encontram no intervalo esperado para carbonatos marinhos aptianos-albianos (SALTZMAN; THOMAS, 2012).

Para a Unidade III é encontrado o mesmo comportamento entre o parâmetro $\delta^{13}C$ e os teores de Mn e razão Sr/Ca descritos para Unidade I. Porém, nesta unidade as correlações são fracas (R^2 iguais a 0,40 e 0,31; Figura 72 A e D, respectivamente). Igualmente como ocorre para a Unidade I, a Unidade III não apresenta correlação entre $\delta^{13}C$ e os teores de Fe e Mg/Ca (Figura 72 B e C, respectivamente). Interpreta-se que o processo de dolomitização incipiente encontrado nas rochas destas unidades, responsável pelo incremento de Fe e da razão Mg/Ca, não afetou sua composição isotópica de carbono.

Em ambas as possibilidades propostas para os ambientes diagenéticos das rochas carbonáticas estudadas, os isótopos de carbono apresentam, grosso modo, alto potencial de preservação. Na eodiagênese marinha, as composições isotópicas deste elemento corresponderiam aos fluidos intersticiais próximos à interface água-sedimento, em condições de equilíbrio isotópico com as águas de fundo do ambiente em questão. Isto não descarta a influência de processos eodiagenéticos sobre o sinal isotópico, como a oxidação aeróbica de matéria orgânica e sulfato-redução, a depender da condição oxirredutora do meio. Tais reações podem ocorrer ao longo da superfície de deposição e são concomitantes à sedimentação e, por este motivo, as possíveis influências destas sobre o sinal isotópico serão interpretadas como primárias, à medida que fornecem importantes informações sobre as condições de fundo marinhas.

À medida que o soterramento avança, a compactação física e química promove a perda de porosidade primaria e diminuição da interação de fluidos com a rocha, que percolam por microfraturas, como ilustrado no item 5.2.2., especialmente para calcários finos (pelágicos). Isto justifica a preferência às fácies carbonáticas profundas (finas) para estudos

quimioestratigráficos. Para a hipótese de mesodiagênese sob baixas razões água/rocha, o conteúdo de carbono do fluido, muito menor quando comparado aos calcários, não seriam suficientes para promover o reequilíbrio isotópico dos carbonatos neoformados (HUDSON, 1977, SCHOLLE; ARTHUR, 1980). Outro aspecto a ser considerado é o de que isótopos de carbono apresentam termodependência muito fraca, sendo desconsiderados os efeitos de soterramento (RENARD, 1986).

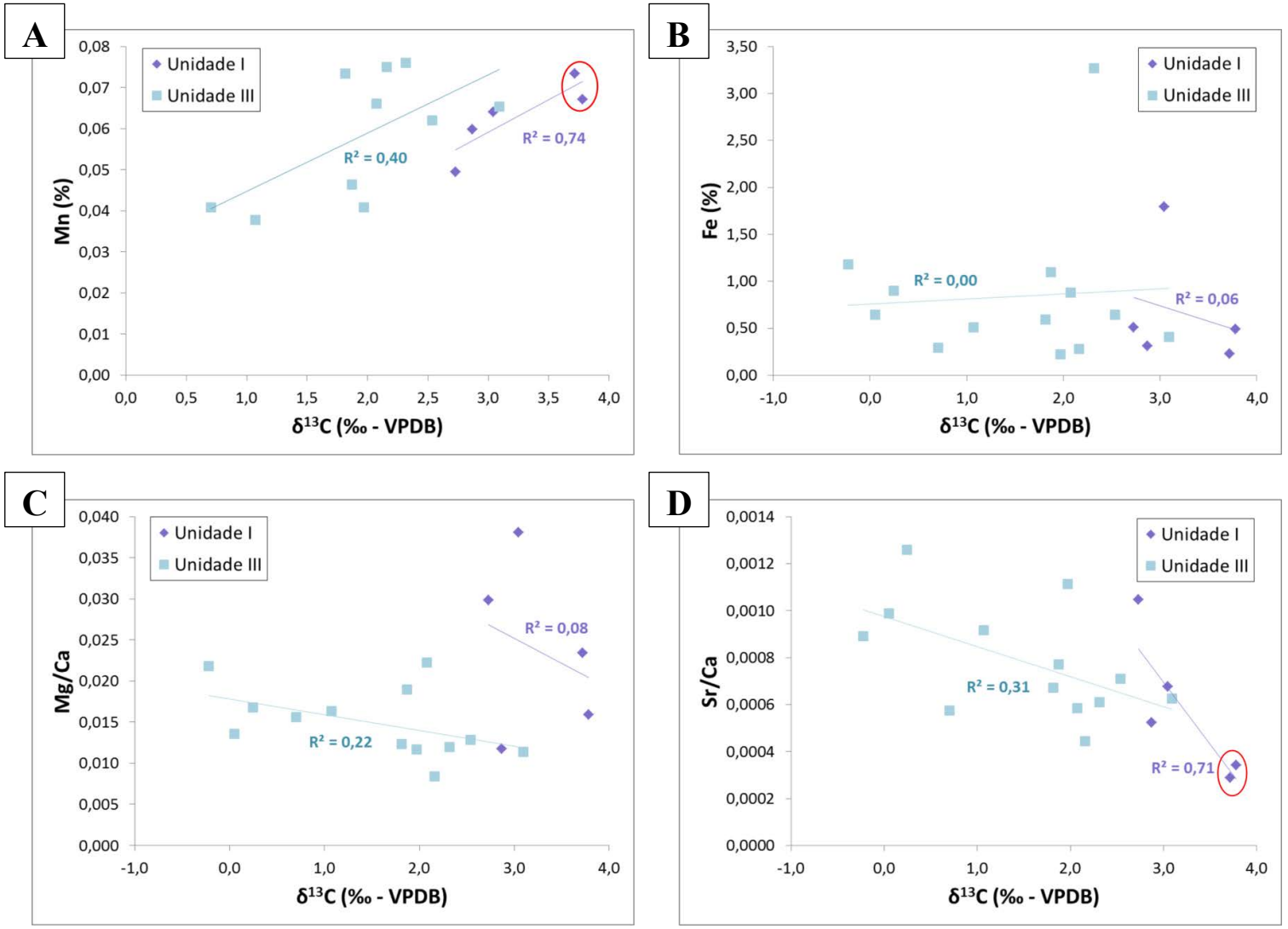


Figura 72: Diagramas de dispersão $\delta^{13}C$ *vs* Mn, $\delta^{13}C$ *vs* Fe, $\delta^{13}C$ *vs* Mg/Ca e $\delta^{13}C$ *vs* Sr/Ca. Unidade I apresenta forte correlação positiva entre $\delta^{13}C$ e Mn e negativa entre $\delta^{13}C$ e Sr/Ca, enquanto a Unidade III apresenta correlação moderada positiva entre $\delta^{13}C$ e Mn e negativa entre $\delta^{13}C$ e Sr/Ca (diagramas A e D). As duas unidades não apresentaram correlação entre o parâmetro $\delta^{13}C$ e os teores de Fe e razões Mg/Ca (diagramas B e C).

Os diagramas da Figura 73 mostram a dispersão entre os valores da razão Mg/Ca em relação aos conteúdos de Fe, Mn, Sr e razão Sr/Ca, para avaliação da alteração geoquímica causada pelo processo de dolomitização encontrado nas unidades I e III. Uma correlação moderada positiva foi encontrada entre parâmetros Mg/Ca e os teores de Fe para as duas unidades (R^2 iguais a 0,60 e 0,64; Figura 73 A). Para os demais diagramas (Figura 73 B, C e D) foram encontradas correlações fracas a ausentes ($0,00 < R^2 < 0,28$). Além de não ter alterado a composição isotópica de carbono ($\delta^{13}C$; Figura 72 B e C), isto implica que o processo de dolomitização foi responsável apenas pelo incremento de Fe nos carbonatos, não sendo responsável pela variação da razão Sr/Ca e dos teores de Mn e Sr.

Como mostrado no item 5.2.2, o processo de dolomitização é incipiente, representado por cristais de dolomita grossos subhedrais, dispersos na matriz (textura porfirotópica) ou preenchendo interior de bioclastos. Os mapas de EDS (Figura 45) comprovam a associação de Fe com esta fase mineral. Segundo Kah (2000), o processo de dolomitização no qual não há incremento de Mn significativo descarta a hipótese de origem meteórica e sugere baixas razões fluido/rocha ou atuação de águas marinhas óxicas no processo. Por sua vez, a hipótese do processo associado às baixas razões fluido/rocha é compatível com o cenário de soterramento, na qual há compactação, obliteração da porosidade primária e condições redutoras que permitam a incorporação de Fe nos cristais de dolomita.

Considerando as amostras mais basais da Unidade I, nas quais o processo de dolomitização é mais intenso, os valores mais leves de $\delta^{18}O$ não se aproximam dos esperados para condições eodiagenéticas evaporíticas (valores mais pesados) e estariam associados às temperaturas mais elevadas com o soterramento progressivo. Adicionalmente, para calcários ricos em matéria orgânica, o processo de dolomitização ainda pode estar associado a sulfato-redução termogênica, associada à formação de sulfetos (FLÜGEL, 2004), como observado na amostra 5423,2 m (Unidade III - Figura 56, item 5.2.2). Desta forma, a partir das discussões geoquímicas deste item, associadas a informações texturais provenientes do estudo petrográfico, é sustentada a interpretação de dolomitização mesodiagenética, em ambiente de soterramento profundo.

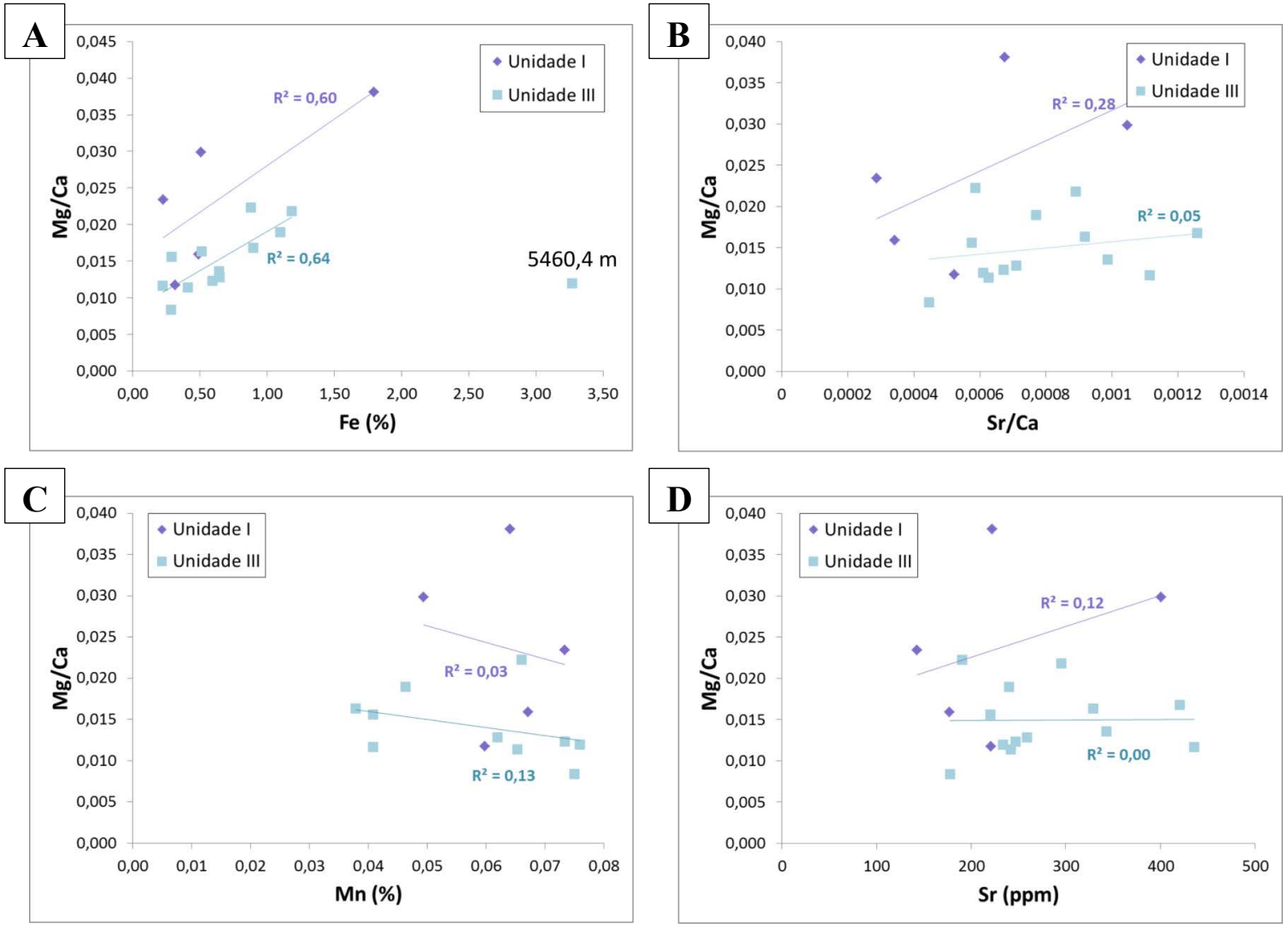


Figura 73: Diagramas de dispersão Mg/Ca *vs* Fe, Mg/Ca *vs* Sr/Ca, Mg/Ca *vs* Mn e Mg/Ca *vs* Sr. As unidades I e III apresentam correlação moderada positiva entre Mg/Ca e Fe (R^2 iguais a 0,60 e 0,64, respectivamente; Diagrama A), confirmando-se a associação de Fe com o processo de dolomitização, já indicadas pelas análises de EDS. Para os demais parâmetros, foram encontradas correlações fracas a ausentes para ambas as unidades ($0,00 < R^2 < 0,28$; Diagramas B, C e D), indicando que o processo de dolomitização não alterou os conteúdos de Mn e Sr ou a razão Sr/Ca.

Os processos responsáveis pelas alterações das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos calcários estão relacionados principalmente à contribuição de terrígenos, refletidas nas razões Rb/Sr destas rochas, e à diagênese, que podem levar à perda de Sr, já discutidos anteriormente (BANNER, 1995). Altos teores de Rb e consequentes altas razões Rb/Sr nos calcários podem alterar sua razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, a partir do decaimento do ^{87}Rb para ^{87}Sr, que por sua vez pode ser incorporado pelos carbonatos durante a diagênese. Dessa forma, calcário com razões Rb/Sr mais altas tendem a apresentar razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais radiogênicas. Adicionalmente, quanto menor o teor de Sr do carbonato, mais facilmente sua razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ será alterada por processos diagenéticos, a menores proporções fluido/rocha (BANNER; HANSON, 1990).

A fim de se estabelecer critérios qualitativos na escolha de amostras menos alteradas para as análises da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ em carbonatos, alguns autores propuseram limites baseados em certos parâmetros geoquímicos. Fölling e Frimmel (2002) adaptaram limites empíricos utilizados por trabalhos prévios para avaliação de alterações pós-deposicionais sobre as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ (e.g. KAUFMAN *et al*., 1993; JACOBSEN; KAUFMAN, 1999). Segundo estes autores, razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ menos alteradas são mais prováveis de ser encontradas em calcários com razões $Rb/Sr < 0{,}001$; $Mn/Sr < 0{,}5$; $Fe/Sr < 3$ e $Sr/Ca > 0{,}0001$. As amostras laterais utilizadas no presente estudo, segundo estes critérios, não são favoráveis à análise das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, por estarem de acordo apenas com um dos limites propostos ($Sr/Ca > 0{,}0001$). Para os demais parâmetros, as razões Rb/Sr, Mn/Sr e Fe/Sr estão acima do recomendado (Tabela 6).

Apesar das amostras utilizadas não seguirem tais limites, cada caso deve ser analisado particularmente (BANNER, 1995; 2004). Por se tratarem de limites empíricos, utilizados em estudos de rochas mais antigas, em sua maioria análises em rocha-total de carbonatos pré-cambrianos, há de ser considerado o maior potencial de preservação das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ para rochas do Cretáceo ao Recente. A longa meia-vida do ^{87}Rb ($48{,}8 \times 10^9$ anos; BANNER, 2004) resulta na menor influência do decaimento radioativo deste elemento sobre as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ quanto mais jovem forem as rochas estudadas. Para justificar os teores mais elevados de Mn e Fe, a presença de matéria orgânica preservada e ausência de anomalias e/ou anomalias positivas de Ce nos calcários estudados apontam para condições redutoras subóxicas/anóxicas no ambiente deposicional destas rochas, possibilitando solubilização destes elementos e sua incorporação aos carbonatos precipitados ou neoformados na eodiagênese marinha.

Teoricamente, os carbonatos não aceitam o íon Rb^{+} em sua estrutura cristalina, o que tornaria a influência de ^{87}Rb negligenciável. Entretanto, pequenas quantidades de silicatos podem afetar a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ e estes efeitos precisam ser checados (BANNER, 1995). Os diagramas Rb/Sr *vs* $^{87}Sr/^{86}Sr$ da Figura 74 apresentam correlações positivas moderadas entre as razões Rb/Sr medidas em rocha-total (FRX) e nas fases carbonáticas (ICP-MS) dos calcários das unidades I e III (Figura 74 A e B, respectivamente). Os dois digramas apresentam relações muito semelhantes, com coeficientes de correlação próximos (R^2 iguais a 0,53 e 0,48), apenas variando os valores das razões Rb/Sr.

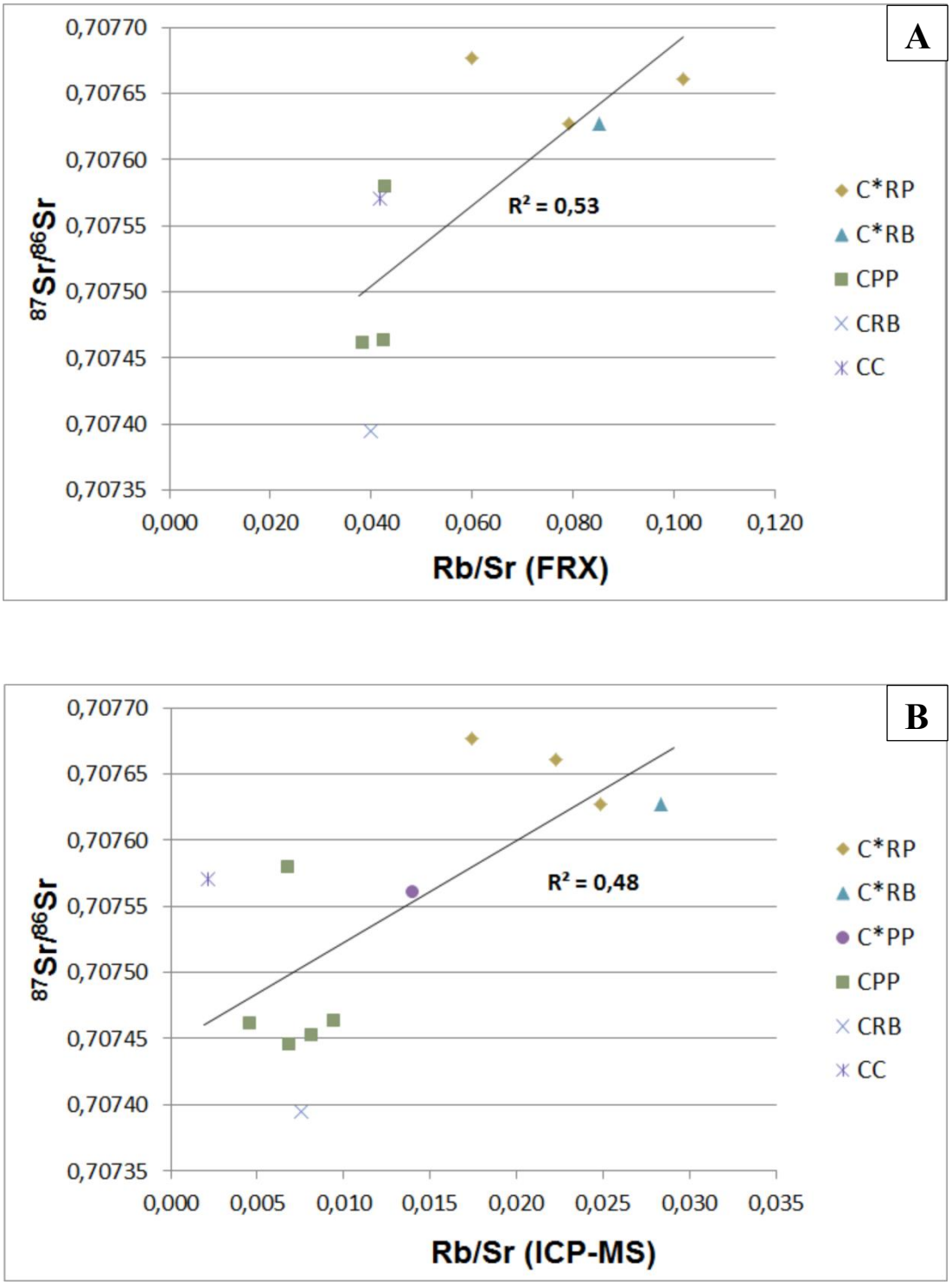


Figura 74: Diagramas Rb/Sr *vs* $^{87}Sr/^{86}Sr$ para as amostras analisadas das unidades I e III. O diagrama A utiliza as razões Rb/Sr provenientes das análises por FRX, em rocha-total, enquanto o diagrama B utiliza as razões Rb/Sr analisadas por ICP-MS, na fração carbonática.

Para os dados provenientes das análises por FRX (Figura 74A), as razões Rb/Sr são maiores, por se tratar de uma análise em rocha-total, com abertura total do sistema, incluindo constituintes siliciclásticos, mais ricos em Rb. Já os resultados das análises por ICP-MS (Figura 74B), com procedimentos de ataques ácidos visando apenas à abertura dos carbonatos, as razões Rb/Sr são menores, dadas as menores concentrações de Rb nestes minerais. Os diagramas ainda mostram que as amostras com as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais radiogênicas e maiores razões Rb/Sr correspondem às microfácies C*RP e C*CB, com maior porcentagem de detríticos, ilustrando a influência dos silicatos sobre as razões. Portanto, a correlação moderada positiva para ambos os diagramas apontam que as amostras analisadas podem ter sido afetadas pela incorporação de ^{87}Sr oriundo do decaimento do ^{87}Rb, presentes nos constituintes terrígenos silicáticos.

Dessa forma, pode ser aplicada uma correção às razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, na tentativa de estimar as razões iniciais, descontando-se a contribuição de ^{87}Sr proveniente do decaimento do ^{87}Rb. Esta correção se baseia na equação fundamental de decaimento radioativo (FAURE, 1986; BANNER, 2004), na qual a concentração do isótopo radiogênico atual ($^{87}Sr_{medido}$) segue:

$$^{87}Sr_{medido} = {}^{87}Sr_{inicial} + {}^{87}Rb(e^{\lambda T} - 1)$$

Na qual: $^{87}Sr_{inicial}$ é a concentração do isótopo radiogênico da rocha na época de deposição; ^{87}Rb é a concentração do isótopo radioativo atual da rocha; λ é a constante de decaimento do isótopo radioativo (igual a $1{,}42 \times 10^{-11}$ anos^{-1} para ^{87}Rb); e T é a idade estimada para as rochas da seção, considerada 113 Ma para os cálculos neste estudo, atual limite Aptiano-Albiano. Esta equação descreve uma reta na qual o $^{87}Sr_{medido}$ é proporcional ao ^{87}Rb presente, com curvatura dada por $e^{\lambda T} - 1$ e intercepto no eixo das ordenadas igual a $^{87}Sr_{inicial}$.

A esta equação pode ser adicionado o denominador ^{86}Sr, por ser um isótopo não-radiogênico com sua concentração constante no tempo, desconsiderada a abertura do sistemas por processos diagenéticos. Sendo assim, a razão $^{87}Sr/^{86}Sr_{\ inicial}$ pode ser dada por:

$$^{87}Sr/^{86}Sr_{\ inicial} = {}^{87}Sr/^{86}Sr_{\ medido} - {}^{87}Rb/^{86}Sr\ (e^{\lambda T} - 1)$$

Na qual $^{87}Sr/^{86}Sr_{medido}$ são os resultados originais apresentados por este trabalho. A razão istópica $^{87}Rb/^{86}Sr$ pode ser estimada com base na razão elementar Rb/Sr, segunda a equação:

$$^{87}Rb/^{86}Sr = Rb/Sr \times 0{,}28934$$

O valor 0,28934 é proveniente da razão entre as abundâncias naturais de ^{87}Rb e ^{86}Sr. A esta equação multiplica-se um fator de correção igual a $[1 + 0{,}098623(^{87}Sr/^{86}Sr_{\ medido} - 0{,}705)]$. As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais ($^{87}Sr/^{86}Sr_{inicial}$) são resultados das correções a partir das razões Rb/Sr obtidas para o método de FRX e ICP-MS, como mostra a Tabela 12. Por se tratar da análise de rocha-total, as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ corrigidas para as razões Rb/Sr por FRX apresentaram maior diferença em relação às razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ originais ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medido}$), quando comparadas às corrigidas para as razões Rb/Sr por ICP-MS na fração carbonática.

Para consideração das alterações das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos carbonatos pela contribuição de terrígenos, os valores das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais obtidos a partir da correção para as razões Rb/Sr em rocha-total (FRX) serão utilizados na tentativa de correlação com a curva global de $^{87}Sr/^{86}Sr$ do Cretáceo médio (BRALOWER *et al*., 1997). Porém, para isso também serão considerados o comportamento da curva dos resultados de $^{87}Sr/^{86}Sr$ originais e aqueles corrigidos pelas razões Rb/Sr na fração carbonática (ICP-MS).

Tabela 12: Dados utilizados para correção das razões $^{87}Sr/^{86}Sr_{medido}$ a partir do decaimento do ^{87}Rb, com as razões $^{87}Sr/^{86}Sr_{inicial}$ obtidas para tempo aproximado de 113 Ma.

Amostra (profundidade, m)	Rb/Sr	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Sr^{87}/Sr^{86}_{medido}	Rb^{87}/Sr^{86}	$Sr^{87}/Sr^{86}_{inicial}$ (p/ T = 113 Ma)
FRX (Rocha-Total)						
5346,8	0,080	27	339	0,7076	0,231	0,7073
5365,1	0,060	21	349	0,7077	0,174	0,7074
5377,5	0,043	10	230	0,7076	0,126	0,7074
5413,5	0,100	26	259	0,7077	0,291	0,7072
5499,1	0,044	15	343	0,7075	0,127	0,7073
5512,0	0,039	10	255	0,7075	0,114	0,7073
5558,3	0,085	20	234	0,7076	0,247	0,7072
5629,3	0,040	11	275	0,7074	0,116	0,7072
5638,5	0,041	8	196	0,7076	0,118	0,7074
ICP-MS (fração carbonática)						
5346,8	0,025	7,34	296	0,7076	0,072	0,7075
5365,1	0,017	5,96	343	0,7077	0,050	0,7076
5377,5	0,007	1,20	178	0,7076	0,020	0,7075
5399,6	0,014	3,45	247	0,7076	0,040	0,7075
5413,5	0,022	5,33	240	0,7077	0,064	0,7076
5460,4	0,008	1,91	233	0,7075	0,024	0,7074
5499,1	0,009	3,10	329	0,7075	0,027	0,7074
5512,0	0,005	1,01	220	0,7075	0,013	0,7074
5544,2	0,007	1,67	242	0,7074	0,020	0,7074
5558,3	0,028	5,39	190	0,7076	0,082	0,7075
5629,3	0,008	1,67	221	0,7074	0,022	0,7074
5638,5	0,002	0,31	143	0,7076	0,006	0,7076

Quanto aos efeitos da perda de Sr sobre as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos carbonatos, Banner (1995) discute essa relação com base em dois modelos propostos para os mecanismos de troca entre fluidos de poros e carbonatos marinhos ao longo da diagênese. O primeiro é o modelo de recristalização em rocha-total (MORROW; MAYERS, 1978), no qual íons Sr^{2+} presentes nos fluidos são advectivamente trocados com os íons presentes nos carbonatos durante reações de recristalização sob altos volumes de fluido. O segundo é o modelo de filme delgado em microambiente (microporo), no qual o Sr dissolvido é trocado por difusão

superficialmente aos grãos de carbonato, principalmente onde há recristalização com preservação da textura fina dos calcários, caso da maior parte de amostras laterais investigadas.

Os dois modelos apresentam tendências distintas, como mostra a Figura 75. O modelo de recristalização em rocha-total promove a perda de Sr acompanhada do incremento das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ devido à troca de íons entre a solução e o carbonato. Por sua vez, o modelo de filme delgado também apresenta perda de Sr, porém as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ se mantêm, já que a nova concentração de Sr é residual rem relação à concentração inicial dos constituintes carbonáticos. O diagrama Sr *vs* $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Figura 75) mostra que as amostras analisadas nas unidades I e III se dispersam ao longo da tendência esperada para o modelo de filme delgado, no qual as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ não seriam significativamente alteradas pela perda de Sr ao longo de processos de recrisalização. Entretanto, como discutido anteriormente, as amostras intensamente recristalizadas da base da Unidade I são as que apresentaram maior perda de Sr relacionada e, portanto, a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ referente à profundidade 5638,5 m deve ser considerada com cautela.

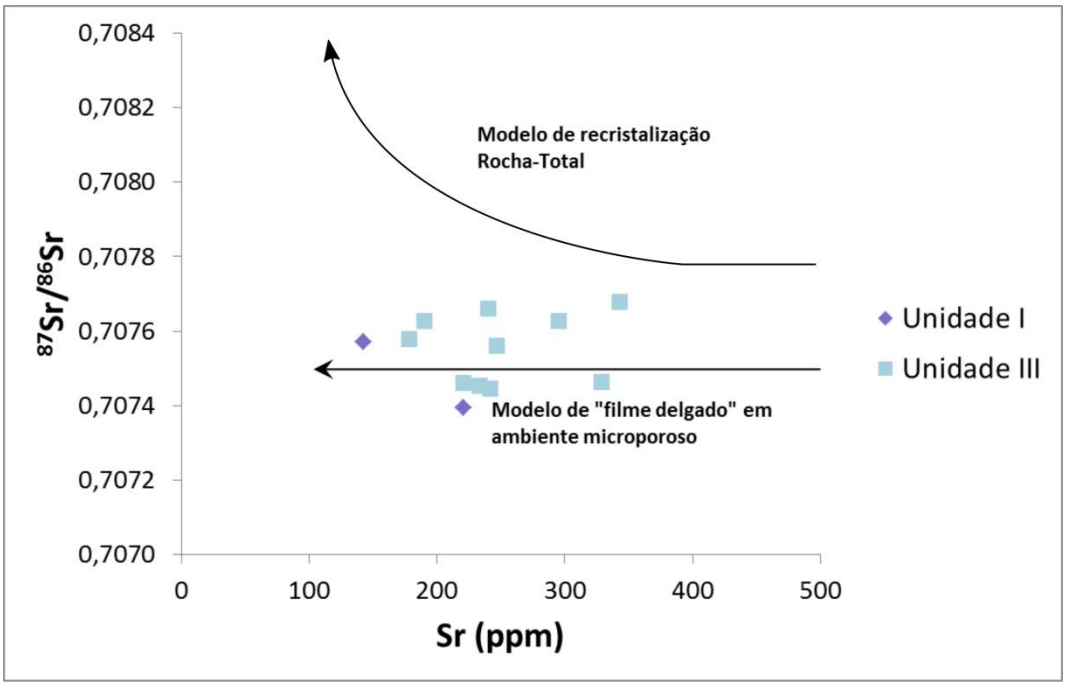


Figura 75: Diagrama Sr *vs* Sr/Sr com as tendências esperadas para os modelos de recristalização rocha-total e de filme delgado em ambiente microporoso.

6.1.2. Elementos Terras Raras

Apesar dos ETR não serem facilmente mobilizados durante a diagênese (BANNER; HANSON, 1990; WEBB *et al*., 2009), a avaliação de possíveis alterações pós-deposicionais sobre estes elementos é necessária para sua utilização em estudos paleoambientais. A principal causa dos desvios na distribuição original dos ETR em carbonatos é a influência de minerais detríticos siliciclásticos, com quantidades de ETR muito superiores às dos carbonatos.

A transferência de ETR dos minerais silicáticos para os carbonatos pode ocorrer de duas maneiras. A primeira seria durante a diagênese, na qual estes elementos podem ser lixiviados dos minerais detríticos e transferidos para fases carbonáticas secundárias. A segunda possibilidade de contaminação está relacionada aos procedimentos analíticos, na etapa de ataque ácido. Caso o ácido utilizado na dissolução dos carbonatos ataque os constituintes detríticos silicáticos e óxidos, haverá contaminação do lixiviado carbonático analisado (FRIMMEL, 2009; LING *et al*., 2013; ZHAO *et al*., 2009).

Para avaliar a possibilidade de contaminação durante os procedimentos analíticos é apresentado o diagrama Zr *vs* Al (Figura 76). Os dois elementos são representativos de constituintes silicáticos, porém o Zr foi medido por ICP-MS na fração carbonática, assim como os ETR, enquanto o Al foi medido por FRX em rocha-total. Interpreta-se que, caso o ataque ácido realizado durante as análises por ICP-MS tivesse atacado os constituintes silicáticos dos calcários, era de se esperar uma correlação positiva entre o Zr e o Al, o que não é observado pelo digrama da Figura 76 ($R^2 = 0,15$).

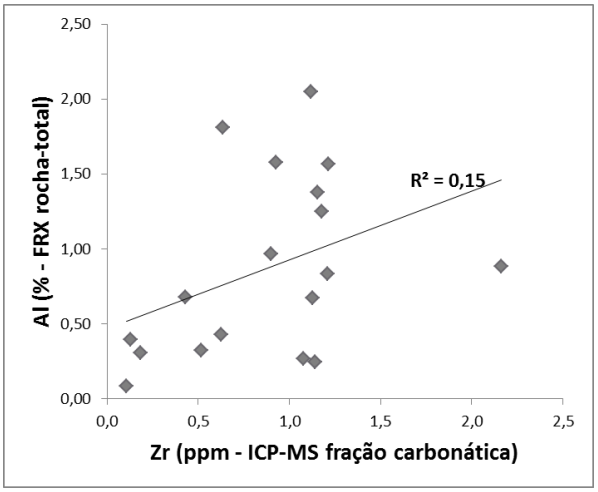


Figura 76: Diagrama Zr *vs* Al para as amostras laterais das unidades I e III da seção CD-1. Os teores de Zr foram medidos por ICP-MS, por dissolução da fração carbonática, enquanto que os teores de Al foram medidos por FRX, em sistema rocha-total.

Para monitorar a possível influência de constituintes detríticos silicáticos sobre o conteúdo de ETR dos carbonatos, alguns autores sugerem a utilização de elementos traços, como Sc, Th e Zr, representantes dos constituintes detríticos siliciclásticos (e.g. FRIMMEL, 2009). Para o caso de contaminação do conteúdo de ETR dos carbonatos por detríticos silicáticos são esperadas correlações positivas entre a somatória destes elementos (ΣETR) e os elementos Sc, Th e Zr. A Figura 77 apresenta os diagramas de correlação, nos quais a Unidade I apresenta ΣETR com forte correlação positiva em relação ao Sc ($R^2 = 0,79$; Figura 77 A), e moderada entre Th e Zr (R^2 iguais a 0,68 e 0,52; Figura 77 B e C, respectivamente). Já a Unidade III apresenta ΣETR com correlação moderada entre o Sc e Th (R^2 iguais a 0,51 e 0,38; Figura 77 A e B, respectivamente) e ausente em relação ao Zr ($R^2 = 0,01$; Figura 77 C).

O fato dos maiores coeficientes de correlação dos diagramas da Figura 77 corresponderem à Unidade I, na qual foram descritos processos diagenéticos mais intensos, sugere que o conteúdo de ETR dessas rochas pode ter sido afetado pela influência de detríticos silicáticos durante a diagênese. Entretanto, ressalta-se que os fluidos diagenéticos são, em geral, empobrecidos em ETR e a alteração diagenética dos padrões de ETR requer altas razões fluido/rocha. Considerando o Zr como elemento traço principal associado aos constituintes detríticos, as concentrações deste elemento nas frações carbonáticas analisadas são baixas (< 2,5 ppm; Tabela 5), dentro do limite proposto por Frimmel (2009) para amostras mais bem preservadas em relação a este tipo de contaminação. Isto se confirma pelos mais baixos coeficientes de correlação encontrados para o diagrama ΣETR *vs* Zr, para ambas as unidades (Figura 77 C).

As anomalias de Ce encontradas nos carbonatos também podem ser especificamente influenciadas por processos diagenéticos ou contaminações por diferentes fases minerais, como fosfatos (anomalias negativas) ou óxidos/hidróxidos de Fe e Mn (anomalias positivas). Pattan *et al*. (2005) sugerem cautela nas interpretações plaeoambientais das anomalias negativas de Ce, demonstrando que podem estar associadas à presença de fosfatos, empobrecidos neste elemento, o que resultaria na correlação negativa entre P e Ce/Ce*. O diagrama Ce/Ce* *vs* P (Figura 78 A) não apresenta correlação entre os parâmetros para ambas as unidades estudadas, podendo ser desconsiderada tal influência.

Por outro lado, a presença de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn pode resultar em anomalias positivas de Ce (DEBAAR *et al*., 1991; PATTAN *et al*., 2005), caso estes minerais

estejam presentes e haja contaminação da fração carbonática, tanto na diagênese quanto nos procedimentos analíticos. O diagrama Ce/Ce* *vs* Mn (Figura 78 B) mostra forte correlação positiva entre os parâmetros para Unidade I ($R^2 = 0,75$) e ausência de correlação para Unidade III ($R^2 = 0,13$). Para análise deste diagrama, ressalta-se que o teor de Mn foi medido em rocha-total, enquanto os teores de Ce, assim como os demais ETR, foram analisados na fração carbonática. Na Unidade I, as imagens de CL (Figura 15 B, Figura 43 e Figura 44 B) provenientes do estudo petrográfico (itens 5.2.1 e 5.2.2) apontaram para presença de Mn nos minerais carbonáticos, o que justifica a correlação positiva entre estes elementos. A presença de Mn e Ce nos carbonatos é possível em ambientes redutores, na forma de íons Mn^{2+} e Ce^{3+}, solúveis. Entretanto, tais condições redutoras podem estar relacionadas à diagênese em detrimento às condições primárias de deposição, como já discutido nos itens 5.2.2. e 6.1.1.

Na unidade III, os maiores teores de Mn estão associados a óxidos (Unidade III-b, Figura 63), sendo que as fases carbonáticas destas amostras apresentam anomalias negativas de Ce no carbonato (Figura 78 B), corroborando a interpretação de um ambiente óxico de deposição para esta subunidade. Esta constatação reforça que, ao menos para a Unidade III, não houve contaminação do conteúdo de ETR dos carbonatos por silicatos ou óxidos/hidróxidos durante os procedimentos analíticos. Outros parâmetros utilizados para verificação de alteração diagenética sobre o conteúdo de ETR nos carbonatos e consequentes anomalias encontradas são correlações positivas entre Ce/Ce* *vs* ΣETR e Ce/Ce* *vs* Eu/Eu* (SONG *et al*., 2014), o que não foi constatado pelos diagramas da Figura 78 (C e D).

As anomalias positivas de Eu encontradas nos calcários das Unidades I e III, com exceção da amostra 5620,0 m (Tabela 9), são incomuns na água do mar e quando encontradas em sedimentos autigênicos marinhos são associadas a quatro fatores: i) alterações diagenéticas (BRAND; VEIZER, 1980); ii) aumento do componente feldspático (MADHAVARAJU, 2010); iii) influência de fluidos hidrotermais próximos às dorsais meso-oceânicas (BAU; DULSKI, 1999; GERMAN *et al*., 1999); e iv) Interferências causadas por BaO em análises por ICP-MS, devido à massa molecular próxima ao peso atômico do Eu (DULSKI, 1994; FRIMMEL, 2009).

A possibilidade de alteração diagenética foi testada com o diagrama da Figura 78 D, na qual não foi visualizada correlação entre os parâmetros Ce/Ce* e Eu/Eu* para as unidades I e III (R^2 iguais a 0,05 e 0,16, respectivamente). Para a influência de constituintes feldspáticos sobre as anomalias positivas de Eu são esperadas correlações positivas entre

Eu/Eu* *vs* Th e Eu/Eu* *vs* Zr (SONG *et al*., 2014), o que não é observado nos diagramas da Figura 79 (A e B) para ambas as unidades analisadas ($0,02 < R^2 < 0,09$). O diagrama Eu/Eu* *vs* Ba (Figura 79 C) não apresenta correlação para os parâmetros confrontados em ambas as unidades (R^2 próximos a zero), refutando a hipótese de interferência por BaO na leitura de Eu durante as análises por ICP-MS. Além disso, o laboratório utilizado informou que a devida correção para BaO é aplicada, seguindo os procedimentos descritos por Navarro *et al*. (2008).

Descartando-se as possibilidades de influências causadas por alterações diagenéticas, constituintes feldspáticos ou interferências analíticas sobre as anomalias positivas de Eu, estas podem estar associadas à influência de fluidos hidrotermais redutores sin-deposicionais a eodiagenéticos (BAU; DULSKI, 1999; FRIMMEL, 2009; GERMAN *et al*., 1999). Nestas condições, o Eu^{3+} é reduzido para Eu^{2+} e transferido para fases carbonáticas secundárias (recristalizações), resultando nas anomalias positivas. Esta possibilidade será discutida no item 6.2.2.

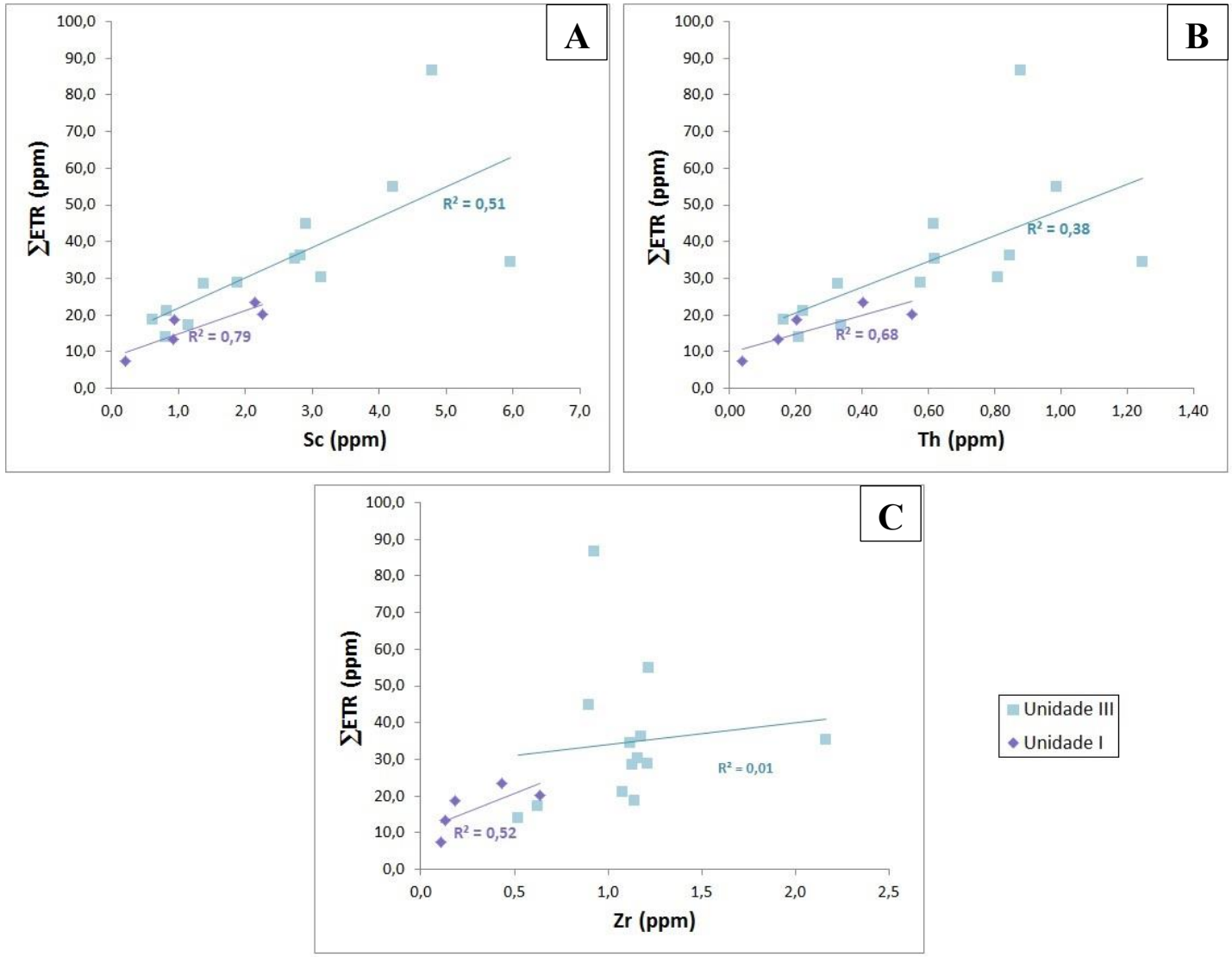


Figura 77: Diagramas Sc *vs* ΣETR, Th *vs* ΣETR e Zr *vs* ΣETR, para avaliação da contaminação do conteúdo de ETR dos carbonatos por elementos detríticos siliciclásticos nas unidades I e III.

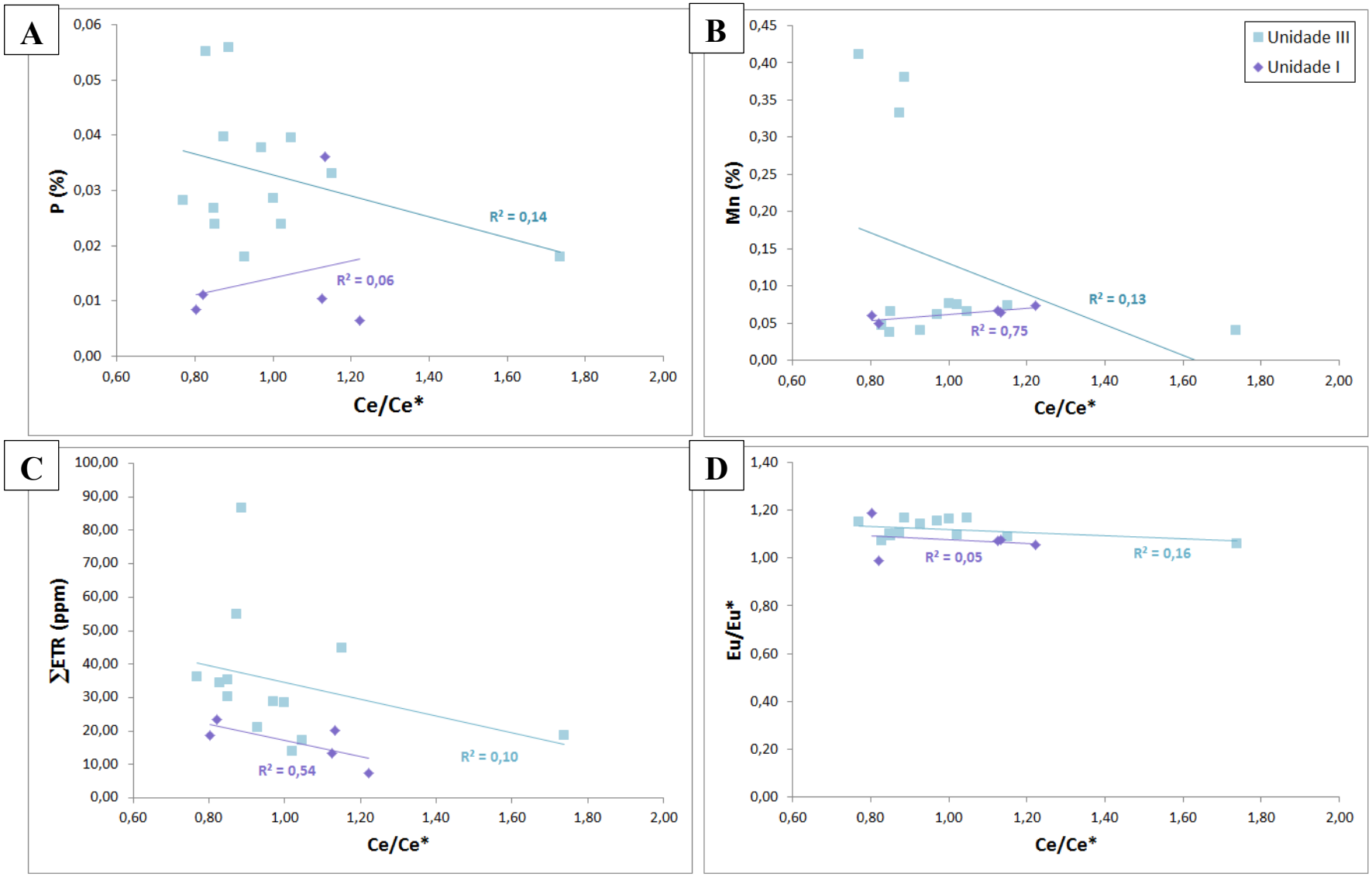


Figura 78: Diagramas Ce/Ce* *vs* P, Ce/Ce* *vs* Mn, Ce/Ce* *vs* ΣETR e Ce/Ce* *vs* Eu/Eu*, para avaliação das alterações nas anomalias de Ce medida nos carbonatos das Unidades I e III.

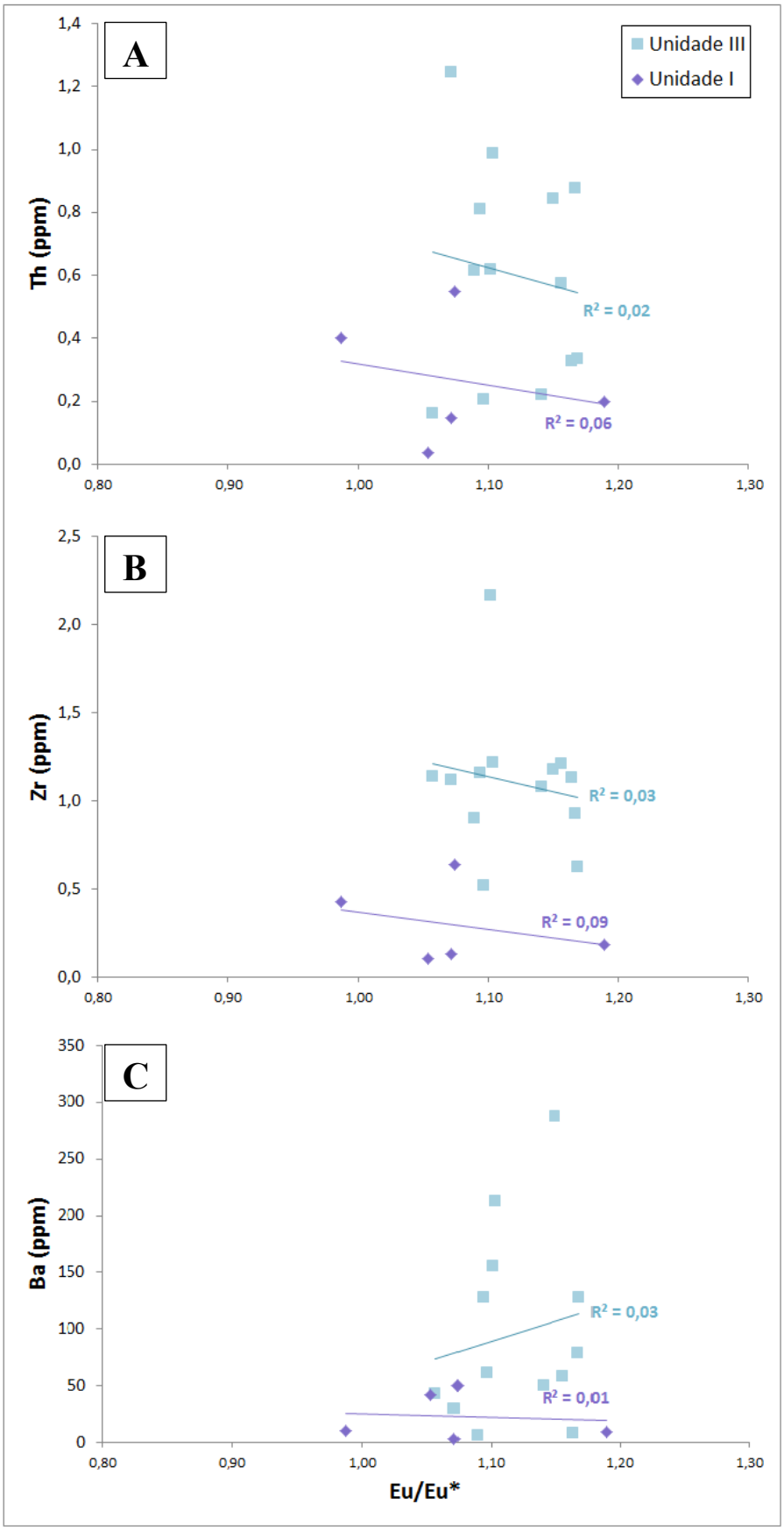


Figura 79: Diagramas Th *vs* Eu/Eu*, Zr *vs* Eu/Eu* e Ba *vs* Eu/Eu* para avaliação das alterações nas anomalias de Eu medida nos carbonatos das unidades I e III.

6.2. Integração do estudo microfaciológico e geoquímico das rochas carbonáticas: aspectos paleoambientais, paleoceanográficos e geotectônicos

6.2.1. Associações microfaciológicas e modelo paleoambiental

A partir dos dados petrográficos e geoquímicos, as microfácies estudadas referentes às unidades I e III podem ser dispostas em cinco associações microfaciológicas (AM - Figura 80). No modelo de rampa carbonática, como proposto para a deposição das rochas carbonáticas do Grupo Macaé, as microfácies da Unidade I corresponderiam a um ambiente protegido por uma barreira fisiográfica, aqui representado por um banco carbonático externo. Nenhuma das amostras analisadas foi associada diretamente a esta feição, sendo interpretado a partir de elementos como ooides e oncoides, em microfácies alóctones. Por sua vez, as microfácies encontradas na Unidade III representariam ambientes mais distais, no domínio nerítico médio a externo, abaixo do Nível de Base de Ondas (NBO).

AM-1 – Rampa protegida/Interbanco

Esta AM é representada pelas amostras referentes às profundidades 5644,8 m, 5629,3 m e 5620,0 m (Unidade I) e constitui-se por *wackestones* a miliolidos e ostracodes, formados em ambiente de baixa energia, protegido da ação de ondas devido à presença de uma barreira externa, interpretada como um banco oolítico/oncolítico. Na Figura 80 este banco aparece submerso, por se tratar de uma porção distal da plataforma, com os clássicos bancos oolíticos/oncolíticos localizados a oeste, indicados por "Macaé Águas Rasas", em porções proximais da bacia, conforme o modelo de Guardado *et al*.(1989). De qualquer forma, esta elevação fisiográfica na região externa da plataforma corresponderia a uma primeira frente de resistência e dissipação de energia das ondas vindas de mar aberto.

Estas microfácies (CCB) apresentam matriz micrítica com presença de organismos bentônicos, representados principalmente por miliolidos e ostracodes, com presença de fragmentos de equinodermos, cistos de algas verdes (*Glochaete alpina*) e outros foraminíferos bentônicos hialinos. A marcante presença de miliolidos e ostracodes articulados, somado ao baixo conteúdo de silte detrítico caracterizam esta AM como um ambiente de baixa energia, protegido da ação de ondas e influxo continental. A amostra 5644,8 m, intensamente recristalizada, apresenta miliolidos e ostracodes, evidenciados pelas análises de catodoluminescência óptica. O alto grau de recristalização da rocha, que guarda relação com sua pureza (alto teor de Ca), aponta para menor presença de argila, provavelmente depositada

em um período de menor influência de terrígenos na bacia. Anomalias negativas de Ce (Ce/Ce* iguais a 0,8; Tabela 9) indicam águas oxigenadas de deposição.

AM-2 – Flancos de banco com microfácies alóctones associadas

Este ambiente é representado pela amostra da profundidade 5634,9 m (C*CB - Unidade I), classificada como *packstone* peloidal/bioclástico, com lâminas de silte detrítico e argila associada. A microfácies *packstone* peloidal/bioclástico é relacionada a um ambiente com alguma agitação, com tração por fluxo subaquoso, porém energia mais baixa e profundidades maiores em relação ao banco carbonático, posicionada logo acima do NBO. Neste ambiente encontram-se poucos ooides, como grãos retrabalhados oriundos do banco carbonático e da AM-1 (miliolidos e ostracodes).

As microfácies alóctones associadas correspondem às laminas argilosas, com silte detrítico, que estariam relacionadas a fluxos terrígenos episódicos como expressões de drenagens ao longo das porções mais externas da bacia. Uma pequena porção desta amostra corresponde a microfácies *wackestone* oolítico/bioclástico com silte detrítico e também possui caráter alóctone e episódico, associada a fluxos gravitacionais, que remobilizam grãos vindos de ambientes de maior energia (e.g. ooides) até ambientes de menor energia, em porções mais distais. A amostra representante desta AM (5634,9 m) apresenta anomalia positiva de Ce (Ce/Ce* = 1,1; Tabela 9), indicando condições redutoras do meio, aqui interpretadas como decorrentes do rápido soterramento e condições eodiagenéticas subóxicas-anóxicas.

AM-3 – Rampa média

A AM-3 é representada pelas amostras referentes às profundidades 5558,3 e 5499,1 m (Unidade III - MF C*CB e CPP, respectivamente) e é caracterizada pela presença de bioturbações e ocorrência mais restrita de organismos bentônicos. Na amostra 5558,3 m é marcante a presença de foraminíferos bentônicos aglutinantes (superfamília Lituolacea), interpretados como remobilizados de porções mais proximais, devido à associação destes organismos a ambentes mais protegidos. Na amostra 5499,1 m são encontrados abundantes microcrinoides pelágicos e alguns especimens de foraminíferos planctônicos hedbergeliformes, caracterizando um domínio pouco mais distal/profundo.

As estruturas relacionadas à bioturbação e anomalias negativas de Ce (Ce/Ce* iguais a 0,8; Tabela 9) presentes nesta associação microfaciológica indicam alguma oxigenação no fundo. Entretanto, os teores de COT anda assim são altos, de 1,18 e 0,7% (amostras 5558,3 e

5499,1 m, respectivamente), podendo ser resultado de alta bioprodutividade e fluxo de matéria orgânica. A presença de pirita framboidal dispersa na matriz aponta para condições de soterramento pobres em O_2, devido a ação de bactérias sulfato-redutoras. Esta AM foi posicionada abaixo do NBO, com predomínio de sedimentação por decantação de lama carbonática, com presença variável de silte detrítico atribuída a influxo continental de caráter episódico.

AM-4 – Rampa média/externa

Esta AM corresponde à maior parte das amostras analisadas na Unidade III (profundidades 5544,2 m, 5512,0 m, 5460,4 m, 5456,0 m, 5423,2 m e 5377,5 m), todas correspondentes à microfácies CPP. Trata-se de *wackestones* bioclásticos a *mudstones*, com biota dominada por organismos planctônicos, principalmente foraminíferos planctônicos hedbergeliformes e colomielidos (*Colomiella recta*), caracterizando um domínio nerítico médio-externo, nas porções mais distais e relativamente mais profundas da rampa carbonática.

A presença marcante foraminífero planctônico *Favusella washitensis* aponta para ambiente raso, ainda que em rampa média/externa, em águas quentes e hipersalinas em ambiente saturado em carbonato. As testas de grande porte (200 – 250 μm) com ornamentações bem desenvolvidas indicam porção mais distal para a distribuição destes organismos (nerítico médio-externo; KOUTSOUKOS *et al*., 1989). A presença de colomielidos, mais especificamente *Colomiella recta*, caracteriza domínio nerítico médio-externo, nas águas relativamente mais distais dentre as AM apresentadas, ilustrado pelo acme deste organismo encontrado na amostra da profundidade 5377,5 m.

Também de presença significativa estão ocorrências de *Microcalamoides diversus*, um microcrinoide planctônico (saccocomido) de ambiente plataformal externo que, junto a *F. washitensis* e *C. recta*, constituem a fauna de organismos pelágicos oportunistas do Tétis Central e de seu golfo protoceânico sul-atlântico no Neoaptiano-Eoalbiano (DIAS-BRITO, 1995; DIAS-BRITO; FERRÉ, 2001; FERRÉ *et al*., 1999). Assim como a ocorrência conjunta de *F. washitensis* e *C. recta* (LONGORIA; MONREAL, 2009), o microcrinoide *M. diversus* tem ocorrência temporal próxima ao limite Aptiano – Albiano, associado à base da zona *Colomiella* (FERRÉ *et al*., 1999).

A matriz micrítica apresenta ocorrências de nanofósseis calcários (*Nannoconus* spp.), com presença de silte detrítico inexpressivo, característica de um ambiente distal de energia nula, com sedimentação por decantação de lama carbonática e constituintes planctônicos.

Esta AM apresenta os maiores teores de COT medidos nas rochas carbonáticas da seção (1,10 a 2,49%), com presença abundante de framboides de pirita, indicando meio deposicional onde o processo de sulfato-redução predominava. Por este motivo, a zona de ocorrência da AM-4 no modelo deposicional da Figura 80 foi posicionada abaixo do limite subóxico-anóxico, nas quais condições anóxicas, possivelmente euxínicas (H_2S livre), favoreceram a preservação de matéria orgânica junto à deposição dos calcários pelágicos em questão. A interpretação de fundo anóxico é corroborada pela ausência de organismos bentônicos nas microfácies que compõem esta associação e pelas anomalias de Ce ausentes a positivas nos carbonatos (Ce/Ce* de 1,0 a 1,7; Tabela 9).

Adicionalmente, como mostra o perfil litológico interpretado a partir de perfis geofísicos e amostras de calha (Figura 10), a Unidade III apresenta folhelhos intercalados aos calcários analisados (item 5.1; Figura 11C), porém apenas uma amostra lateral desta litologia foi disponibilizada para o presente estudo (profundidade 5437,2 m). Esta ciclicidade entre folhelhos e calcilutitos pode ser resultado da variação da lisoclina, na qual as fácies de folhelho estariam nas regiões mais profundas dos depocentros da bacia (Figura 80), existindo a possibilidade de que estas litologias possuam conteúdos de matéria orgânica ainda maiores que os analisados.

AM-5 – Depósitos alóctones associados a correntes de turbidez

As amostras referentes às profundidades 5413,5 m, 5365,8 m, 5365,1 m, 5346,8 m (C*RP) e 5399,6 m (C*PP), na porção superior da Unidade III, apresentam em comum abundâncias no conteúdo de silte detrítico (5 a 7%), como grãos angulosos, e na quantidade de constituintes planctônicos, representados pela associação *Favusella washitensis*, *Colomiella recta* e *Microcalamoides diversus*. Dessa forma, esta AM constitui-se por *wackestones* bioclásticos formados pela ação de correntes de turbidez, como depósitos alóctones, como descritos por Dias-Brito (1995, 2002), Dias-Brito e Ferré (2001) e Carvalho *et al*. (1999) para ocorrências microbiofaciológicas semelhantes nas Bacias de Santos e Jequitinhonha.

A presença de grãos de glauconita retrabalhados, junto à pirita framboidal, aponta para remobilização de material de fundo proveniente de zonas menos profundas, mais oxigenadas. Nas microfácies que compõem esta AM foi detectada a presença de óxidos de Fe e Mn (item 5.3.2; Figura 63) e anomalias negativas de Ce (Ce/Ce* de 0,8 a 0,9; Tabela 9) que também indicam condições oxidantes no meio de deposição, o que definiu a Unidade III-b. O conteúdo de COT sofre uma queda para esta AM (0,17 a 0,77), porém com valores ainda consideravelmente altos para calcários (> 0,5%), implicando que outros fatores além das condições de fundo podem ter influenciado na concentração anômala de matéria orgânica nestas rochas, como alta bioprodutividade, semelhante à AM-3.

O predomínio desta AM no topo da Unidade III (subunidade III-b) seguida das unidades IV e V, sendo esta última dominada por arenitos turbidíticos, indica influência continental cada vez maior na bacia, resultante de queda do nível relativo do mar e/ou clima progressivamente mais úmido. A ocorrência de espessos pacotes de turbiditos na seção estudada é associada à localização do poço, perfurado entre duas muralhas de sal, que condicionaram caminhos preferenciais para os fluxos hiperpicnais em águas mais profundas (Figura 80), desde o tempo da deposição do Grupo Macaé.

Os dados petrográficos e isotópicos de C e O provenientes de amostras de calha condizem com a história deposicional do Grupo Macaé (DIAS-BRITO, 1982). A aparição progressivamente mais frequente de radiolários e calcisferas pelágicas (pitonelidos?) nas unidades IV, V e VI indicam águas mais profundas, enquanto as suaves excursões negativas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ podem indicar aumento da contribuição continental (águas ricas em ^{12}C), ligada ao aumento da umidade e dessalinização da bacia ($\delta^{18}O$ mais leves). A suave excursão positiva de $\delta^{18}O$ acima da quebra presente em 4890 m pode indicar também uma diminuição de temperatura. A deposição das margas e folhelhos da Unidade VI estaria associada a um ambiente de clima quente e úmido, sendo inserida no fim da fase pré-oceânica (DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986), do Neoalbiano ao Cenomaniano (DIAS-BRITO, 1987).

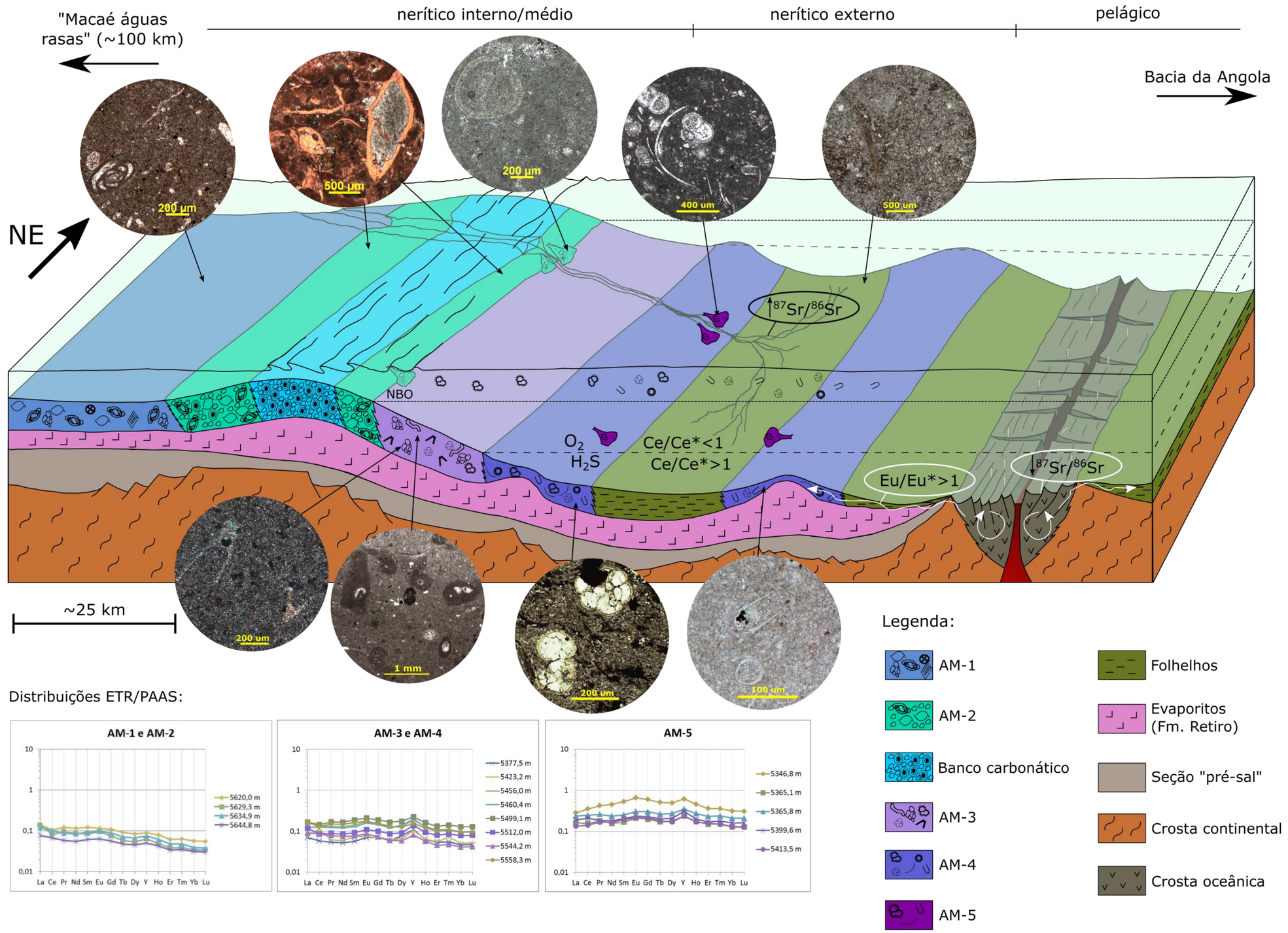


Figura 80: Modelo paleoambiental proposto para a deposição dos calcários da base do Grupo Macaé, nas porções distais da Bacia de Campos. As associações microfaciológicas descritas nas unidades I e III da seção CD-1 são apresentadas com as respectivas fotomicrografias e diagramas ETR/PAAS representativos. Também são ilustrados os mecanismos que controlam as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, sendo que próximo ao centro de atividade hidrotermal associada a produção de crosta oceânica também percolam fluidos com anomalias positivas de Eu, detectadas nos calcários analisados.

6.2.2. Assinatura geoquímica dos Elementos Terras Raras – inferências paleoambientais/paleoceanográficas e indícios da produção de crosta oceânica no Atlântico Sul Central

A assinatura geoquímica de ETR dos calcários analisados permitem inferências que contribuem para o modelo paleoambiental/paleoceanográfico e corroboram interpretações realizadas a partir do estudo microfaciológico. No geral, as duas unidades analisadas (I e III) não apresentam assinaturas de ETR compatível a carbonatos precipitados a partir de águas marinhas abertas.

Tais carbonatos deveriam apresentar distribuições ETR/PAAS empobrecidas em ETR leves (La ao Eu), dada a maior eficiência de retirada destes elementos no ambiente marinho via fixação pelo material particulado (ALIBO; NOZAKI, 1999; DE BAAR *et al*., 1985; ELDERFIELD; GREAVES, 1982). Em vez disso, os calcários das unidades I e III apresentam distribuições mais planares, próximas ao padrão de folhelho, que podem ser interpretadas como ambientes mais proximais e/ou protegidos, ou seja, com forte influência continental (FRIMMEL, 2009). Tal padrão também pode ser responsável pelo não desenvolvimento de anomalias positivas de La acentuadas, características de ambientes francamente marinhos.

As razões Y/Ho, que variam de 31 a 48 ao longo das unidades, corroboram esta interpretação, já que estão acima da média da crosta continental superior, representada pelos rios (Y/Ho média de 26; KAMBER *et al*., 2005), e abaixo do intervalo para águas de mar aberto e oceânicas (Y/Ho variando de 60 a 90; LAWRENCE *et al*., 2006). Sendo assim, o padrão de distribuição ETR/PAAS geral encontrado nas amostras de calcários analisadas condiz com o contexto paleogeográfico do primitivo Atlântico Sul Central, como um golfo do paleoceano Tétis (ARAI, 2009; 2014; AZEVEDO, 2004; DIAS-BRITO, 2000), ainda sob forte continentalidade.

Quando comparada as assinaturas de ETR das unidades I e III, existem diferenças sutis que permitem diferenciá-las quanto ao paleoambiente. A Unidade III apresenta maiores razões Y/Ho (média de 39) em relação à Unidade I (média 33; Tabela 9), representando um ambiente mais distal, no qual há maior remoção de Ho em relação ao Y por adsorção no material particulado no meio marinho. Esta interpretação está de acordo com a distribuição das microfácies no modelo paleoambiental proposto (Figura 80), com a Unidade I abrangendo

as associações microfaciológicas mais proximais (AM-1 e 2), enquanto a Unidade III corresponde às porções mais distais da bacia (AM-3, 4 e 5).

O conteúdo total de ETR da Unidade I é mais baixo comparado à Unidade III (ΣETR médias de 16,7 e 34,7 ppm, respectivamente; Tabela 9), devido à maior influência de terrígenos (mais enriquecidos em ETR) nas porções mais distais (AM-3, 4 e 5; Unidade III). Por este motivo, foi interpretada uma zona de não deposição de detríticos siltosos na região entre interbanco e banco carbonático externo, por fluxos hiperpicnais que erodem esta zona e levam sedimentos continentais junto a sedimentos carbonáticos retrabalhados até porções mais distais da bacia (Figura 80).

No modelo paleoambiental/paleoceanográfico da Figura 80 cada associação microfaciológica apresenta o diagrama de distribuição ETR/PAAS com as respectivas amostras que as representam. Para a AM-1 e 2, os padrões de distribuição ETR/PAAS são semelhantes, característicos da Unidade I, com empobrecimento nos ETR pesados (Tb ao Lu), sem anomalias de Y proeminentes, justificando a interpretação de ambientes mais proximais a estas associações microfaciológicas e à Unidade I no geral. A AM-3 e 4 apresentam distribuições planares, com anomalia de Y mais pronunciada, assim como a AM-5, conferindo-lhes características de ambientes distais. A AM-5, por sua vez, é mais enriquecida em ETR, explicado pela maior contribuição de constituintes terrígenos siliciclásticos. Também apresenta suave enriquecimento em ETR intermediários (Sm ao Gd), que podem ser associadas à presença de óxidos-hidróxidos de Fe e Mn (PATTAN *et al*., 1995), como constatado pelo estudo petrográfico (Figura 63).

Outra característica geral dos carbonatos das unidades I e III são anomalias positivas de Eu, incomuns em sedimentos marinhos. Descartando-se as possibilidades de influência de constituintes feldspáticos e alterações diagenéticas sobre as anomalias positivas de Eu, conforme discutido no intem 6.1.2, estas podem estar associadas à influência de fluidos hidrotermais, em áreas próximas à atividade vulcânica de dorsais meso-oceânicas (BAU; DULSKI, 1999; GERMAN *et al*., 1999).

Em ambientes hidrotermais associados às dorsais meso-oceânicas, fluidos ácidos, sob fortes condições redutoras, promovem a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+}, adquirindo anomalias positivas deste elemento. Bau e Dulski (1999) estudaram a distribuição dos ETR em amostras de fluidos hidrotermais de alta temperatura (> 350°C) de fumarolas negras (*black smokers*) e fluidos de baixa temperatura (35-110°C), difusos, ambos em um sistema hidrotermal

associado à Dorsal Mesoatlântica Norte. Dada similaridades entre a distribuição de ETR entre os fluidos, em particular suas anomalias positivas de Eu e razões Y/Ho próximas ao condrito, os autores concluíram que as soluções de baixas temperaturas, mais distantes da dorsal, evoluíram pelo resfriamento de fluidos de alta temperatura, processos de mistura com a água do mar e redistribuição destes elementos a partir do centro de hidrotermalismo.

German *et al*. (1999) analisaram o conteúdo de ETR de sedimentos próximos a uma chaminé hidrotermal do Alto do Pacifico Leste encontrando assinaturas típicas de fluidos hidrotermais associados às dorsais, com empobrecimento em ETR pesados e anomalias de Eu pronunciadas. Caetano *et al*. (2013) também associaram o empobrecimento em ETR pesados em sedimentos depositados próximos à chaminés hidrotermais no Atlântico Central como assinatura de atividade vulcânica.

Dessa forma, as anomalias encontradas para todas as amostras laterais de calcários analisadas (exceto amostra na profundidade 5620,0 m) são interpretadas como influência de fluidos provenientes do sistema hidrotermal desenvolvido pela instalação da Dorsal Mesoatlântica, com início da produção de crosta oceânica do Atlântico Sul Central (Figura 80). A Unidade I, representada pelas associações microfaciológicas AM-1 e 2, apresenta além das anomalias positivas de Eu, um enriquecimento pronunciado em ETR leves, indicando maior proximidade do sítio estudado ao eixo da dorsal nos tempos da deposição desta unidade.

6.2.3. Aspectos acerca da preservação da matéria orgânica

A discussão sobre os fatores que condicionam o acúmulo e preservação de matéria orgânica nos sedimentos e consequentemente os altos teores de COT encontrados no registro geológico é complexa, devido aos problemas clássicos envolvidos nas tentativas de se estabelecer uma relação entre bioprodutividade primária e condições oxirredutoras favoráveis à preservação. De qualquer forma, altos teores de COT dependem principalmente destes dois fatores e as discussões feitas por este trabalho estão voltadas para identificação dos mesmos no intervalo estudado, onde se encontram calcários ricos em matéria orgânica.

Neste estudo, o fracionamento dos isótopos de carbono é utilizado como indicador de bioprodutividade ($\Delta^{13}C$; HAYES *et al*., 1999; KUMP; ARTHUR, 1999), enquanto que as anomalias de Ce em carbonatos para caracterização de condições oxirredutoras (Ce/Ce* - e.g.

LING *et al*., 2013; PATTAN *et al*., 2005). O comportamento destes indicadores, junto às curvas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$, são comparados aos teores de COT presentes nas rochas e as taxas de soterramento calculadas (f_{org}), permitindo algumas inferências paleoambientais (Figura 81).

A Unidade I apresenta baixos teores de COT (< 0,28 %), com exceção da amostra referente à profundidade 5634,9 m (1,94 %). Consequentemente, foram obtidos apenas dois resultados de $\delta^{13}C_{org}$, não permitindo maiores discussões sobre os parâmetros $\Delta^{13}C$ e f_{org} calculados (Figura 81). A amostra posicionada em 5634,9 m apresenta lâminas de silte e argila associada a AM-2, com processos alóctones podendo ser responsáveis pelo rápido soterramento da matéria orgânica (Figura 80). Esta amostra ainda apresenta o valor mais negativo de $\delta^{13}C_{org}$ encontrado na seção, possivelmente associado à matéria orgânica de origem continental, isotopicamente mais leve. Apresenta anomalia positiva de Ce, apontando para condições pobres em O_2 que favoreceram a preservação.

O diagrama $\delta^{13}C$ *vs* COT (Figura 82A) não apresenta correlação entre os parâmetros para a Unidade I, indicando que a composição isotópica de carbono no carbonato não foi influenciada pelo soterramento de matéria orgânica, sugerindo fatores externos, como influxo continental ou vulcanismo, com maior contribuição de ^{12}C e consequente excursão isotópica negativa na unidade.

A Unidade III apresenta altos teores de COT, quando consideradas rochas carbonáticas (> 0,5 %), dispersos por toda unidade. A diminuição no fracionamento isotópico de carbono até a profundidade de 5456,0 m pode ser interpretada como um aumento progressivo de bioprodutividade (HOLLANDER *et al*., 1993) ou como diminuição do CO_2 atmosférico (KUMP; ARTHUR, 1999). Nesta profundidade estão as maiores taxas de soterramento encontradas na unidade (f_{org}), podendo representar uma relação de consequência e causa para as duas possibilidades citadas, respectivamente.

O aumento da bioprodutividade resultaria em um aumento da competição entre os organismos fotossintetizantes, levando os mais adaptados a maior incorporação de ^{13}C, o que poderia justificar a composição isotópica mais pesada do $\delta^{13}C_{org}$ coincidente ao término da excursão negativa de $\Delta^{13}C$. O aumento da bioprodutividade primária, associada a condições favoráveis de preservação da matéria orgânica, resultaria em progressivo aumento das taxas de soterramento. Segundo Kump e Arthur (1999), com o aumento do soterramento de matéria orgânica há redução do CO_2 atmosférico, resultando em menor fracionamento pela

fotossíntese, com valores isotópicos mais pesados na matéria orgânica e assim, fechando um ciclo de retroalimentação positiva.

Ainda segundo estes autores e como comumente interpretado na literatura (e.g. SCHOLLE; ARTHUR, 1980), o aumento do soterramento de matéria orgânica deveria levar a excursões positivas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$, dada a progressiva retirada de ^{12}C do sistema. Os diagramas da Figura 82 mostram correlações positivas moderadas para $\delta^{13}C$ *vs* COT e $\delta^{13}C$ *vs* $\delta^{13}C_{org}$ (R^2 iguais a 0,48 e 0,53, respectivamente), sugerindo alguma influência do progressivo soterramento de matéria orgânica sobre as composições isotópicas de carbono mais pesadas.

Entretanto a tendência esperada nas curvas de $\delta^{13}C$, $\delta^{13}C_{org}$, f_{org} e COT para esta relação só é observada no intervalo de 5512,0 a 5456,0 m, com excursões positivas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$, incrementos nos teores de COT, aumento da taxa de soterramento (f_{org}) e menores valores de fracionamento isotópico de carbono ($\Delta^{13}C$), coincidindo com o início do intervalo de Máxima Preservação de Matéria Orgânica (MPMO - Figura 81). Ao término desta excursão foi marcada a máxima bioprodutividade e soterramento de matéria orgânica (Figura 81). Para o restante da seção, as curvas citadas têm comportamentos desacoplados, sugerindo influências de fontes externas de carbono, como influxo continental e/ou vulcânico. Para ambos os casos, existe maior contribuição de ^{12}C, deixando as composições isotópicas dos carbonatos e da matéria orgânica mais leves (KUMP; ARHTUR, 1999; SABATINO *et al*., 2015).

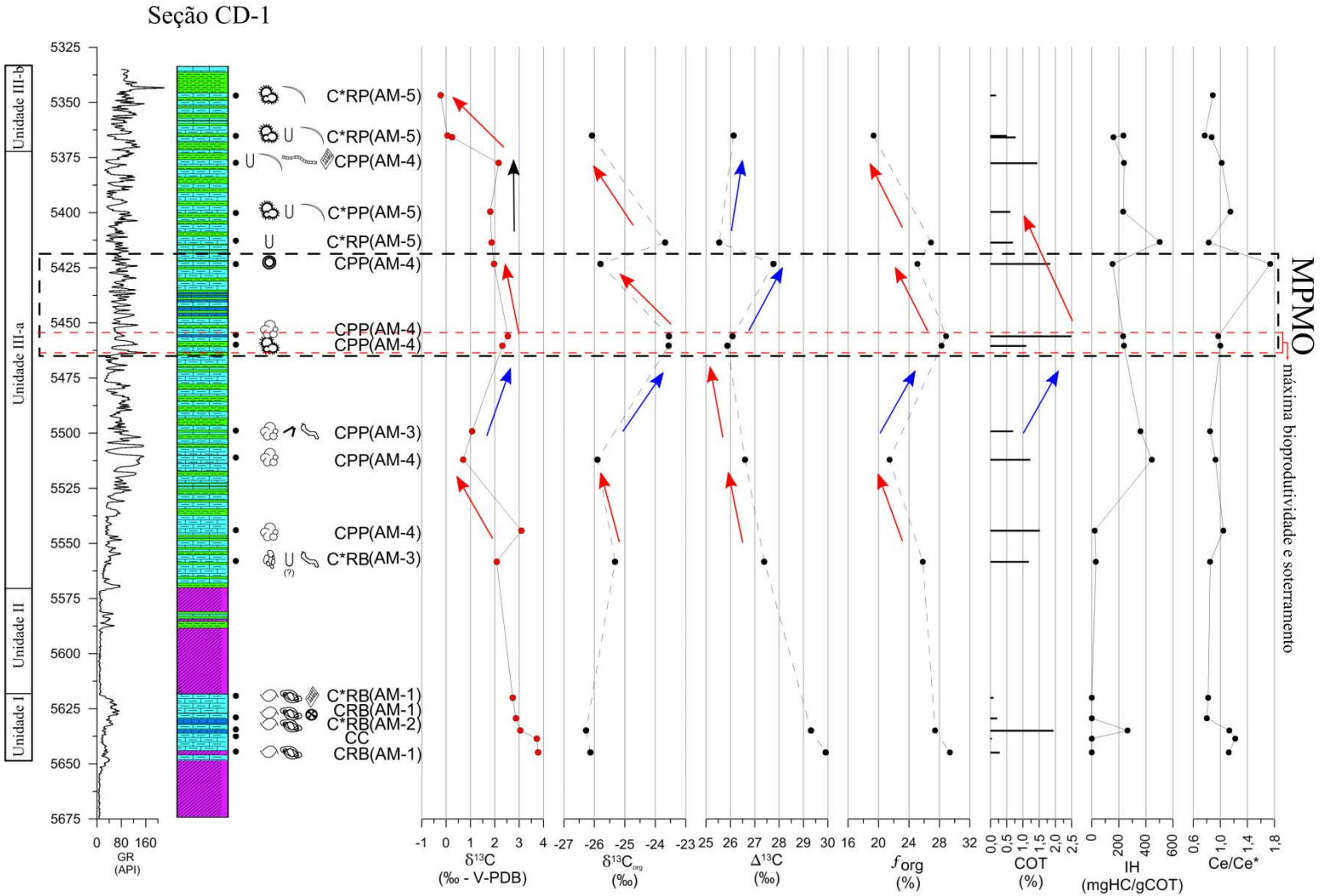


Figura 81: Perfis de $\delta^{13}C$, $\delta^{13}C_{org}$, $\Delta^{13}C$, f_{org}, COT, IH e Ce/Ce* da seção CD-1, a partir de análises em amostras laterais de calcários. Ao lado do perfil litológico se encontram as microfácies e as associações microfaciológicas as quais pertencem, entre parênteses. As setas azuis indicam excursões positivas e as vermelhas excursões negativas. O retângulo preto tracejado preto delimita o intervalo de Máxima Preservação de Matéria Orgânica (MPMO), no qual se enconta o nível de máxima bioprodutividade e soterramento de matéria orgânica, delimitado pelas linhas tracejadas em vermelho.

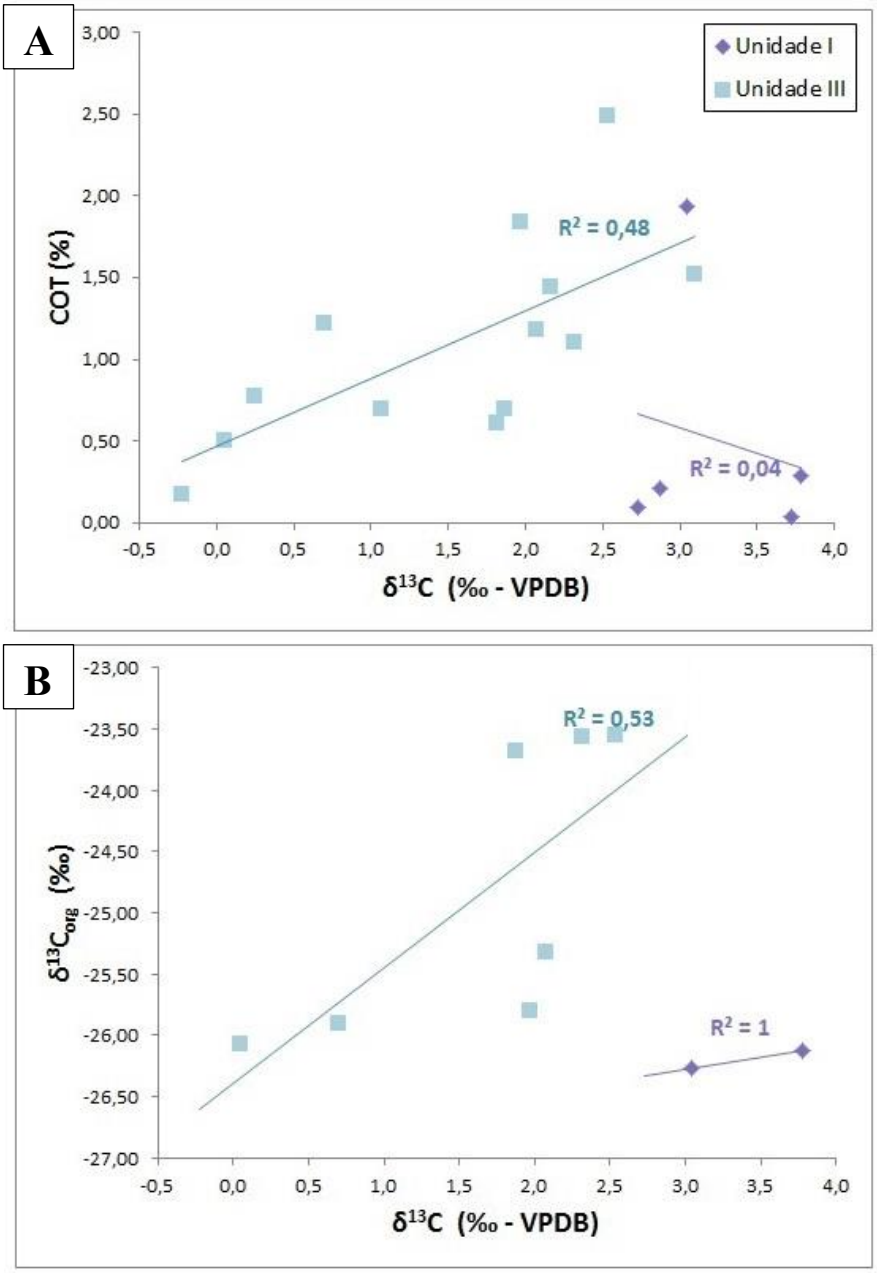


Figura 82: Diagrama $\delta^{13}C$ *vs* COT (A) e $\delta^{13}C$ *vs* $\delta^{13}C_{org}$ (B) para as amostras laterais de calcários das unidades I e III, na seção CD-1.

Quanto às condições oxirredutoras, as anomalias de Ce calculadas, ausentes ou positivas (Ce/Ce* ≥ 1,0) na AM-4, na qual estão presentes os maiores teores de COT, apontam para condições redutoras de fundo, favoráveis à preservação da matéria orgânica. Por sua vez, as associações microfaciológicas AM-3 e AM-5 (Figura 80), apesar de possuírem anomalias negativas de Ce e estruturas de bioturbação (AM-3), que apontam para condições de fundo oxigenadas, também possuem teores de COT significativos (maiores que 0,5 %, com exceção da amostra 5326,8 m - Figura 81).

Sendo assim, interpreta-se que as condições redutoras não foram por si só responsáveis pela alta preservação de matéria orgânica encontrada nos calcários da Unidade III, porém podem ter acentuado tal processo, dado os maiores teores de COT e maiores taxa de soterramento estarem presentes na AM-4. Foi delimitado a interface O_2-H_2S hipotética na profundidade abaixo da qual está posicionada a AM-4 (Figura 80), devido às anomalias de Ce ausentes ou positivas desta associação microfaciológica. Esta interpretação se baseia no trabalho de De Baar *et al*. (1988), que constatou presença de anomalias positivas de Ce abaixo desta interface nas águas da Trincheira de Cariaco, Mar do Caribe.

Adicionalmente, a abundância de pirita framboidal no interior de bioclastos e dispersas pela matriz são evidências petrográficas do processo de sulfato-redução dominante no meio eodiagenético, resultando em HS^- livre. Vale ressaltar que o desenvolvimento de condições de fundo subóxicas-anóxicas é atribuído ao aumento da bioprodutividade por alguns autores, à medida que o aumento do fluxo de matéria orgânica nas bacias estimula reações que demandam de oxigênio na coluna d'água (JENKYNS, 2010).

O intervalo de Máxima Preservação de Matéria Orgânica (MPMO - Figura 81) é caracterizado pelo término da excursão negativa de $\Delta^{13}C$, interpretada como máxima bioprodutividade (amostras das profundidades 5460,4 e 5456,0 m), junto as maiores taxas de soterramento de matéria orgânica calculadas para a unidade (f_{org} de 25 a 29%) e os maiores teores de COT. Neste intervalo se encontra também a anomalia positiva máxima de Ce (Ce/Ce* = 1,7), ressaltando a ação conjunta da bioprodutividade e condições redutoras de fundo responsável pelo incremento da preservação da matéria orgânica.

Acima da profundidade 5512,0 m estão os maiores índices de hidrogênio da unidade (IH > 150 mgHC/gCOT), com valor máximo de 501 mgHC/gCOT, conferindo à unidade alto potencial para geração de óleo (Figura 81). Como apresentado no item 5.2.7 (Figura 66), a Unidade III tem seu conteúdo de matéria orgânica como mistura dos tipos II e III,

característico de ambientes marinhos. Os dados de pirólise apresentam de T_{max} que variam de 416 a 444°C, próximos ao início da janela de geração de óleo, promovendo este intervalo como um potencial gerador de petróleo a ser considerado na bacia.

6.3. Correlações estratigráficas e inferências cronoestratigráficas: a porção basal do Grupo Macaé em águas profundas como expressão do evento anóxico global OAE 1b (Aptiano superior/Albiano inferior) no primitivo Atlântico Sul

As razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ analisadas nas amostras laterais dos calcários das unidades I e III (Tabela 12) foram ajustadas à curva proposta por Bralower *et al*. (1997) e mostraram tendências compatíveis com as variações presentes próximas ao limite Aptiano – Albiano (Figura 83). Para os valores originais (valores em verde; Figura 83), as amostras mais basais apresentam os valores menos radiogênicos, entre 0,7074 a 0,7075, associados ao mínimo da curva de Bralower *et al*. (1997), posicionado pouco abaixo do limite Aptiano – Albiano e do topo da Biozona *Ticinella bejaouaensis* (atual *Paraticinella rohri*), quase coincidente com a base da zona de nanofóssil calcário *Prediscosphaera columnata* (NC8).

Os valores mais radiogênicos são encontrados no topo da Unidade III, com razões entre 0,7075 a 0,7077, associados a maior contribuição terrígena na bacia, conforme o predomínio das microfácies C*RP, associadas à AM-5 (Figura 80). A amostra mais basal, na profundidade 5638,5 m, teve sua razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ questionada, devido ao intenso processo de recristalização presente nesta amostra e menores razões Sr/Ca, como discutido no item 6.1.1.

Os resultados corrigidos para as razões Rb/Sr dos dados prevenientes da técnica de ICP-MS, na fração carbonática, apresentaram pequena diferença em relação às razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ originais (curva azul; Figura 83), com valores em média 0,0001 menos radiogênicos. A pequena diferença é explicada pelo fato da estrutura cristalina do carbonato não comportar o íon Rb^{2+}, resultando em baixas razões Rb/Sr e correções mais brandas.

Portanto, para se considerar a fonte de contribuição pós-deposicional de ^{87}Sr radiogênico para os carbonatos analisados, as razões Rb/Sr provenientes da técnica de FRX em rocha-total são mais adequadas para a correção das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ analisadas, já que o Rb se encontra essencialmente nos minerais silicáticos (terrígenos). As diferenças entre os valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ corrigidos para as razões Rb/Sr rocha-total em relação aos originais (curvas vermelha e verde, respectivamente; Figura 83) são mais acentuadas, em média 0,0003

menos radiogênicos. Com isso, os valores corrigidos se apresentam na faixa de valores da curva de Bralower *et al*. (1997) para o intervalo ajustado (0,7072 a 0,7074), com exceção das amostras referentes às profundidades 5413,5 e 5346,8 m, nas quais o efeito do decaimento de ^{87}Rb pode ter sido superestimado.

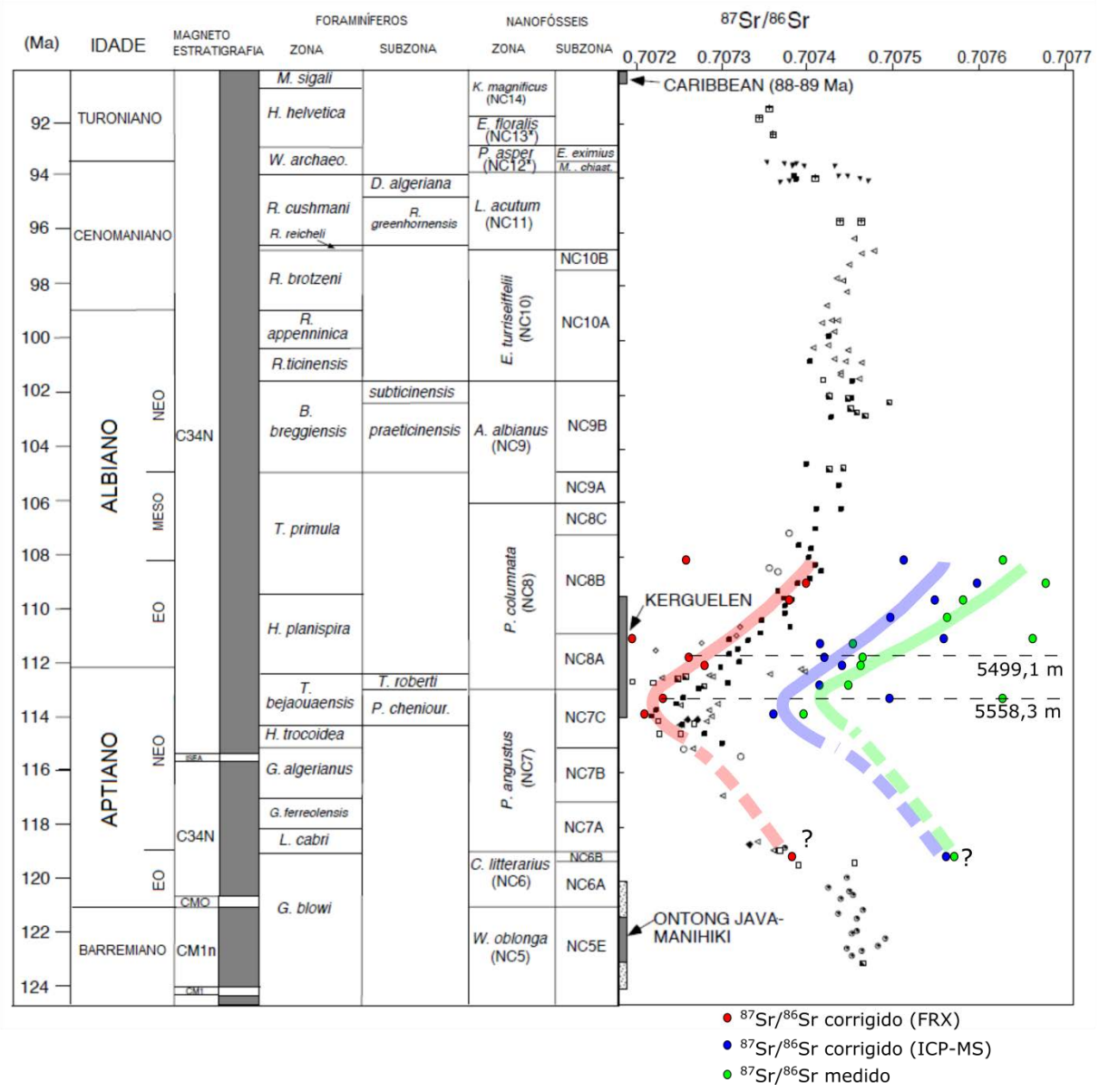


Figura 83: Curvas ajustadas das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ medidas nas amostras laterais de calcários das unidades I e III, na seção CD-1. Os valores em verde correspondem aos resultados originais; os valores em azul correspondem aos valores corrigidos para as razões Rb/Sr da fração carbonática (medidos por ICP-MS); e os valores em vermelho corrigidos para a razão Rb/Sr em rocha-total (medidos por FRX), visando descontar a influência de ^{87}Sr radiogênico na razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial. As linhas tracejadas horizontais indicam o intervalo de profundidade no qual foi estimado o limite Aptiano – Albiano na seção estudada, de acordo com as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$.

Apesar dos valores das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ corrigidas serem compatíveis ao intervalo ajustado da curva global, sugerindo influência de ^{87}Sr radiogênico sobre as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais, as razões originais (medidas) ainda podem ser consideradas primárias, devido à particularidades do proto-Atlântico Sul Central. As concentrações primárias de Sr em calcários estão ligadas às concentrações naturais deste elemento no meio aquoso a partir do qual foi precipitado. Quanto à contribuição fluvial, resultante do intemperismo continental, as concentrações de Sr e razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ dos rios resultam da natureza das rochas lixiviadas pelo seu sistema de drenagens, sendo as rochas sedimentares carbonáticas e rochas ígneas ou metamórficas de natureza básica, mais ricas neste elemento, com razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais baixas. Rochas silicáticas continentais, por sua vez, são pobres em Sr e ricas em Rb, resultando em razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais altas (BANNER, 2004; JONES; JENKYNS, 2001; PALMER; EDMOND, 1992).

Desconsiderando perdas de Sr ao longo da diagênese, como discutido no item 6.1.1, os baixos teores de Sr dos calcários analisados, abaixo da média para estas rochas (500 ppm; REIMANN; CARITAT, 1998), e consequentes altas razões Rb/Sr, podem ser considerados primários e resultariam da maior influência de fontes continentais no Atlântico Sul Central em relação à interação hidrotermal com crosta oceânica, comparativamente aos oceanos e mares abertos em tempos neoaptianos/albianos. Devido sua paleogeografia, como um engolfamento do paleoceano Tétis, a maior proporção de rochas continentais silicáticas lixiviadas nos arredores deste mar restrito contribuiu com o aumento de suas razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, via fluvial (AZEVEDO, 2001).

A partir dos ajustes de curvas compatíveis realizados na Figura 83 e das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ corrigidas coincidirem com o intervalo associado na curva de Bralower *et al*. (1997), o limite Aptiano – Albiano pode ser estimado na seção estudada entre as profundidades 5558,3 a 5499,1 m.

A presença do colomielido *Colomiella recta* na Unidade III, junto ao foraminífero planctônico *Favusella washitensis*, condizem com a idade neoaptiana-eoalbiana proposta para estas rochas. Colomielidos são considerados bons fósseis-guia, com ampla distribuição geográfica e curta amplitude vertical, identificados em estudos microfaciológicos no Golfo do México, México, Cárpatos Ocidental e Atlântico Sul (e.g. DIAS-BRITO, 2002; LONGORIA; MONREAL, 2009; MICHALÍK *et al*., 2012; PREMOLI-SILVA; MCNULTY, 1984).

A espécie *C. recta*, encontrada nos *mudstones* e *wackestones* da Unidade III, tem ocorrência no Golfo do México e no interior do México atribuída desde o Eoaptiano (OBREGÓN, 1959) até o Neoalbiano (MONOD *et al*., 2000), embora a maioria dos trabalhos a posicionem no intervalo Neoaptiano-Eoalbiano (GONZÁLEZ-LEÓN *et al*., 2008; NÚÑEZ-USECHE; BARRAGÁN, 2012; PREMOLI-SILVA; MCNULTY, 1984). Bonet (1956) definiu a espécie no México e atribuiu uma distribuição cronoestratigráfica do Barremiano ao Aptiano. Obregón (1959) ao estudar os foraminíferos da seção estudada por Bonet (1956) posicionou a Teilzona *Colomiella* dentro da Zona de Amplitude Local de *Schakoina cabri* [*sic*] atualmente posicionada no limite Aptiano inferior – superior. Trejo (1975) propôs a primeira ocorrência de *C. recta* no Eoalbiano, enquanto McNulty (1985) correlacionou sua primeira ocorrência à parte superior do Neoaptiano.

Baseado no trabalho de Longoria (1984), Longoria e Monreal (2009) atualizaram a biocronoestratigrafia para o Cretáceo médio mexicano, posicionando a ocorrência de *Colomiella* s.s. (*sensu strictu*) do Neoaptiano ao Eoalbiano, ainda que a definição original de Bonet (1956) e Obregón (1959) tenham relacionado a distribuição do gênero *Colomiella* com foraminíferos eo-neoaptianos, e Monod *et al*. (2000) tenham reportado co-ocorrência com amonoides neoalbianos. Quanto ao surgimento do gênero *Colomiella* no Eoaptiano, Longoria (1973) comentou que o posicionamento foi errôneo, e que a revisão de foraminíferos planctônicos associado aos colomielidos encerrava a teilzona entre as zonas de *Hedbergella trocoidea* e *Ticinella primula*.

O quadro biocronoestratigráfico de Longoria e Monreal (2009) também mostra a ocorrência de *Favusella* s.s. do Neoaptiano ao Neoalbiano, com intervalo de co-ocorrência de *Colomiella* s.s. do Neoaptiano ao Eoalbiano. González-León *et al*. (2008) associaram a ocorrência de *F. washitensis* junto a *C. recta* ao Aptiano superior – Albiano inferior na região noroeste do México, enquanto que Madhavaraju *et al*. (2013) atribuíram esta associação ao Albiano inferior. Núñez-Useche e Barragán (2012) reportaram a primeira ocorrência de *C. recta* junto à amonoides neoaptianos na região nordeste do México, no intervalo em que posicionaram o limite Aptiano – Albiano. Michalík e Soták (1990) e Michalík *et al*. (2012) também identificaram *C. recta* e *C. mexicana* em calcários dos Cárpatos Ocidentais atribuindo-os à Zona *Colomiella*, de idade neoaptiana-eoalbiana.

No Atlântico Sul Central, colomielidos foram detectados na margem continental brasileira, nas bacias de Santos e Jequitinhonha (DIAS-BRITO, 1995; 2002; DIAS-BRITO;

FERRÉ, 2001; CARVALHO *et al*., 1999), e nas bacias africanas de Angola e Gabão (CHEVALIER; FISCHER, 1982). Dias-Brito (1999) utilizou a ocorrência de pitonelidos e colomielidos para divisão dos carbonatos pós-sal da margem sudeste brasileira, definindo a Zona de Intervalo *Colomiella recta*, no Albiano inferior, com tendo por base os estudos do México e Golfo do México. O limite inferior desta zona é marcado pela extinção da *C. mexicana*, de ocorrência mais antiga (Neoaptiano), e limite superior com a extinção da *C. recta*. Posteriormente, Dias-Brito e Ferré (2001) reportaram a associação de *Colomiella*, *Favusella* e *Microcalamoides diversus* no poço 1-SPS-6, no intervalo Aptiano superior-Albiano inferior da Bacia de Santos, assim como encontrado e interpretado por este trabalho.

Com o limite Aptiano – Albiano atribuído para a base da Unidade III na seção CD-1, a ocorrência confirmada de *C. recta* estaria no Albiano inferior, com ocorrência interrogada anterior ao limite proposto (profundidade 5558,3 m; Figura 84). Como mostrado por trabalhos mais recentes no México, a ocorrência de *C. recta* junto à *F. washitensis* abrange o intervalo Aptiano superior ao Albiano inferior.

A partir destas inferências cronoestratigráficas, é possível associar a alta preservação de matéria orgânica presente neste intervalo ao evento anóxico oceânico OAE 1b, o qual abrange o limite Aptiano - Albiano (HERRLE *et al*., 2004; JENKYNS, 2010). O OAE 1b (aproximadamente 114 – 109 Ma) representa um conjunto de eventos anóxicos, composto por quatro níveis de "folhelhos negros" ricos em matéria orgânica (COCCIONI *et al*., 2015; SABATINO *et al*., 2015; TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011), constituindo um evento de longa duração em relação aos OAE 1a (Aptiano inferior) e OAE 2 (limite Cenomaniano – Turoniano).

O OAE 1b também difere dos demais eventos anóxicos oceânicos por não estarem presentes excursões positivas expressivas de $\delta^{13}C$, as quais definem os OAE 1a e 2 (e.g. SCHOLLE; ARTHUR; 1980), como esperado para aumento de bioprodutividade e consequente soterramento de matéria orgânica (KUMP; ARTHUR, 1999). As excursões de $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$ são mais complexas, com excursões tanto positivas quanto negativas associadas, apontando para controles externos, além do soterramento de carbono (JENKYNS, 2010; SABATINO *et al*., 2015; TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011).

Os dois principais níveis do OAE 1b são o Kilian e Paquier/Urbino, de distribuição geográfica mais ampla, correspondendo a períodos de alta no nível do mar eustático e deposição de tratos transgressivos, com alta fertilidade das águas superficiais (JENKYNS,

2010; TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011). Ambos são caracterizados por excursões negativas de $\delta^{13}C$, com amplitude maior para o Kilian, próximo ao limite Aptiano – Albiano. As excursões de $\delta^{13}C_{org}$ apresentam ambiguidade entre os estudos mais recentes, com excursões tanto negativas (TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011) quanto positivas (SABATINO *et al*., 2015), podendo se tratar de efeitos locais, ligados à paleogeografia (TSIKOS *et al*., 2004).

O nível Kilian está localizado próximo à base da zona de foraminíferos planctônicos *Microhedbergella renilaevis*, enquanto o Paquier/Urbino em meio à zona *M. rischi* (KENNEDY *et al*. 2014; SABATINO *et al*. 2015). Quanto às zonas de nanofósseis calcários, o primeira se localiza na subzona *Prediscosphaera columnata* (NC8a), enquanto o segundo na subzona de nanofósseis calcários *Hayesites albiensis* (NC8b; TRABUCHO-ALEXANDRE *et al*., 2011).

Sabatino *et al*. (2015) analisaram a seção Poggio le Guaine, na Bacia Umbria-Marche, Itália Central, identificando os quatro principais níveis de folhelhos negros associados ao OAE 1b (113/Jacob, Kilian, Paquier/Urbino e Leenhardt; Figura 84). Os níveis Kilian e Paquier foram mais detalhados com análises conjuntas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{13}C_{org}$, os quais apresentaram curvas com comportamentos desacoplados. O nível Kilian, próximo ao limite Aptiano – Albiano, é marcado por uma excursão negativa de $\delta^{13}C$ pronunciada, de 3,5 a 1,0‰, equanto o Paquier/Urbino é caracterizado por duas excursões negativas de $\delta^{13}C$ da ordem de 2‰, na base e no topo deste nível. Ambos os níveis apresentaram excursões positivas de $\delta^{13}C_{org}$, sendo a mais expressiva no Paquier/Urbino, de -26,0 até -18,4‰. Este nível é o que apresenta os maiores teores de COT, até 9,8%, e IH, com valores até 563 mgHC/gCOT.

Por meio da correlação com a seção Poggio le Guaine, é sugerida a presença dos dois principais níveis de preservação de matéria orgânica do OAE1b (Kilian e Paquier/Urbino) na Unidade III da seção estudada (Figura 84). O nível Kilian, portador do limite Aptiano – Albiano (KENNEDY *et al*., 2014; SABATINO *et al*., 2015), foi correlacionado ao término da excursão negativa de $\delta^{13}C$, com valor mínimo de 0,7% na profundidade 5512,0 m. Esta excursão negativa, de 5544,2 a 5512,0 m, apresenta amplitude de 2,4‰ ($\delta^{13}C$ de 3,1 para 0,7‰), muito próxima à encontrada na seção Poggio le Guaine (2,5‰) e compatível com as demais encontradas em seções tetianas (de 1,5 a 2,5‰). Os calcários deste nível na Unidade III apresentam teores de COT maiores que 1% e um salto no IH de 22 a 443 mgHC/gCOT.

Dessa forma, o intervalo portador do limite Aptiano – Albiano delimitado pela curva da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ (profundidade 5558,3 a 5499,1 m) pode ser refinado ao intervalo correspondente ao término da excursão negativa de $\delta^{13}C$ (em torno da profundidade 5512,0 m), na qual foi posicionado o nível Kilian (Figura 84). Por meio da correlação com outras seções tetianas (Figura 85), o máximo valor de $\delta^{13}C$ da Unidade III (3,1‰, profundidade 5544,2 m) foi correlacionado ao fim da excursão positiva de $\delta^{13}C$ do Aptiano superior (limite Aptiano – Albiano proposto por Herrle *et al.*, 2004) e instalação de uma excursão negativa até o nível Kilian, no qual está presente a atual proposta para o limite (KENNEDY *et al*., 2014).

O nível Paquier/Urbino foi associado ao intervalo de 5460,4 e 5456,0 m (Figura 84), coincidente com o intervalo de máxima bioprodutividade e soterramento de matéria orgânica, definido no item 6.2.3 (Figura 81). Assim como na seção Poggio le Guaine, é caracterizado por duas excursões negativas de $\delta^{13}C$, com amplitudes de 1‰, na curva composta por amostras de calha e laterais. Outras semelhanças na correlação deste nível são os valores de $\delta^{13}C_{org}$ mais pesados, iguais a -23,5‰ e os maiores teores de COT associados, com máximo de 2,5%, porém com ambos os valores abaixo daqueles presentes nos folhelhos do nível Paquier/Ubrino da seção Poggio le Guaine (Figura 84). Os IH também são altos, pouco maiores que 200 mgHC/gCOT (Figura 84), sendo considerado como condições extremas do OAE 1b (SABATINO *et al*., 2015).

Sabatino *et al*. (2015) interpretaram o aumento de $\delta^{13}C_{org}$ como contribuição de biomassa de arqueas planctônicas marinhas, enriquecidas em ^{13}C (KUYPERS *et al*., 2001; 2002), enquanto as excursões negativas concomitantes de $\delta^{13}C$ poderiam refletir maior contribuição de íons carbonáticos terrestres, isotopicamente leves, em períodos de lixiviação continental acentuada em condições mais úmidas. A presença de biomassa isoprenoidal no nível Paquier em afloramentos na França, Grécia e poços do Atântico indica arqueas como principal componente do fitoplâncton (TSIKOS *et al*., 2004). Na seção estudada, a magnitude da excursão positiva de $\delta^{13}C_{org}$ atribuída ao nível Paquier/Urbino é bem menor que a presente na seção Poggio le Guaine, com amplitude de aproximadamente 2,5‰. Dessa forma é interpretado que essa variação é controlada apenas pelo soterramento de matéria orgânica, como discutido no item 6.2.3. Também são necessárias maior resolução de análises de $\delta^{13}C_{org}$ na seção para melhor definir tais excursões.

Ainda que a seção estudada apresente menor resolução de amostragem quando comparada às seções tetianas, os altos teores de COT nos calcários da Unidade III estão

amplamente distribuídos na seção, em aproximadamente 200 m de espessura, enquanto que as seções de Poggio le Guaine (SABATINO *et al*., 2015) e Col Pré-Guittard (KENNEDY *et al*., 2014; PETRIZZO *et al*., 2012) registram os níveis associados ao OAE 1b em menos de 20 m de espessura nas mesmas. Já na seção composta da Bacia Vocontiana (HERRLE *et al*., 2004) estes níveis estão distribuídos em cerca de 120 m de espessura. Sendo assim, a correlação da Unidade III com as seções tetianas implica em maiores taxas de sedimentação no Atlântico Sul Central em tempos do OAE 1b e/ou condições prolongadas de produção e preservação de matéria orgânica neste contexto de mar restrito. Isto se reflete em excursões isotópicas mais suaves na curva de $\delta^{13}C$, como mostra a Figura 85.

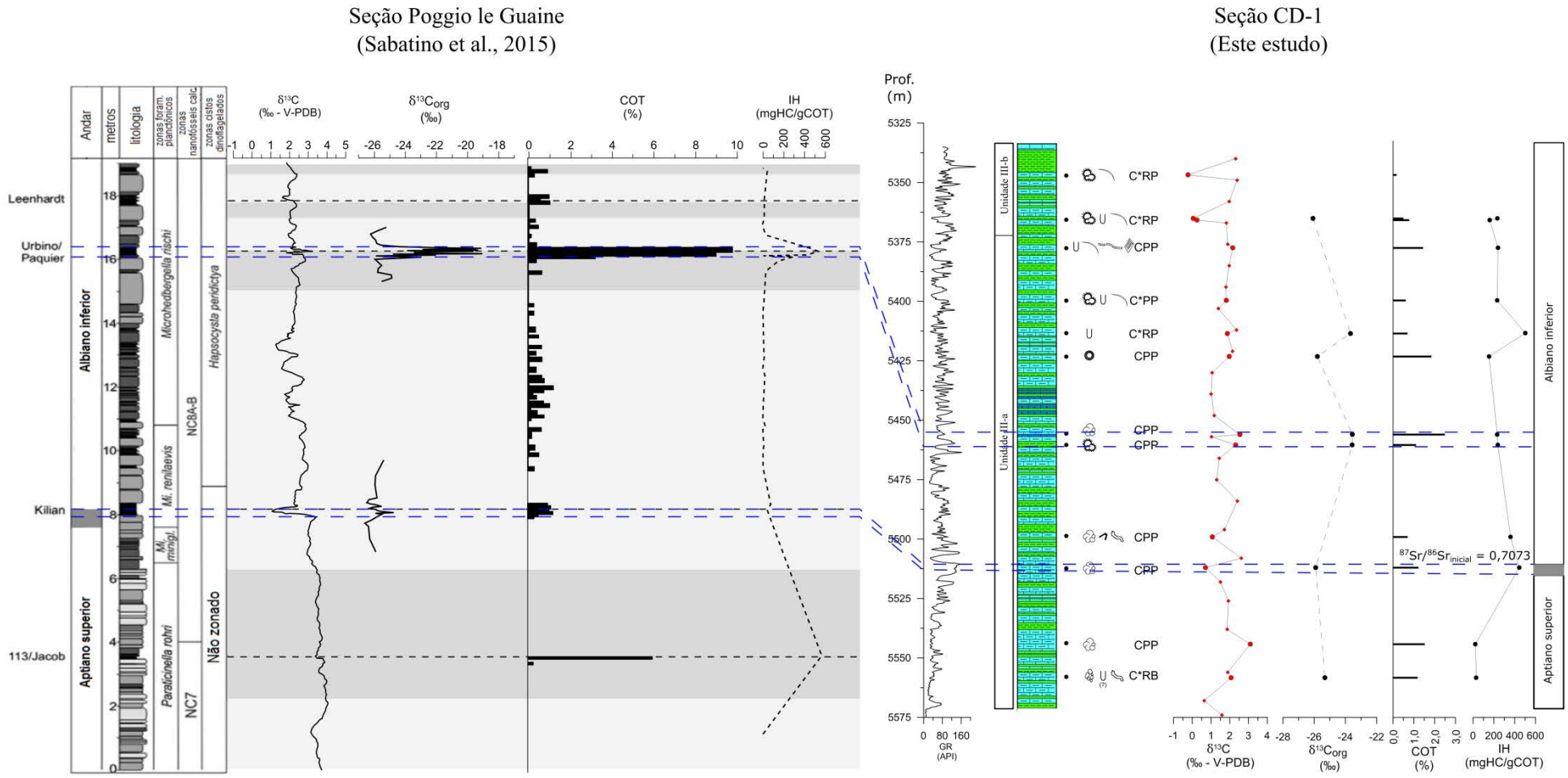


Figura 84: Corelação da Unidade III do presente estudo, Bacia de Campos, com a seção Poggio le Guaine, na Bacia Umbria-Marche (Sabatino *et al*., 2015). As linhas tracejadas azuis correlacionam os níveis Kilian e Paquier/Urbino, referentes ao evento anóxico oceânico OAE 1b, neoaptiano-eoalbiano. A razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial é de 0,7073 para o nível Kilian correlacionado, intervalo portador do limite Aptiano/Albiano.

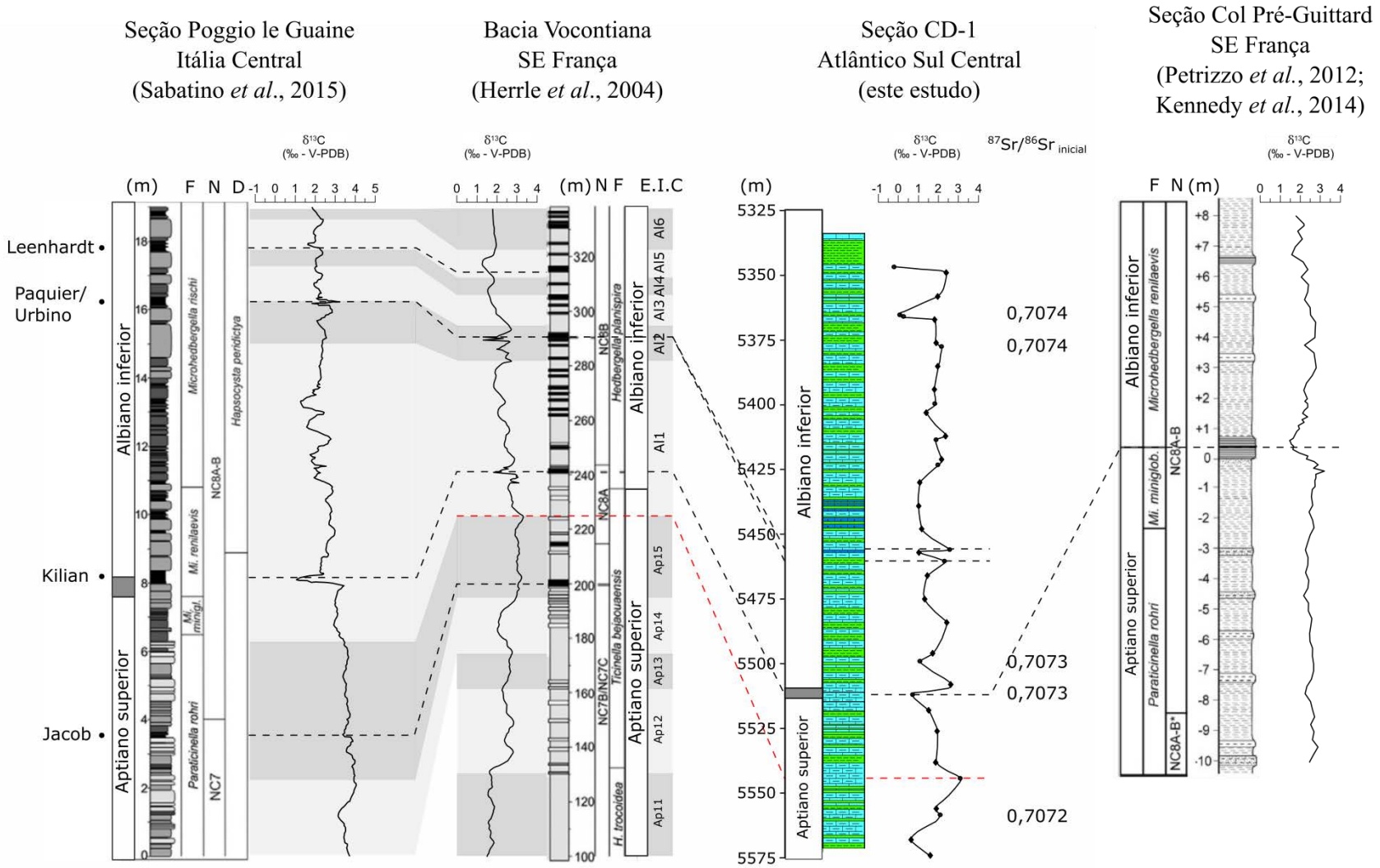


Figura 85: Correlação da Unidade III da seção estudada com as seções tetianas Poggio le Guaine (SABATINO *et al*., 2015), seção composta da Bacia Vocontiana (HERRLE *et al*., 2004) e seção Col de Pré-Guittard (KENNEDY *et al*., 2014; PETRIZZO *et al*., 2012). A linha de correlação referente ao nível Kilian marca o limite Aptiano – Albiano. A seção da Bacia Vocontiana teve seu limite reposicionado, de acordo com Hubber *et al*. (2011). A linha tracejada vermelha correlaciona o limite proposto por Herrle *et al*. (2004) para o limite Aptiano – Albiano.

Condições subóxicas/anóxicas já haviam sido detectadas na deposição de sedimentos marinhos neoaptiano-eoalbianos no Atlântico Sul Central (KOUTSOUKOS *et al*., 1991; BOLLI *et al*., 1978). Koutsoukos *et al*. (1991) associaram a deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica (COT de 2-12%, IH de até 709 mgHC/gCOT) a eventos de alta produtividade e hipoxia no Aptiano superior – Albiano inferior da Bacia de Sergipe, na porção norte do Atlântico Sul Central. Os autores chegam a considerar evento OAE 1, porém consideraram mais determinantes os efeitos locais referentes ao padrão de circulação de águas no proto-Atlântico Sul, com base nos modelos de Natland (1978) e Summerhayes (1987). As águas mais quentes e densas (alta salinidade) desse mar restrito impediriam as incursões oceânicas de alcançarem maiores profundidades, mantendo a coluna d'água estratificada com fundo anóxico.

Na região sul do Atlântico Sul Central, estudos dos calcários marinhos imediatamente pós-sal das bacias de Campos e Santos (Grupo Macaé e Formação Guarujá, respectivamente) apontaram para condições de baixa bioprodutividade e hipersalinidade, com fundo hipóxico, para a deposição da sequência carbonática nerítica rasa (DIAS-BRITO, 1982; 1987, 1995; DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986; RODRIGUES; TAKAKI, 1987). A biota era dominada por organismos oportunistas, mais adaptados a condições estressantes. As áreas distais eram dominadas por favuselidos, pitonelidos, colomielidos e crinoides pelagicos de afinidade tetiana (DIAS-BRITO, 1982; 1995; DIAS-BRITO; FERRÉ, 2001). Segundo estes trabalhos, a ausência de organismos tetianos de águas rasas, como rudistas e orbitolinidos, foi atribuída a tais condições desfavoráveis (quente e hipersalino), resultando em baixa diversidade no extremo sul do golfo.

Nesta mesma região latitudinal do Atlântico Sul Central, no lado africano, o poço DSDP 364 perfurado na Bacia da Angola alcançou uma seção de folhelhos negros sapropélicos e calcários laminados neoaptianos-eoalbianos, depositados em condições euxínicas em períodos de alta bioprodutividade (BOLLI *et al*., 1978). Conforme o modelo paleogeográfico de Azevedo (2001; 2004; Figura 86), o proto-Atlântico Sul Central possuía um padrão de circulação lagunar, com balanço hídrico negativo, no qual a evaporação supera o ingresso de águas fluviais. A fisiografia assimétrica contribuiu para o desenvolvimento de sub-bacias desaeróbicas próximas aos eixos de acresção, na qual o lado brasileiro apresentava o desenvolvimento de uma plataforma mais extensa, com fundos oxigenados, enquanto a parte africana possuia plataforma mais curta e maiores gradientes, com fundos desaeróbicos.

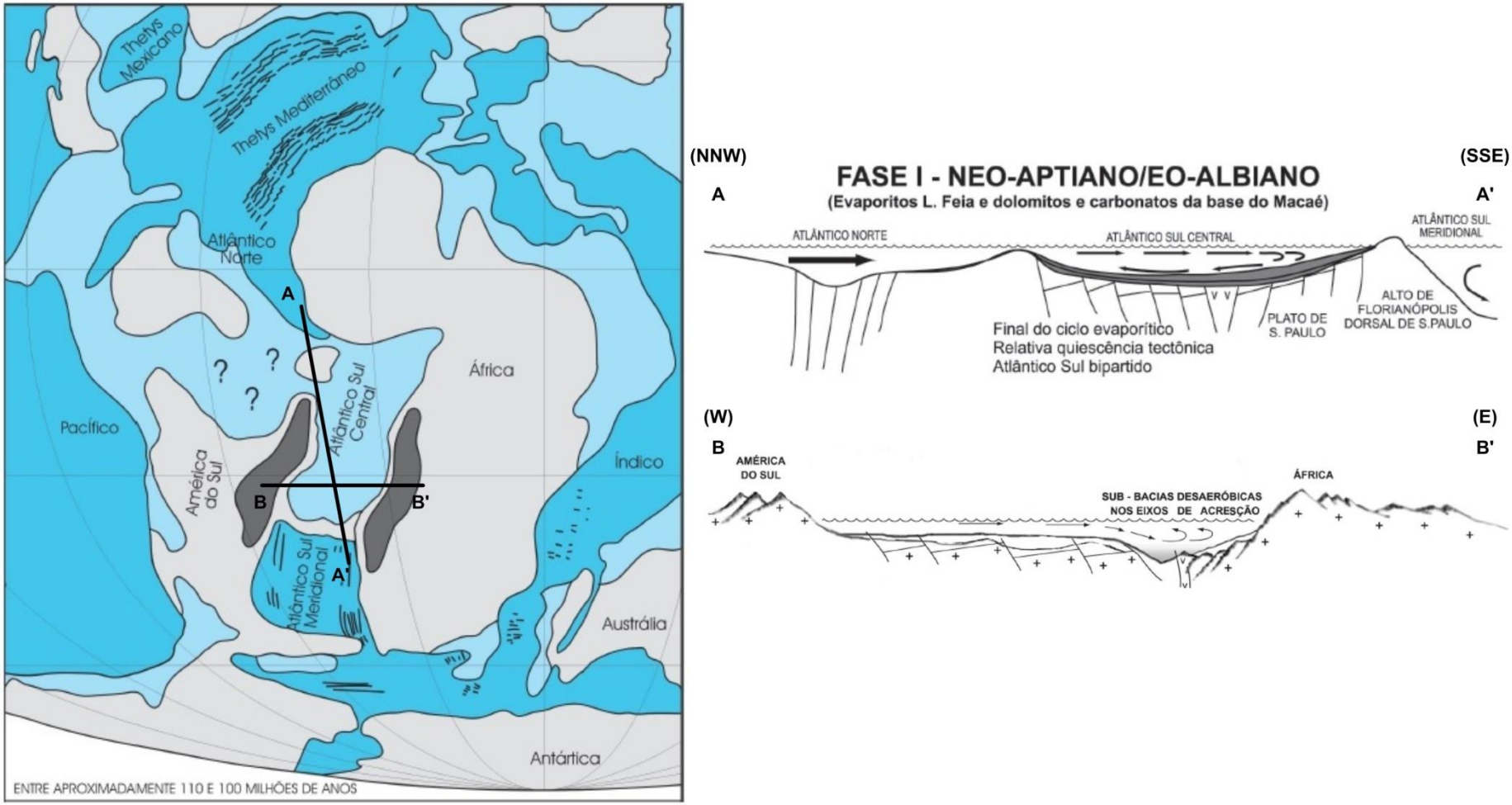


Figura 86: Modelo Paleogeográfico/paleoceanográfico para o Atlântico Sul Central, segundo Azevedo (2004).

Conforme o apresentado para o Atlântico Sul Central, a seção estudada confirma em parte o exposto. A presença de fauna planctônica tetiana, representada essencialmente por baixa diversidade de foraminíferos planctônicos hedbergeliformes, colomielidos e microcrinoides, nas fácies distais, e ostracodes e poucos foraminíferos bentônicos nas fácies mais proximais corrobora a ideia de um ambiente restrito estressante, atribuído à hipersalinidade e altas temperaturas. A presença marcante da *Favusella washitensis* confirmam o caráter de águas neríticas (DIAS-BRITO, 1982; 1995; DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986; RODRIGUES; TAKAKI, 1987), com baixa influência de águas oceânicas.

Os calcários da Unidade III, intercalados a folhelhos negros, apresentam altos teores de COT, com altos IH associados, anomalias ausentes ou positivas de Ce e evidências do processo de sulfato-redução dominante no meio eodiagenetico, apontando para condições de fundo anóxicas e até mesmo euxínicas, como constatado na Bacia de Kwanza (BOLLI *et al*., 1978; NATLAND, 1978). Esta interpretação corrobora a alteração feita por Dias-Brito (1995), na qual a deposição dos calcários da fase eo-mesoalbiana das bacias da margem sudeste brasileira teria ocorrido em fundo hipóxico, ao contrario do interpretado por trabalhos anteriores que consideravam ventilação do fundo (e.g. DIAS-BRITO, 1982). O autor chegou a esta mudança devido à observação do conteúdo restrito de organismos bentônicos nesta fase, porém com a interpretação de ambiente oligotrófico, dados os baixos teores de COT das rochas estudadas. Todavia, os altos teores de COT dos calcários da Unidade III da seção estudada, aliados à progressiva diminuição do fracionamento isotópico de carbono ($\Delta^{13}C$) e aumento das taxas de soterramento (f_{org}), até seu máximo na porção intermediária da unidade (Figura 81), sugerem alta bioprodutividade na bacia neste intervalo, ao menos para as porções mais distais.

Isto implica que as condições anóxicas também estavam presentes nas porções distais da Bacia de Campos e, possivelmente em outras bacias da margem sudeste, em profundidades mais rasas comparadas ao lado africano. Os calcários estudados pelos trabalhos das décadas de 1980 e 1990 citados correspondem, em sua maioria, a porções mais proximais das bacias da margem sudeste brasileira, nos quais foram detectadas estruturas de bioturbação e baixos teores de COT, correspondentes às condições oxigenadas de fundo. O presente estudo da seção CD-1 em águas ultraprofundas da Bacia de Campos, nas áreas mais distais perfuradas, revela condições de preservação de matéria orgânica de longa duração, com deposição de calcários finos com altos teores de COT (>1%) intercalados a folhelhos negros. A associação ao evento anóxico oceânico OAE 1b, no Neoaptiano-Eoalbiano, justificaria a presença destas

condições em plataformas rasas no proto-Atlântico Sul, onde fatores locais ligados à paleogeografia e restrição marinha podem ter sido determinantes para o longo período de preservação de matéria orgânica.

Os eventos anóxicos oceânicos representam perturbações maiores no ciclo global do carbono, devido a profundas mudanças no clima e paleoceanografia. Apesar de o conceito ter sido introduzido há mais de trinta anos (SCHLANGER; JENKYNS, 1976), suas forçantes ainda são discutidas. Atualmente, estes eventos são associados a uma subida abrupta na temperatura, induzida pelo rápido influxo de CO_2 atmosférico, por fontes vulcânicas ou metanogênicas. Como resultado do aquecimento global e ciclo hidrológico acentuados, o aumento do intemperismo continental levaria ao aumento de nutrientes nos oceanos e lagos. O aumento do fluxo de matéria orgânica favoreceu a intensa demanda de O_2 na coluna d'água, assim como altas taxas de soterramento, resultando nos depósitos ricos em matéria orgânica associados. O progressivo sequestro de CO_2 pelo soterramento de matéria orgânica e pelas reações de intemperismo continental teria restabelecido o equilíbrio climático, porém deixando grandes mudanças na geoquímica dos oceanos na escala de dezenas a centenas de milhares de anos (JENKYNS, 2010).

Períodos de atividades vulcânicas e atividade hidrotermal acentuadas são tidos como causas prováveis para o rápido aumento de CO_2 atmosférico e da temperatura, registrado por quedas das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ próximas aos principais eventos anóxicos oceânicos (JONES; JENKYNS, 2001; Figura 87), assim como encontrado neste estudo. Jones e Jenkyns (2001) atribuem tais quedas na razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ ao aumento da atividade hidrotermal associado a períodos de alta produção de crosta oceânica nas dorsais (excursões negativas de $^{87}Sr/^{86}Sr$), a partir de que as variações no fluxo de Sr fluvial modeladas não seriam suficientes para gerar tais mudanças. Ainda segundo os autores, como observado na Figura 87, os OAE não ocorrem exatamente ao longo dos períodos propostos para alta atividade hidrotermal e produção de crosta oceânica acelerada, sugerindo que este processo pré-condiciona os oceanos e mares para tais eventos.

O aumento da produção de crosta oceânica influenciaria na subida de nível do mar eustático, expandindo as condições de preservação de matéria orgânica até as margens continentais. Adicionalmente há o aumento da produção de águas profundas quentes e salinas, como as caracterizadas no Atlântico Sul Central (DIAS-BRITO, 1987; 1995), estimulando ressurgências, que por sua vez reciclam os nutrientes de fundo e mantém a alta produtividade

(ARTHUR; SCHLANGER; JENKYNS, 1987). A excursão negativa mais longa de $^{87}Sr/^{86}Sr$ se encontra ao longo do Aptiano, com mínimo de 0,7072 pouco antes ao limite Aptiano – Albiano, tendo pré-condicionado o OAE 1b (Figura 87). Esta relação explicaria por que eventos anóxicos oceânicos não estariam relacionados a todas as altas de nível do mar e por que não coincidem com o tempo de instalação de atividade hidrotermal elevada, sendo efeito decorrente destes dois processos (JONES; JENKYNS, 2001).

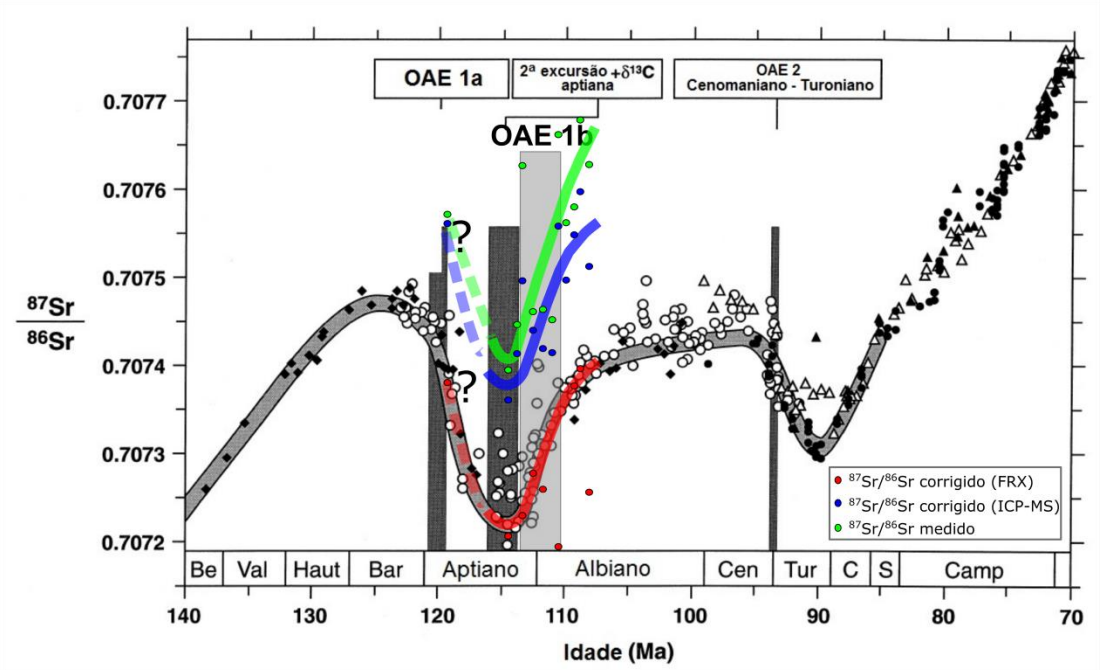


Figura 87: Associação dos eventos anóxicos oceânicos à curva da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$, segundo Jones e Jenkyns (2001), com o ajuste para as amostras analisadas na seção estudada. É indicado o intervalo referente ao OAE 1b neoaptiano-neoalbiano.

O aumento do intemperismo continental, devido ao alto CO_2 atmosférico, levaria além do aumento do influxo de nutrientes, ao aumento das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$. Essa relação é perfeitamente observada ao longo da Unidade III, depositada em tempos do OAE 1b, com mínimo da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,7072) em sua base, com valores progressivamente mais radiogênicos para o topo, dada a maior influência do influxo continental (subunidade III-b, AM-5; Figura 80). Em mares restritos, condições hipersalinas e quentes favoreceriam a estratificação da coluna d'água, como sugerido por Koutsoukos *et al*. (1991) para a deposição de sedimentos neoaptiano-eoalbianos ricos em matéria orgânica na Bacia de Sergipe. Tais condições podem ter sido responsáveis para evolução de águas pouco oxigenadas (subóxicas) para condições de anoxia e até mesmo euxínicas, sendo esta última geoquimicamente mais importante (JENKYNS, 2010).

Folhelhos dos eventos anóxicos oceânicos contêm biomarcadores derivados de bactérias verdes de enxofre (*green sulfur bacteria*) que demandam luz e HS^- livre na coluna d'água, implicando em condições euxínicas na zona fótica. Tais bactérias são encontradas nos eventos anóxicos do Toarciano, Aptiano e Cenomaniano-Turoniano associados a mares restritos estratificados (JENKYNS, 2010). Mesmo que estes biomarcadores ainda não tenham sido encontrados para o OAE 1b (KUYPERS *et al*., 2002), estas condições poderiam estar presentes em sua expressão no Atlântico Sul Central.

Como defendido por Trabucho-Alexandre *et al*. (2011), a expressão litológica local de um evento anóxico oceânico depende do contexto paleogeográfico e paleodeposicional, assim como paleoclima regional. Os mecanismos relacionados às forçantes globais teriam papel central na deposição síncrona de sedimentos ricos em matéria orgânica, porém as fácies deposicionais são particulares de cada contexto. A correlação é possível a partir do registro da perturbação do ciclo global do carbono por meio do parâmetro $\delta^{13}C$.

No Atlântico Sul Central, o clima mais seco ainda predominava na fase marinha restrita, logo após a extensa deposição dos evaporitos da fase transicional, representada pelas sequências carbonáticas imediatamente pós-sal (DIAS-BRITO; AZEVEDO, 1986). Portanto, este estudo propõe que os calcários ricos em matéria orgânica da Unidade III, assim como aqueles estudados por Koutsoukos *et al*. (1991), representam a expressão litológica particular do OAE 1b no Atlântico Sul Central nos tempos neoaptianos-eoalbianos.

Na Unidade III da seção estudada, também estão presentes folhelhos negros como os associados aos eventos anóxicos, detectados em amostras de calha, intercalados aos calcários analisados. Porém, dada a indisponibilidade de amostras laterais, não puderam ser realizadas análises de COT e pirólise nestas rochas, que podem apresentar conteúdos ainda maiores que os encontrados nos calcários. Carbonatos ricos em Mn foram estratigraficamente associados a folhelhos negros e representariam seu equivalente lateral em zonas de mínimo O_2 (HETZEL *et al*., 2009; JENKYNS *et al*, 1991; RENARD *et al*., 2005), assim como considerado neste estudo (Figura 80), porém ainda sob condições anóxicas, como mostram os dados geoquímicos e microfaciológicos (item 6.2).

Portanto, a partir das evidências faciológicas e quimioestratigráficas deste estudo é proposta a associação dos calcários neoaptianos-eoalbianos distais da Unidade III ao evento anóxico oceânico OAE 1b, como sua expressão litológica no Atlântico Sul Central. O intervalo neoaptiano-eoalbiano das porções mais distais da Bacia de Campos, e possivelmente

das bacias vizinhas, é apontado como potencial gerador, com condições de preservação de matéria orgânica acentuadas por processos locais de restrição no proto-Atlântico Sul Central. A zona de máxima preservação de matéria orgânica marinha (maiores teores de COT e IH) é associada ao nível Paquier, com distribuição geográfica mais ampla e condições extremas do OAE 1b, dada a máxima bioprodutividade e condições de anoxia (SABATINO *et al*., 2015).

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

A seção distal CD-1, na Bacia de Campos, foi dividida em seis unidades informais (I a VI), a partir dos perfis geofísicos, amostras de calha e laterais e análises geoquímicas, abrangendo o intervalo do Aptiano superior ao Cenomaniano. Da base para o topo, Unidade I (Aptiano superior?) apresenta *grainstones*, *packstones*, *wackestones* e *mudstones* dominados por organismos bentônicos e se encontra sob uma camada de anidrita alóctone (Unidade II). A Unidade III (Aptiano superior-Albiano inferior) é marcada por intercalações de calcários finos (*wackestones* e *mudstones*) e folhelhos, dominados por organismos planctônicos, com destaque para foraminíferos e colomielidos. A Unidade IV (Albiano médio a superior) registra o início da entrada de material terrígeno arenoso, culminando na deposição de pacotes de arenitos turbidíticos, característicos da Unidade V (Albiano médio a superior). Por fim, a Unidade VI (Albiano superior-Cenomaniano) é composta por intercalações de margas, calcilutitos e folhelhos, com presença de radiolários, representando o progressivo afogamento da plataforma.

Os perfis isotópicos de C e O das amostras de calha mostraram suaves excursões negativas até a profundidade 4890 m, onde há uma quebra nos perfis, que subdividiu a Unidade VI em duas subunidades. Estas excursões negativas condizem com a história deposicional da bacia, podendo indicar clima progressivamente mais úmido, com maior contribuição de águas fluviais e progressiva dessalinização da bacia. Após a quebra isotópica, o perfil de $\delta^{13}C$ continua em tendência negativa, enquanto o perfil $\delta^{18}O$ apresenta uma suave excursão positiva para o topo, podendo representar menores temperaturas.

A partir da análise de amostras laterais, o estudo microfaciológico e quimioestratigráfico foi detalhado nas unidades I e III. As amostras foram divididas em seis subgrupos de microfácies, com clara distinção entre as unidades. A Unidade I é composta *wackestones* e *packstones* bioclásticos com organismos bentônicos (CCB e C*CB), com a presença de processos diagenéticos mais intensos, devido à maior compactação e pureza das rochas carbonáticas. A Unidade III compõe-se por *mudstones* e *wackestones* bioclásticos, dominados por fauna planctônica (CPP, C*PP e C*RP), com destaque para associação tetiana *Favusella washitensis*, *Colomiella recta* e *Microcalamoides diversus*, encontrada em trabalhos prévios nas bacias de Santos e Jequitinhonha (DIAS-BRITO, 1995; DIAS-BRITO; FERRÉ, 2001; CARVALHO *et al*., 1999). A geoquímica elementar mostrou distribuição dos litófilos relacionada à presença de silte detrítico nos carbonatos e permitiu a subdivisão da

Unidade III. A subunidade III-b, no topo da unidade, possui maior conteúdo de terrígenos na fração silte (C*RP), depositados em condições mais oxidantes, com presença de óxidos de Fe e Mn. A subunidade III-a compõe-se por calcários mais puros, com altos teores de COT e altos IH, além da presença de pirita framboidal marcante, apontando para sulfato-redução e condições deposicionais redutoras.

As microfácies carbonáticas descritas, por sua vez, foram dispostas em cinco associações microfaciológicas em um modelo de rampa carbonática. A AM-1 corresponde à rampa protegida/interbanco, em ambiente de baixa energia, enquanto a AM-2 representa os flancos de banco com material retrabalhado do banco carbonático e da AM-1. Estas associações constituem a Unidade I, em porção mais proximal da rampa, com fundos oxigenados. A AM-3 corresponde à rampa média, abaixo do NBO, com bioturbações e ocorrência esporádica de organismos bentônicos junto aos planctônicos, ainda com fundo oxigenado, porém com teores apreciáveis de COT. A AM-4 ocupa a rampa média/externa, dominada por organismos planctônicos, com os maiores teores de COT, favorecido por condições anóxicas de fundo. Esta associação se intercala com folhelhos, posicionados nos depocentros da bacia. Por fim, a AM-5 corresponde a depósitos carbonáticos alóctones associados a correntes de turbidez, com menores teores de COT, associados a condições mais oxidantes. As associações AM-3, AM-4 e AM-5 se encontram na Unidade III, em ambiente relativamente mais distal. Anomalias positivas de Eu encontradas nos calcários das unidades I e III sugeriram influência de fluidos hidrotermais associados à formação de crosta oceânica, apontando para certa proximidade dos ambientes deposicionais à Dorsal Mesoatlântica.

A diminuição do fracionamento isotópico de carbono entre o carbonato e matéria orgânica, associado ao aumento das taxas de soterramento de carbono orgânico, da base até a porção intermediária da Unidade III, sugeriram aumento progressivo da bioprodutividade. Esta tendência culminou no intervalo de máxima bioprodutividade e máximo soterramento de matéria orgânica, inserido dentro da zona de Máxima Preservação de Matéria Orgânica (MPMO), na qual estão os maiores teores de COT. A presença de altos teores de COT em microfácies associadas a condições oxigenadas sugeriu que condições oxirredutoras não foram determinantes no acúmulo e preservação de matéria orgânica nos sedimentos, porém condições anóxicas na MPMO favoreceram a maior preservação e podem ter sido decorrentes de períodos de alta bioprodutividade, o que teria gerado alta demanda de O_2 na coluna d'água. Altos índices de hidrogênio e temperaturas máximas de geração apontaram para matéria orgânica marinha próxima à janela de geração de óleo.

Apesar dos calcários das unidades I e III apresentarem baixos teores de Sr e altas razões Rb/Sr, a tendência do perfil da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ apresentou ajuste compatível ao intervalo Aptiano superior-Albiano inferior da curva global de Bralower *et al*. (1997). Os valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ corrigidos para esta idade visaram descontar os efeitos do ^{87}Sr radiogênico sobre as razões iniciais e foram compatíveis aos valores encontrados para o intervalo ajustado da curva global. Os dados microfaciológicos corroboram esta idade de deposição, devido à presença da associação *F. washitensis*, *C. recta* e *M. diversus* (DIAS-BRITO; FERRÉ, 2001; FERRÉ *et al.*, 1999; LONGORIA; MONREAL, 2009).

Considerado a idade neoaptiana-eoalbiana para deposição destas unidades, o evento de preservação de matéria orgânica caracterizado na Unidade III pode ser correlacionado ao evento anóxico oceânico OAE 1b, permitindo também a correlação com seções tetianas por meio da curva de $\delta^{13}C$ (HERRLE *et al*., 2004; SABATINO *et al*., 2015; PETRIZZO *et al*., 2012; KENNEDY *et al*., 2014). O limite Aptiano – Albiano foi sugerido para a seção estudada, associado ao mínimo valor da excursão negativa que precede o nível Kilian do OAE 1b, posicionado junto aos bioeventos de foraminíferos planctônicos nas propostas mais recentes de definição deste limite (KENNEDY *et al*., 2014). O nível Paquier, de maior distribuição geográfica e considerado representante das condições mais extremas do OAE 1b, foi correlacionado ao intervalo de máxima preservação e soterramento de matéria orgânica na seção estudada.

Desta forma, os calcários ricos em matéria orgânica da Unidade III representariam a expressão do evento anóxico oceânico OAE 1b no Atlântico Sul Central, de idade neoaptiana-eoalbiana, sob condições acentuadas de anoxia decorrentes dos padrões de circulação de mar restrito quente e hipersalino (KOUTSOUKOS *et al*., 1991). Isto implica que as condições de anoxia e preservação de matéria orgânica antes consideradas presentes apenas em sub-bacias profundas na margem africana para este intervalo, foram mais abrangentes e também estão presentes nas porções mais distais e/ou de maiores paleobatimetrias da margem brasileira. Adicionalmente, confirma a abrangência geográfica do evento anóxico oceânico OAE 1b e a sincronicidade dos depósitos ricos em matéria orgânica. Sob a ótica da exploração petrolífera, o intervalo neoaptiano-eoalbiano em seções distais, representado pela Unidade III, deve considerado como um potencial gerador petrolífero para as bacias da Margem Continental Brasileira. Recomendam-se maiores investigações nos folhelhos intercalados aos calcários desta unidade, que podem conter teores de matéria orgânica ainda maiores, e análises

bioestratigráficas que corroborem ou não a presença do limite Aptiano – Albiano, por meio de foraminíferos planctônicos e nanofósseis calcários, principalmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIBO, D.S.; NOZAKI, Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 363-372, 1999.

ARAI, M. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 17(2), p. 331-351, 2009.

ARAI, M. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44(2), p. 339-350, 2014.

ARTHUR, M.A.; SCHLANGER, S.O.; JENKYNS, H.C. The Cenomanian-Turonian Oceanic Anoxic Event, II. Palaeoceanographic controls on organic matter production and preservation. In: BROOKS, J.; FLEET, A.J. **Marine Petroleum Source Rocks**. Special Publication of Geological Society of London, v. 26, p. 401-420, 1987.

AZEVEDO, R.L.M. **O albiano no Atlaˆ tico Sul estratigrafia, paleoceanografia e relac¸ es globais**. Tese de Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 265 p., 2001.

AZEVEDO, R.L.M. Paleoceanografia e a evolução do Atlântico Sul no Albiano. **Boletim de Geociências da** PETROBRAS, v. 12(2), p. 231-249, 2004.

AZEVEDO, R.L.M.; GOMIDE, J.; VIVIERS, M.C. Geo-história da Bacia de Campos, Brasil: do Albiano ao Maastrichtiano. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17(2), p. 139-146, 1987.

BANCO DE DADOS DE EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. http://www.bdep.gov.br/, acessado em 2014.

BANNER, J.L. Application of the isotope and trace element geochemistry of strontium to studies of diagenesis in carbonate systems. **Sedimentology**, v. 42, p. 805-824, 1995.

BANNER, J.L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. **Earth-Science Reviews**, v. 65, p. 141-194, 2004.

BANNER, J.L.; HANSON, G. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water–rock interaction with applications to carbonate diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 3123-3137, 1990.

BAU, M.; DULSKI, P. Comparing yttrium and rare earth in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. **Chemical Geology**, v. 155, p. 77-90, 1999.

BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. **Precambrian Research**, v. 79, p. 37-55, 1996.

BELLANCA, A.; MASETTI, D.; NERI, R. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. **Chemical Geology**, v. 141, p. 141-152, 1997.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 605–615, 1984.

BERTRAM, C.J.; ELDERFIELD, H. The geochemical balances of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. **Geochimica et. Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 1957-1986, 1993.

BOGGS JR, S.; KRINSLEY, H. **Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks**. Cambridge University Press, Cambridge, 2006. 165 p.

BOLHAR, R.; VAN KRANENDONK, M.J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. **Precambrian Research**, v. 155, p. 229-250, 2007.

BOLLI, H.M.; RYAN, W.B.F.; FORESMAN, J.B.; HOTTMAN, W.E.; KAGAMI, H.; LONGORIA, J.F.; MCKNIGHT, B.K.; MELGUEM, M.; NATLAND, J.; PROTO-DECIMA, F.; SIESSER, W.G. Angola continental margin – sites 364 and 365. In: BOLLI, H.M.; RYAN, W.B.F., *et al*. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**. United States Government Printing Office, Washington D.C., v. 40, p. 357-455, 1978.

BONET, F. Zonificación microfaunistica de las calizas cretácicas del este de México. **Boletín de la Asociación Mexicana de Geologos Petroleros**, v. 8, p. 389-488, 1956.

BRALOWER, T.J.; FULLAGAR, P.D.; PAULL, C.K.; DWYER, G.S.; LECKIE, R.M. Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections. **Geological Society of America Bulletin**, v. 109(10), p. 1421-1442, 1997.

BRAND, U.; VEIZER, J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 50, p. 1219-1236, 1980.

BROWN, J.S. Suggested use of the word microfacies. **Economic Geology**, v. 38, p. 325, 1943.

BRUHN, C.H.L.; GOMES, J.A.T.; LUCCHESE, C.D.; JOHANN, P.R.S. 2003. Campos basin: reservoir characterization and management - Historical overview and future challenges. Paper OTC 15220 presented at the Offshore Technology Conference, Houston, Texas. 14 p.

BUDD, D.A.; HAMMES, U.; WARD, W. B. Cathodoluminescence in calcite cements: new insights on Pb and Zn sensitizing, Mn activation, and Fe quenching at low trace-element concentrations. **Journal of Sedimentary Research**, v. 70, p. 217–26, 2000.

CAETANO, M.; VALE, C.; ANES, B.; RAIMUNDO, J.; DRAGO, T.; SCHIMDT, S.; NOGUEIRA, M.; OLIVEIRA, A.; PREGO, R. The Condor seamount at Mid-Atlantic Ridge as a supplementary source of trace and rare earth elements to the sediments. **Deep-Sea Research II**, v. 98, p. 24-37, 2013.

CANFIELD, D.E. Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments. **Deep-Sea Research**, v. 36, p. 121-138, 1989.

CANFIELD, D.E. Sulfate reduction in deep-sea sediments. **American Journal of Science**, v. 291, p. 177-188, 1991.

CARVALHO, M.D.; DIAS-BRITO, D.; FERRÉ, B. Bacia de Jequitinhonha – novas indicações de águas tetianas no Atlântico Sul. **Boletim do 5º Simpósio do Cretáceo do Brasil**, Rio Claro, SP, p. 643-649, 1999.

CHANG, H.K.; KOWSMANN, R.O. Interpretação genética das sequências estratigráficas das bacias da margem continental brasileira. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17, n. 2, p. 74-80, 1987.

CHEVALIER, J.; FISCHER, M. Présence de *Colomiella* Bonet (Calpionellidea) dans le Crétace inférieur (Madiéla) du Gabon. **Cah. Micropaléontologie**, v. 2, p. 29-34, 1982.

COCCIONI, R.; SABATINO, N.; FRONTALINI, F.; GARDIN, S.; SIDERI, M.; SPROVIERI, M. The neglected history of Oceanic Anoxic Event 1b: insights and new data from the Poggio le Guaine section (Umbria–Marche Basin). **Stratigraphy**, v. 11, p. 245-282, 2015.

COOPER, B.S. Practical Petroleum Geochemistry. **Robertson Scientific Publications**, p. 40-48, 1990.

CUVILLIER, J. Le notion de 'microfacies' et ses applications. **VIII Congreso Nazionale di Metano e Petroleo**, I, p. 1-7, 1952.

DANILOVA, A.; PEJOVIC, D. First discovery of Colomiellas and radiolitids in Aptian of East Serbia. **Acad. Serbe Sci. Arts**., v. 21, p. 101-104, 1981.

DE BAAR, H.J.W.; BREWER, P.G.; BACON M.P. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1955-1963, 1985.

DE BAAR, H.J.W.; GERMAN, C.R.; ELDERFIELD, H.; VAN GAANS, P. Rare earth element distribution in anoxic waters of the Carioca Trench. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 1203-1219, 1988.

DE BAAR, H.J.W.; SCHIJF, J.; BYRNE, R.H. Solution chemistry of the rare-earth elements in seawater. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 357-373, 1991.

DELVAUX, D.; MARTIN, H.; LEPLAT, P.; PAULET, J. Comparative Rock-Eval pyrolysis as an improved tool for sedimentary organic matter analysis. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 1221-1229, 1990.

DEMERCIAN, L.S.; SZATMARI, P.; COBBOLD, P.R. Style and pattern of salt diapirs due to thin-skinned gravitational gliding, Campos and Santos basins, offshore Brazil. **Tectonophysics**, v. 228, p. 393-433, 1993.

DIAS, J.L. Estratigrafia e sedimentação dos evaporitos neoaptianos na margem leste brasileira. In: MOHRIAK, W.U.; SZATMARI, P.; ANJOS, S.M.C. **Sal: Geologia e Tectônica**. Beca, São Paulo, p. 222-231, 2009.

DIAS-BRITO, D. A Bacia de Campos no Mesocretáceo: uma contribuição à paleoceanografia do Atlântico Sul Primitivo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17(2), p. 162-167, 1987.

DIAS-BRITO, D. **Calcisferas e microfácies em rochas carbonáticas pelágicas mesocretáceas**. Tese de Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 688 p., 1995.

DIAS-BRITO, D. Evolução paleoecológica da Bacia de Campos durante a deposição dos calcilutitos, marga e folhelhos da Formação Macaé (Albiano e Cenomaniano?). **Boletim Técnico Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 25(2), p. 84-97, 1982.

DIAS-BRITO, D. Global stratigraphy, palaeobiogeography and palaeoecology of Albian-Maastrichtian pithonellid calcispheres: impact on Tethys configuration. **Cretaceous Research**, v. 21(2-3), p. 315-349, 2000.

DIAS-BRITO, D. Ocorrência de calcisferas pelágicas em depósitos carbonáticos do Atlântico Sul: impacto na configuração paleoceanográfica do Tétis cretácico. In: **Simpósio sobre as Bacias Cretácicas Brasileiras**, 2, Resumos expandidos. Rio Claro, p. 30-34, 1992.

DIAS-BRITO, D. Registros de calpionelidos no cretáceo do Atlantico Sul: significado paleoceanográfico e implicações. **Boletim do 6º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil/ 2º Simpósio sobre el Cretacico de América del Sur**, São Pedro, SP, p. 311-316, 2002.

DIAS-BRITO, D. Usando pitonelidos e colomielidos para dividir o Albiano: um estudo a partir da margem sudeste do Brasil. **Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil**, Rio Claro, SP, p. 627-635, 1999.

DIAS-BRITO, D.; AZEVEDO, R.L.M. As sequências deposicionais marinhas da Bacia de Campos sob a ótica paleoecológica. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, 34, Anais. Goiânia, SBG, v. 1, p. 38-48, 1986.

DIAS-BRITO, D.; FERRÉ, B. Rovearinids (stemless crinoids) in the Albian carbonates of the offshore Santos Basin, southeastern Brazil: stratigraphic, palaeobiogeographic and palaeoceanographic significance. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 14(2), p. 203-218, 2001.

DULSKI, P. Interferences of oxide, hydroxide, and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 304, p. 193-203, 1994.

DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. **Classification of carbonate rocks**. American Association of Petroleum Geologists Memoir, p. 108-121, 1962.

ELDERFIELD, H.; GREAVES, M.J. The Rare Earth Elements in seawater. **Nature**, v. 296, p. 214-219, 1982.

EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H.A.; UREY, H.C. Carbonate-water isotope temperature scale. **Geological Society American Bulletin**, v. 62 p. 417-425, 1951.

ESPITALIÉ, J.; BORDENAVE, M.L. Rock-Eval pyrolysis. In: BORDENAVE, M.L. **Applied Geochemistry**. Éditions Technip, Paris, p. 237-261, 1993.

ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J.L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J.; BOUTEFEU, A. Rapid method for source rock characterization, and for determination of their petroleum potential and degree of evolution: **Revue de l'Institut Francais du Petrole et Annales des Combustibles Liquides**, v. 32(1), p. 23-42, 1977.

ESTEVES, F.R.; SPADINI, A.R.; SAITO, M. A sedimentação Albo-Turoniana (Formação Macaé) da Bacia de Campos. In: **Simpósio de Geologia Regional**, 1, Anais. Rio de Janeiro, SBG, p. 27-42, 1987.

EVAMY, B.D. The precipitational environment and correlation of some calcite cements deduced from artificial staining. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 39, p. 787–821, 1969.

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. John Wiley & Sons, New York, 1986, 589 p.

FERRÉ, B.; FERNANDEZ-GONZÁLEZ, M.; DIAS-BRITO, D. New insight into *Microcalamoides* Bonet, 1956; revised systematics and subsequent bearings. **Boletim do 5º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil**, Rio Claro, SP, p. 661-668, 1999.

FLÜGEL, E. **Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application**. Springer, Berlin, 2004. 976 p.

FOLK, R.L. Some aspects of recrystallization in ancient limestones. In: PRAY, L.C.; MURRAY R.C. **Dolomitization and limestone diagenesis: A symposium.** Society of. Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, v. 13, p. 14-48, 1965.

FÖLLING, P.G.; FRIMMEL, H.E. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. **Basin Research**, v. 14, p. 69-88, 2002.

FÖLLMI, K.B.; GODET, A.; BODIN, S.; LINDER, P. Interactions between environmental change and shallow water carbonate buildup along the northern Tethyan margin and their impact on the Early Cretaceous carbon isotope record. **Paleoceanography**, v. 21 PA4211, doi: 10.1029/ 2006PA001313. 2006.

FONT, E.; NÉDÉLEC, A.; TRINDADE, R.I.F.; MACOUIN, M.; CHARRIÉRE, A. Chemostratigraphy of Neoproterozoic Mirassol d'Oeste cap dolostones (Mato Grosso, Brazil): an alternative model for Marinoan cap dolostone formation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 250, p. 89-103, 2006.

FRIMMEL, H.E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. **Chemical Geology**, v. 258, p. 338-353, 2009.

GALE, A.S.; BOWN, P.; CARON, M.; CRAMPTON, J.; CROWHURST, S.J.; KENNEDY, W.J.; PETRIZZO, M.R.; WRAY, D.S. The uppermost Middle and Upper Albian succession at the Col de Palluel, Hautes-Alpes, France: An integrated study (ammonites, inoceramid bivalves, planktonic foraminifera, nannofossils, geochemistry, stable oxygen and carbon isotopes, cyclostratigraphy). **Cretaceous Research**, v. 32, p. 59-130, 2011.

GERMAN, C.R.; HERGT, J.; PALMER, M.R.; EDMOND, J.M. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. **Chemical Geology**, v. 155, p. 65-75, 1999.

GONZÁLEZ-LEÓN, C.M.; SCOTT, R.W.; LÖSER, H.; LAWTON, T.F.; ROBERT, E.; VALENCIA, V.A. Upper Aptian-Lower Albian Mural Formation: stratigraphy, biostratigraphy and depositional cycles on the Sonoran shelf, northern Mexico. **Cretaceous Research**, v. 29, p. 249-266, 2008.

GRADSTEIN, F.M.; OGG, J.G.; SCHMITZ, M.D.; OGG, G.M. **The Geologic Time Scale 2012**. Elsevier, Oxford, 2012. 1144 p.

GRADSTEIN, F.M.; OGG, J.G.; SMITH, A.G. **A geologic time scale 2004**. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. 589 p.

GROVES, J.R.; ALTINER, D. Survival and recovery of calcareous foraminifera pursuant to the end-Permian mass extinction. **Comptes Rendus Palevol**, v. 4, p. 487-500, 2005.

GUARDADO, L. R.; GAMBOA, L. A. P; LUCHESI, C. F. Petroleum geology of the campos basin, a model for a producing atlantic type basin. In: EDWARDS, J.D.; SANTOGROSSI, P.A. **Divergent/passive margin basins**. AAPG Memoir, Tulsa, v. 48, p. 3-79, 1989.

HABERMANN, D.; NEUSER, R.D.; RICHTER D.K. Lower limit of Mn^{2+} activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. **Sedimentary Geology**, v. 116, p. 13-24, 1998.

HABERMANN, D.; NEUSER, R.D.; RICHTER D.K. Quantitative high resolution analysis of Mn^{2+} in sedimentary calcite. In PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER D. **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer-Verlag, Berlin, p. 331–358, 2000.

HALVERSON, G.P.; DUDÁS, F.O.; MALOOF, A.C.; BOWRING, S.A. Evolution of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ composition of Neoproterozoic seawater. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 256, p. 103-119, 2007.

HART, M.; AMÉDRO, F.; OWEN, H. The Albian stage and substage boundaries. **Bulletin de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique**, Sciences de la Terre, v. 66, p. 45-56, 1996.

HAYES, J.M.; STRAUSS, H.; KAUFMAN, A.J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during past 800 Ma. **Chemical Geology**, v. 161, p. 103-125, 1999.

HERRLE, J.O.; KÖBLER, P.; FRIEDRICH, O.; ERLENKEUSER, H.; HEMLEBEN, C. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): a stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 218, p. 149-161, 2004.

HETZEL, A.; BÖTTCHER, M.E.; WORTMANN, U.G.; BRUMSACK, H.J. Paleo-redox conditions during OAE 2 reflected in Demerara Rise sediment geochemistry (ODP Leg 207). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 273, p. 302-328, 2009.

HOEFS, J. **Stable Isotope Geochemistry**. Springer-Verlag, Berlin, 2009. 285 p.

HOLLANDER, D.J.; MACKENZIE, J. A.; TEN HAVEN, H. L. A 200 year sedimentary record of progressive eutrophication in Lake Greifen (Switzerland): Implications for the origin of organic¬carbon rich sediments. **Geology**, v. 20, p. 825-828, 1992.

HOLLANDER, D.J.; MCKENZIE, J.A.; HSU, K.J.; HUC, A.Y. Application of a eutrophic lake model to the origin of ancient organic-carbon-rich sediments. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 7, p. 157-179, 1993.

HUANG, C.; HINNOV, L.A.; FISCHER, A.G.; GRIPPO, A.; HERBERT, T. Astronomical tuning of the Aptian Stage from Italian reference sections. **Geology**, v. 38, p. 899-902, 2010.

HUBER, B.T.; LECKIE, R.M. Planktic foraminiferal species turnover across deep-sea Aptian/Albian boundary sections. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 41, p. 53-95, 2011.

HUBER, B.T.; MACLEOD, K.G.; GRÖCKE, D.R.; MICHAL KUCERA, M. Paleotemperature and paleosalinity inferences and chemostratigraphy across the Aptian/Albian boundary in thesubtropical North Atlantic. **Paleoceanography**, v. 26, PA4221. http://dx.doi.org/10.1029/2011PA002178, 2011.

HUDSON, J.D. Stable isotopes and limestone lithification. **Journal of Geological Society**, v.133(6), p. 637-660, 1977.

JACOBSEN, S.B.; KAUFMAN, A.J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. **Chemical Geology**, v. 161, p. 37-57, 1999.

JAFFRÉS, J.B.D.; SHIELDS, G.A.; WALLMANN, K. The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. **Earth-Science Reviews**, v. 83, p. 83-122, 2007.

JENKYNS, H.C. Geochemistry of oceanic anoxic events. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 11(3), 30 p. 2010.

JENKYNS, H.C.; GÉCZY, B.; MARSHALL, J.D. Jurassic manganese carbonates of central Europe and the early Toarcian anoxic event. **The Journal of Geology**, v. 99, p. 137-149, 1991.

JONES, C.E.; JENKYNS, H.C. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. **American Jounal of Science**, v. 301, p. 112-149, 2001.

KAH, L.C. Depositional $\delta^{18}O$ signatures in Proterozoic dolostones: constraints on seawater chemistry and early diagenesis. In: GROTZINGER J.P., JAMES N.P. **Carbonate sedimentation and diagenesis in the evolving Precambrian world**. SEPM, Society for Sedimentary Geology, Special Publication, v. 67, p. 345-360, 2000.

KAMBER, B.S.; GREIG, A.; COLLERSON, K.D. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, p. 1041-1058, 2005.

KATZ, B.J. Limitations of "Rock-Eval" pyrolysis for typing organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 4, p. 195-199, 1983.

KATZ, M.E.; WRIGHT, J.D.; MILLER, K.G.; CRAMER, B.S.; FENNEL, K.; FALKOWSKI, P.G. Biological overprint of the geological carbon cycle. **Marine Geology**, v. 217, p. 323-338, 2005.

KAUFMAN, A.J.; JACOBSEN, S.B.; KNOLL, A.H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 120, p. 409-430, 1993.

KAUFMAN, A.J.; KNOLL A.H. Neoproterozoic variations in the C isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. **Precambrian Research**, v. 73, p. 27-49, 1995.

KENNEDY, W.J.; GALE, A.S.; BOWN, P.R.; CARON, M.; DAVEY, R.J.; GRÖCKE, D.; WRAY, D.S. Integrated stratigraphy across the Aptian-Albian boundary in the Marnes Bleues at the Col de Pré-Guittard, Arnayon (Brôme), and at Tartonne (Alpes-de-Haute-Provence), France: A candidate Global Boundary Stratotype Section and Boundary Point for the base of the Albian Stage. **Cretaceous Research**, v. 21, p. 591-720, 2000.

KENNEDY, W.J.; GALE, A.S.; HUBER, B.T.; PETRIZZO, M.R.; BOWN, P.; BARCHETTA, A.; JENKYNS, H.C. Integrated stratigraphy across the Aptian/Albian boundary at Col de Pré-Guittard (southeast France): a candidate Global Boundary Stratotype Section. **Cretaceous Research**, v. 51, p. 248–259, 2014.

KOCHHAN, K.G.D.; KOUTSOUKOS, E.A.M.; FAUTH, G., SIAL, A.N. Aptian-Albian planktic foraminífera from DSDP 364 (Offshore Angola): bioestratigraphy, paleoecology and paleoceanographic significance. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 43(4), p. 443-463, 2013.

KOUTSOUKOS, E.A.M. **Mid- to Late Cretaceous microbiostratigraphy, palaeoecology and paleogeography of the Sergipe basin, northeastern Brazil**. Ph.D Thesis, Polytechnic South West, Plymouth, England, 680 p., 1989.

KOUTSOUKOS, E.A.M.; DIAS-BRITO, D. Paleobatimetria da margem continental do Brasil durante o Albiano. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17(2), p.86-91, 1987.

KOUTSOUKOS, E.A.M.; LEARY, P.N.; HART, M.B. *Favusella* Michael (1972): evidence of ecophenotypic adaptation of a planktonic foraminifer to shallow-water carbonate environments during the mid-Cretaceous. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 19(4), p. 324-336, 1989.

KOUTSOUKOS, E.A.M.; MELLO, M.R.; AZAMBUJA FILHO, N.C.; HART, M.B.; MAXWELL, J.R. The Upper Aptian-Albian Succession of the Sergipe Basin, Brazil: an Integrated Paleoenvironmental Assessment. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 75, p. 479-498, 1991.

KROOPNICK, P. The distribution of ^{13}C in ΣCO_2 in the world oceans. **Deep-Sea Research**, v. 32, p. 57-84, 1985.

KUMP, L.R.; ARTHUR, M.A. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. **Chemical Geology**, v. 161, p. 181-198, 1999.

KUYPERS, M.M.M.; BLOKKER, P.; ERBACHER, J.; KINKEL, H.; PANCOST, R.D.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Massive expansion of marine Archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. **Science**, v. 293, p. 92-95, 2001.

KUYPERS, M.M.M.; BLOKKER, P.; HOPMANS, E.C.; KINKEL, H.; PANCOST, R.D.; SCHOUTEN, S.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 185, p. 211-234, 2002.

LANGFORD, F.F.; BLANC-VALLERON, M.M. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons *vs*. total organic carbon. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 74, p. 799-804, 1993.

LAWRENCE, M.G.; GREIG, A.; COLLERSON, K.D.; KAMBER, B.S. Rare earth elements and yttrium variability in South East Queensland waterways. **Aquatic Geochemistry**, v. 12, p. 39-72, 2006.

LING, H.F.; CHEN, X.; LI, D.; WANG, D.; SHIELDS-ZHOU, G.A.; ZHU, M. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval shallow water. **Precambrian Research**, v. 225, p. 110-127, 2013.

LIU, Y.G.; MIAH, M.R.U.; SCHMITT, R.A. Cerium, a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. **Geochimica et Cosmochimca Acta**, v. 5, p. 1361-1371, 1988.

LONGORIA, J.F. On the stratigraphic distribution of the tintinnid genus *Colomiella*. **Sociedad Geologica Mexicana Boletin**, v. 34, p. 97-99, 1973.

LONGORIA, J.F. Cretaceous biochronology from the Gulf of Mexico region based on planktonic microfossils. **Micropaleontology**, v. 30(3), p. 225-242, 1984.

LONGORIA, J.F.; MONREAL, R. Lithostratigraphy, microfacies, and depositional environments of the Mesozoico f the Sierra La Nieve, Coahuila, northeast Mexico. **Sociedad Geológica de España**, v. 4, p. 7-31, 1991.

LONGORIA, J.F.; MONREAL, R. The use of planktonic microfossils to resolve chronostratigraphic, tectonic, and paleogeographic uncertainties in the Lower Cretaceous of eastern Sonora, NW Mexico. In: **Geologic Problem Solving with Microfossils: A Volume in Honor of Garry D. Jones**. SEPM Special Publication, n. 93, p. 269-285, 2009.

LUDVIGSON, G.A.; JOECKEL, R.M.; MURPHY, L.R.; STOCKLI, D.F.; GONZÁLEZ, L.A.; SUAREZ, C.A.; KIRKLAND, J.I.; AL-SUWAIDI, A. The emerging terrestrial record of Aptian-Albian global change. **Cretaceous research**, v. 56, p. 1-24, 2015.

MACHEL, H.G. Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis. In PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER, D. **Cathodoluminescence in Geosciences**. Springer-Verlag, Berlin, p. 271-301, 2000.

MADHAVARAJU, J.; GONZALEZ-LEON, C.M.; LEE, Y.I.; ARMSTRONG-ALTRIN, J.S.; REYES-CAMPERO, L.M. Geochemistry of the Mural Formation (Aptian-Albian) of the Bisbee Group, Northern Sonora, Mexico. **Cretaceous Reasearch**, v. 31, p. 400-414, 2010.

MARSHALL, D. J. **Cathodoluminescence of Geological Materials**. Unwin Hyman, Boston, 1988. 146 p.

MCARTHUR, J.M.; HOWARTH, R.J.; SHIELDS, G.A. Strontium isotope stratigraphy. In: GRADSTEIN, F.; OGG, J.; SCHMITZ, M. D.; OGG, G. **The Geologic Time Scale 2012**. Elsevier, Amsterdam, p. 127-144, 2012.

MCKEE, E.D.; GUTSCHICK, R.C. History of the Redwall Limestone of northern Arizona. **Geological Society of America Memoir**, v. 114, p. 1-172, 1969.

MCKENZIE, D. Some remarks on the development of sedimentary basins. **Earth and Planet Science Letters**, v. 40, 25-32, 1978.

MCLENNAN, S.M. Rare earth elements geochemistry and the "tetrad" effect. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58(9), p. 2025-2033, 1994.

MCNULTY, C.L. Micropaleontological stratigraphic framework for the Cretaceous black lime wackestone-mudstone facies of the Gulf of Mexico. In: **Proceedings**, 4º Annual research Conference of the Gulf Coast, SEPM, Tulsa, p. 1176-1191, 1985.

MEYERS, W. J. Calcite cement stratigraphy: an overview. In: BARKER, C.E.; KOPP, O.C. **Luminescence microscopy: quantitative and qualitative aspects**. SEPM Short Course, v. 25, p. 133-148, 1991.

MEYERS, W.J. Calcite cement stratigraphy: an overview. In: **Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications**, SEPM Short Course, v. 25, p. 133-148, 1974.

MICHALÍK, J.; LINTNEROVÁ, O; REHÁKOVÁ, D.; BOOROVÁ, D.; SIMO, V. Early Cretaceous sedimentary evolution of a pelagic basin margin (the Manín Unit, central Western Carpathians, Slovakia). **Cretaceous Research**, v. 38, p. 68-79, 2012.

MICHALÍK, J.; SOTÁK, J. Lower Cretaceous shallow marine buildups in the Western Carpathians and their relationship to pelagic facies. **Cretaceous research**, v. 11, p. 211-227, 1990.

MICHARD, A.; ALBARÈDE, F.; MICHARD, G.; MINSTER, J.F.; CHARLOU, J.L. Rare earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13ºN). **Nature**, v. 303, 795-797, 1983.

MOFFETT, J. W. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. **Nature**, v. 345, 421-423, 1990.

MOHRIAK, W.U. Recursos energéticos associados à ativação tectônica mesozoico-cenozoica da America do sul. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO-

NEVES, B.B. **Geologia do continente sulamericano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. Beca, São Paulo, p. 293-318, 2004.

MOHRIAK, W.U. Tectônica compressional na fase transicional evporítica e marinha carbonática das bacias da margem leste brasileira. In: **Simposio Nacional de Estudos Tectônicos**, 10, Resumos expandidos. Curitiba, SBG, p. 73-74, 2005.

MOHRIAK, W.U. Tectônica de sal autóctone e alóctone na margem sudeste brasileira. In: MOHRIAK, W.U.; SZATMARI, P.; ANJOS, S.M.C. **Sal: Geologia e Tectônica**. Beca, Sao Paulo, p. 302-315, 2009.

MONOD, O.; BUSNARDO, R.; GUERRERO-SUASTEGUI, M. Late Albian ammonites from the carbonate cover of the Teloloapan arc volcanic rocks (Guerrero state, Mexico). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 13, p. 377-388, 2000.

MONREAL, R.; LONGORIA, J.F. Stratigraphy and structure of the Lower Cretaceous of Lampazos, Sonora (NW Mexico) and its relationship to the Gulf Coast Succession. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 84, p. 1811-1831, 2000.

MORROW, D.W.; MAYERS, I.R. Simulation of limestone diagenesis – a model based on strontium depletion. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 15, p. 376-396, 1978.

MUTTERLOSE, J.; BORNEMANN, A.; LUPPOLD, F.W.; OWEN, H.G.; RUFFELL, A.; WEISS, W.; WRAY, D.S. The Vöhrum section (northwest Germany) and the Aptian/Albian boundary. **Cretaceous Research**, v. 24, p. 203-252, 2003.

NATLAND, J.H. Composition, provenance and diagenesis od Cretaceous clastic sediments drilled on the Atlantic continental rise of Southern Africa, DSDP site 361. Implications for the early circulation of the South Atlantic. In: BOLLI, H.M.; RYAN, W.B.F., *et al*. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**. United States Government Printing Office, Washington D.C, v. 40, p. 1025-1061, 1978.

NAVARRO, M.S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C.B.; GIRARDI, V.A.V. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: Testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 32(2), p. 167-180, 2008.

NEWTON, R.; BOTTRELL, S. Stable isotopes of carbon and Sulphur as indicators of environmental change: past and present. **Journal of the Geological Society**, v. 164, p. 691-708, 2007.

NOZAKI, Y. Rare Earth Elements and their isotopes in the ocean. **Encyclopedia of Ocean Sciences**. Elsevier, v. 4, p. 2354-2366, 2001.

NOZAKI, Y.; ZHANG, J.; AMAKAWA, H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 148, p. 329-340, 1997.

NÚÑEZ-USECHE, F.; BARRAGÁN, R. Microfacies analysis and paleoenvironmental dynamic of the Barremian-Albian interval in Sierra del Rosario, eastern Durango state, Mexico. **Revista Mexicana de Ciencias Geológicas**, v. 29(1), p. 204-218, 2012.

OBREGÓN, J.P. Foraminiferos de la formacion La Peña. **Boletín de la Asociación Mexicana de Geologos Petroleros**, v. 11(3-4), p. 135-158, 1959.

OGG, J.G.; HINNOV, L.A. Cretaceous. In: GRADSTEIN, F.; OGG, J.; SCHMITZ, M. D.; OGG, G. **The Geologic Time Scale 2012.** Elsevier, Amsterdam, p. 793-854, 2012.

OJEDA, H.A.O. Structural framework, Stratigraphy and evolution of Brazilian Marginal Basins. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 66(6), p. 732-749, 1982.

ORR, W.L. Kerogen/asphaltene/sulphur relationships in sulphur-rich Monterey oils. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 499–516, 1986.

OWEN, H.G. The base of the Albian Stage; comments on recent proposals. **Cretaceous Research**, v. 23, p. 1-13, 2002.

PALMER, M.R.; EDMOND, J.M. Controls over the strontium isotope composition of river water: **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 2099-2111, 1992.

PATTAN, J.N.; PEARCE, N.J.G.; MISLANKAR, P.G. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. **Chemical Geology**, v. 221, p. 260-278, 2005.

PAULA-SANTOS, G.M.; BABINSKI, M; KUCHENBECKER, M.; CAETANO-FILHO, S.; TRINDADE, R.I.; PEDROSA-SOARES, A.C. New evidence of na Ediacaran age for the Bambuí Group in Southern São Francisco craton (eastern Brazil) from zircon U-Pb data and isotope chemostratigraphy. Gondwana Research, v. 28, p. 702-720, 2015.

PETRIZZO, M.R.; HUBER, B.T.; GALE, A.S.; BARCHETTA, A.; JENKYNS, H.C. Abrupt planktic foraminiferal turnover across the Niveau Kilian at Col de Pré-Guittard (Vocontian Basin, southeast France): new criteria for defining the Aptian/Albian boundary. **Newsletter on Stratigraphy**, v. 45(1), p. 55-74, 2012.

PIPER, D.Z. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, p. 1007-1022, 1974.

PITMAN, W.C. Relationship between eustacy and stratigraphic sequences of passive margins. **Geolocial Society of America Bulletin**, v. 80, p.1389-1403, 1978.

PONTE, F.C.; ASMUS, H. As bacias marginais brasileiras: estágio atual de conhecimento. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 12(2), p. 385-420, 2004.

PONTE, F.C.; DAUZACKER, M.V.; PORTO, R. Origem e acumulação de petróleo nas bacias sedimentares brasileiras. In: Congresso Brasileiro de Petróleo, 1, Anais. Rio de Janeiro, IBP, p. 121-146, 1978.

PREMOLI-SILVA, I.; MCNULTY, C.L. Planktonic foraminifers and calpionellids from Gulf of Mexico sites, Deep Sea Drilling Project leg 77. In: BUFFLER, R.T.; SCHLAGER, W. **Initial Reports of DSDP 77**. U.S. Government Printing Office, Washington, p. 547-584, 1984.

RAMKUMAR, M. Toward a standardization of terminologies and recognition of chemostratigraphy as a formal stratigraphic method. In: RAMKUMAR, M. **Chemostratigraphy** – Concepts, Techniques, and Applications. Elsevier, Amsterdam, p. 3-21, 2015.

REIMANN, C.; CARITAT, P. Chemical Elements in the Environment. **Factsheets for the geochemist and environmental scientist**. Springer, Berlin, 1998. 398 p.

RENARD, M. Pelagic carbonate chemostratigraphy (Sr, Mg, O-18, C-13). **Marine Micropaleontology**, v. 10, p. 117-164, 1986.

RENARD, M.; DE RAFÉLIS, M.; EMMANUEL, L.; MOULLADE, M.; MASSE, J.P.; KUHNT, W.; BERGEN, J.; TRONCHETTI, G. Early Aptian $\delta^{13}C$ and manganese anomalies from the

historical Cassis-La Bedoule stratotype sections (S.E France): Relationship with a methane hydrate dissociation event and stratigraphic implications. **Carnets de Géologie**, article 2005/4, 2005.

RICHTER, D.K.; GÖTTE, T.H.; GÖTZE, J.; NEUSER, R. D. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. **Mineralogy and Petrology**, v. 79, p. 127-66, 2003.

RODRIGUES, R. Chemostratigraphy. In. KOUTSOUKOS, E.A.M. **Applied Stratigraphy**. Springer, Norwell, p. 165-178, 2005.

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(2), p. 177-179, 1987.

SABATINO, N.; COCCIONI, R.; MANTA, D.S.; BAUDIN, F.; VALLEFUOCO, M.; TRAINA, A.; SPROVIERI, M. High-resolution chemostratigraphy of the late Aptian–early Albian oceanic anoxic event (OAE 1b) from the Poggio le Guaine section (Umbria–Marche Basin, central Italy). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 426, p. 319-333, 2015.

SALTZMAN, M. R.; THOMAS, E. Carbon isotope stratigraphy. In: GRADSTEIN, F.; OGG, J.; SCHMITZ, M. D.; OGG, G. **The Geologic Time Scale 2012**. Elsevier, Amsterdam, p. 207-232, 2012.

SCHALLER, H. Estratigrafia da Bacia de Campos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 27, Anais. Aracaju, SBG, v. 3, p. 247-258, 1973.

SCHLANGER, S.O.; JENKYNS, H.C. Cretaceous anoxic events: causes and consequences. **Geol. Mijnb**. v. 55, p. 179-184, 1976.

SCHOLLE, P.A.; ARTHUR, M.A. Carbon isotopic fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, v. 64(1), p. 67-87, 1980.

SCHOLLE, P.A.; ULMER-SCHOLLE, D.S. **A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks**. AAPG Memoir, v. 77, 474 p., 2003.

SELBY, D.; MUTTERLOSE, J.; CONDON, D.J. U-Pb and Re-Os Geochronology of the Aptian/Albian and Cenomanian/Turonian stage boundaries: Implications for timescale calibration, osmium isotope seawater composition and Re-Os systematics in organic-rich sediments. **Chemical Geology**, v. 265, p. 394-409, 2009.

SHACKLETON, N.J.; OPDYKE, N.D. Oxygen isotope and palaeomagnetic evidence for early Northern Hemisphere glaciation. **Nature**, v. 270, p. 216-219, 1977.

SHIELDS, G.; STILLE, P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. **Chemical Geology**, v. 175, p. 29-48, 2001.

SHOLKOVITZ, E. R.; SCHNEIDER D. L. Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sen. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 2737-2743, 1991.

SKOMPSKI, S. The nature and systematic position of the microfossils *Globochaete alpina* Lombard, 1945. **Acta Geologica Polonica**, v. 32(1-2), p. 47-59, 1982.

SONG, C.; HERONG, G.; LINHUA, S. Geochemical characteristics of REE in the Late Neoproterozoic limestone from northern Anhui Province, China. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 33, p. 187-193, 2014.

SPADINI, A.R. Calcários de granulação fina da Formação Macaé, Bacia de Campos. In: Congresso Brasileiro de Petróleo, 2, Anais. Rio de Janeiro, IBP. 1982.

SPADINI, A.R.; ESTEVES, F.R.; DIAS-BRITO, D.; AZEVEDO, R.L.M.; RODRIGUES, R. The Macaé Formation, Campos Basin, Brazil: its evolution in the contexto of the initial history of the South Atlantic. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 18(3), p. 261-272, 1988.

SUMMERHAYES, C.P. Organic-rich Cretaceous sediments from North Atlantic. In: BROOKS, J.; FLEET, J. **Marine petroleum source rocks**. Geological Society of London Special Publication, v. 26, p. 301-316, 1987.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. **The Continental Crust: Its Composition and Evolution**. Blackwell, Oxford, 1985, 312 p.

TISSOT, B.; WELTE, D. **Petroleum formation and occurrence**. Springer-Verlag, Berlim, 1984. 699 p.

TOYODA, K.; NAKAMURA, Y.; MASUDA, A. Rare Earth elements of Pacific pelagic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 1093-1103, 1990.

TRABUCHO-ALEXANDRE, J.; VAN GILST, R.I.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J.P.; DE BOER, P.L. The sedimentary expression of oceanic anoxic event 1b in the North Atlantic. **Sedimentology**, v. 58, p. 1217–1246, 2011.

TREJO, M. Tintinidos mesozoicos de Mexico (taxonomia y datos paleobiológicos). **Boletin Asociacion Mexicana de Geologos Petroleros**, v.27(10-12), p. 329-449, 1975.

TSIKOS, H.; JENKYNS, H.C.; WALSWORTH-BELL, B.; PETRIZZO, M.R.; FOSTER, A.; KOLONIC, S.; ERBA, E.; PREMOLI SIVA, I.; BAAS, M.; WAGNER, T.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. Organic-carbon deposition in the Cretaceous of the Ionian Basin, NW Greece: The Paquier event (OAE 1b) revisited. **Geological Magazine**, v. 141, p. 401-416, 2004.

TYSON, R.V. **Sedimentary organic matter**. Chapman & Hall, London, 1995. 615 p.

TYSON, R.V.; PEARSON, T.H. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: TYSON, R.V.; PEARSON, T.H. **Modern and ancient continental shelf**. The Geological Society, London, p. 1-24, 1991.

VACHARD, D.; PILLE, L.; GAILLOT, J. Palaeiozoic foraminifera: systematicas palaeoecology and responses to global changes. **Revue de micropaléontogie**, v. 53, p. 209-254, 2010.

VAN KREVELEN, D.W. **Coal**. Elsevier, Amsterdam, 1961. 514 p.

VEIZER, J. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: ARTHUR, M.A.; ANDERSON, T.F.; KAPLAN, I.R.; VEIZER, J.; LAND, L.S. **Stable isotopes in sedimentary geology**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes, Tulsa, v. 10, p. 3.1-3.100, 1983.

VEIZER, J.; ALA, D.; AZMY, K.; BRUCKSCHEN, P.; BUHL, D.; BRUHN, F.; CARDEN, G.A.F.; DIENER, A.; EBNETH, S.; GODDERIS, Y.; JASPER, T.; KORTE, C.; PAWELLEK, F.;

PODLAHA, O.G.; STRAUSS, H. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. **Chemical Geology**, v. 161, p. 59–88, 1999.

VEIZER, J.; HOEFS, J. The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 1387-1395, 1976.

WAISMAN, G. Tectônica de sal da bacia de campos. In: MOHRIAK, W.U.; SZATMARI, P.; ANJOS, S.M.C. **Sal: Geologia e Tectônica**. Beca, São Paulo, p. 316-341, 2009.

WEBB, G.E.; NOTHDURFT, L.D.; KAMBER, B.S.; KLOPROGGE, J.T.; ZHAO, J.-X. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite. **Sedimentology**, v. 56, p. 1433-1463, 2009.

WEISSERT, H.; JOACHIMSKI, M.; SARNTHEIN, M. Chemostratigraphy. **Newsletter on Stratigraphy**, v. 42 (3), p. 145-179, 2008.

WILDE, P.; QUIMBY-HUNT, M.S.; ERDTMANN, B.D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. **Sedimentary Geology**, v. 101, p. 43-53, 1996.

WILKIN, R.T.; BARNES, H. L. Formation processes of framboidal pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61(2), p. 323-339, 1997.

WILSON, J.L. **Carbonate facies in geologic history**. Springer-Verlag, New York, 1986. 471 p.

WINTER, W.R.; JAHNERT, R.J.; FRANÇA, A.B. Bacia de Campos. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15(2), p. 511-529, 2007.

WRIGHT, V.P. A revised classification of limestones. **Sedimentary Geology**, v. 76, p. 177-186, 1992.

ZHAO, Y.; ZHENG, Y.; CHEN, F. Trace element and strontium isotope on sedimentary environments of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. Chemical Geology, v. 265, p. 345-362, 2009.