

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

DIAGÊNESE DO MEMBRO MUCURI E IMPLICAÇÕES PARA AS  
CONDIÇÕES PALEOCLIMÁTICAS ÀS MARGENS DO SISTEMA PRÉ-  
SAL DURANTE O APTIANO NA BACIA DO ESPÍRITO SANTO

MANUELLA YEBRA DE LIMA E SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Porto Alegre, 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**DIAGÊNESE DO MEMBRO MUCURI E IMPLICAÇÕES PARA AS  
CONDIÇÕES PALEOCLIMÁTICAS ÀS MARGENS DO SISTEMA PRÉ-  
SAL DURANTE O APTIANO NA BACIA DO ESPÍRITO SANTO**

**MANUELLA YEBRA DE LIMA E SILVA**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros**

**BANCA EXAMINADORA:**

**Prof. Dr. (UFRGS): Elirio Toldo Jr.**

**Prof. Dr. (PUCRS): Anderson José Maraschin**

**Prof. Dr. (UFMG): Geraldo Norberto Chaves Sgarbi**

**Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para a obtenção do Título de  
Mestre em Geociências**

**Porto Alegre – 2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Silva, Manuella Yebra de Lima e

Diagênese do Membro Mucuri e implicações para as condições paleoclimáticas às margens do sistema Pré-sal durante o Aptiano na Bacia do Espírito Santo. / Manuella Yebra de Lima e Silva. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2019.

[91 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2019.

Orientador: Luiz Fernando de Ros

1. Arenitos. 2. Diagênese. 3. Pré-Sal. 4. Paleoclima. I. Título.

CDU 552.14

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sônia Teresinha Duarte de Oliveira CRB 10/2310

## **Agradecimentos**

Ao Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura e ensino de qualidade oferecidos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros pela orientação neste trabalho e na vida, pelo conhecimento adquirido e por toda a paciência e disposição de sanar minhas dúvidas. És um grande exemplo de professor e pesquisador dentro e fora desta Universidade, e com certeza alguém em quem me espelho.

À Shell pelo financiamento para a realização do Projeto Mucuri, bem como a toda a equipe do projeto pelos resultados fornecidos.

Ao Geólogo Garibaldi Armelenti pelas risadas e auxílio com a petrografia.

A minha família por todos os princípios e valores transmitidos.

Aos meus amigos de Geologia, vocês são essenciais na minha vida.

A minha amiga Nati Gauer, por todo companheirismo, paciência, cuidado e amor.

Aos meus colegas petrógrafos do CENPES por todas as discussões, companheirismo e psicologia diária.

Para mi abuelo Juan,  
Mi mayor amor y saudad.

## Resumo

Os arenitos do Membro Mucuri da Formação Mariricu (Aptiano) foram depositados nas margens do extenso sistema lacustre onde foram formados os volumosos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal. Sua composição detrítica extremamente imatura, rica em feldspatos, micas e minerais pesados, foi proveniente de terrenos plutônicos soerguidos durante a fase rifte precedente, com sedimentos de primeiro ciclo erodidos sob clima seco e rapidamente transportados e depositados por sistemas fluviais. Limitado retrabalhamento por ondas nos depósitos lacustres marginais promoveu enriquecimento em micas, particularmente em biotita. Intensos processos eodiagenéticos foram produzidos pela interação desta mineralogia primária instável com águas meteóricas diluídas, ou com fluidos alcalinos lacustres. A distribuição desses dois tipos de fluídos variou dinamicamente, em resposta a variações climáticas e oscilações do nível do lago. A caulinita foi o principal cimento antigênico precipitado nos arenitos predominantemente afetados por águas meteóricas, enquanto que calcita e argilominerais esmectíticos foram os cimentos predominantemente precipitados pela percolação de fluidos alcalinos de derivação lacustre. A reação dos feldspatos potássicos e plagioclásios detríticos com água meteórica promoveu sua dissolução e/ou substituição por caulinita. A interação desses minerais com fluidos alcalinos causou sua substituição por argilominerais esmectíticos, K-feldspatos antigênicos e carbonatos, particularmente por calcita. Os grãos de biotita foram expandidos e substituídos por caulinita, vermiculita e siderita pelos fluidos meteóricos, ou por esmectitas, pirita, e calcita ou dolomita, nas reações envolvendo fluidos alcalinos lacustres. Os grãos de muscovita, bem mais escassos que os de biotita, foram expandidos e substituídos por caulinita pela interação com água meteórica, mas relativamente pouco afetados pelos fluidos alcalinos lacustres. Minerais pesados foram dissolvidos e substituídos por polimorfos de  $TiO_2$  e por caulinita, sob condições meteóricas, ou esmectitas, calcita ou dolomita, sob condições alcalinas. A alteração da composição essencial dos arenitos promovida pela intensa diagênese afetou significativamente sua composição química, e em alguns casos sua classificação composicional original. A cimentação teve, junto com a compactação, intenso impacto sobre a porosidade e permeabilidade dos arenitos Mucuri, controlando sua qualidade como reservatórios de petróleo. A caracterização dos processos que ocorreram durante a eodiagênese dos arenitos Mucuri é importante para ampliar a compreensão das condições paleoambientais reinantes às margens do sistema lacustre onde foram formados os extensos reservatórios carbonáticos aptianos do Pré-Sal.

## Abstract

The sandstones of the Mucuri Member from the Mariricu Formation (Aptian) were deposited at the margin of the extensive lacustrine system where voluminous Pre-salt carbonate reservoirs were formed. Their detrital composition, which is extremely immature and rich in feldspars, micas and heavy minerals, reflects provenance from plutonic terrains uplifted during the preceding rift stage. First-cycle sediments were eroded under dry climate, rapidly transported, and deposited by alluvial and short, ephemeral fluvial streams systems. Limited wave reworking in the marginal lacustrine deposits promoted enrichment of micas, mainly biotite. Intense eodiagenetic processes resulted from the interaction of the primary mineralogy with diluted meteoric water or lacustrine alkaline fluids. The distribution of these fluids varied dynamically, as a response to climate variations and lake level changes. Authigenic kaolinite cement was formed in sandstones affected by meteoric waters, while calcite and smectitic clays precipitated by the percolation of alkaline lacustrine fluids. The reaction of detrital feldspars with meteoric waters promoted their dissolution and/or kaolinization, while their interaction with alkaline fluids caused replacement by smectites, authigenic K-feldspar and carbonates, particularly calcite. Biotite grains were expanded and replaced by kaolinite, vermiculite and siderite under influence of meteoric fluids, or by smectite, pyrite, calcite and dolomite in reactions with alkaline fluids. Muscovite grains were expanded and kaolinized. Heavy minerals were dissolved and replaced by  $\text{TiO}_2$  and kaolinite under meteoric conditions, or smectite, calcite and dolomite under alkaline conditions. The intense diagenesis altered the sandstones essential detrital composition, and their chemical composition. Cementation and compaction affected intensely the porosity and permeability of the Mucuri sandstones, controlling their quality as oil reservoirs. The characterization of the Mucuri sandstones eodiagenetic processes is important to expand the understanding of the paleoenvironmental conditions prevailing at the margins of the lacustrine system where the extensive Pre-salt Aptian carbonate reservoirs were formed.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mapa de localização da Bacia do Espírito Santo (modificado de Carvalho <i>et al.</i> , 1990). .....	.09
Figura 2. Seção geológica strike simplificada da Bacia do Espírito Santo (Schmitt, 2007). .....	100
Figura 3. A) Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo (extraída de França <i>et al.</i> 2007). B) Detalhe da seção do Cretáceo Inferior, com a caixa vermelha indicando o Mb. Mucuri (Aptiano), objeto deste estudo. ....	122
Figura 4. Modelo deposicional do Membro Mucuri (retirado de Kuchle, J., <i>et al.</i> , 2018) .....	144
Figura 5. Representação da inter-relação dos parâmetros controladores da diagênese (modificado de Morad <i>et al.</i> , 2012). .....	17
Figura 6. Quantificação perpendicular à estrutura principal (esquerda) e o microscópio utilizado (direita). .....	244
Figura 7. Gráfico do provável erro na contagem de pontos. Observa-se que a contagem de mais de 300 pontos não promove redução considerável na margem de erro (Galehouse, 1971). .....	26
Figura 8. Ilustração do diagrama do método Gazzi-Dickinson de separação dos constituintes primários (Rodrigues 2012, modificado de Zuffa, 1985). .....	27



**LISTA DE ABREVIATURAS**

DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
BSE	Elétrons Retroespalhados ( <i>Backscatter Electrons</i> )
MMbbl/d	Um milhão de barris por dia

## SUMÁRIO

Sobre a estrutura dessa dissertação

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2. CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>8</b>
2.1 Bacia do Espírito Santo .....	8
2.2 Arcabouço Litoestratigráfico .....	11
2.2.1 Membro Mucuri .....	13
2.3 Histórico Exploratório da Bacia .....	14
<b>3 PROCESSOS DIAGENÉTICOS EM ARENITOS CONTINENTAIS</b> .....	<b>15</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>23</b>
4.1 Revisão Bibliográfica .....	23
4.2 Petrografia Quantitativa .....	24
4.3 Fotomicrografia .....	27
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	27
4.5 Difractometria de Raios X .....	29
4.5.1 Preparação das amostras .....	30
4.6 Isótopos Estáveis .....	30
4.7 Integração dos Dados .....	32
<b>5. SÍNTESE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>32</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>36</b>
<b>7. ARTIGO SUBMETIDO</b> .....	<b>44</b>

## **Sobre a estrutura dessa Dissertação**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo: *Diagenesis of Aptian Sandstones from Espírito Santo Basin, and implications for the South Atlantic Pre-Salt paleoclimatic conditions*, submetido ao periódico internacional Journal of Petroleum Geology.

Desta forma, a estruturação deste trabalho compreende as seguintes partes:

1) Introdução sobre o tema da dissertação e os objetivos à serem desenvolvidos no trabalho;

2) Localização e contexto geológico do Membro Mucuri, Formação Mariricu (Aptiano) da Bacia do Espírito Santo;

3) Revisão conceitual sobre diagênese: definição e controles e, dos trabalhos que abordam os processos diagenéticos em arenitos continentais;

4) Breve descrição das técnicas e métodos utilizados para o desenvolvimento desse estudo;

5) Artigo científico submetido.

6) Anexos em CD-ROM, compreendendo:

Tabela de resultados de petrografia quantitativa

Descrições petrográficas individuais

Documentação fotomicrográfica

Análises de MEV e BSE

Difratogramas das análises de DRX

## 1. INTRODUÇÃO

Os reservatórios da seção pré-sal são o principal objetivo exploratório nas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, margem leste brasileira. Entretanto, o contexto deposicional, em termos de processos sedimentares, configuração paleoclimática e paleoambiental desses reservatórios, bem como os controles que atuaram durante sua formação e evolução, são ainda pouco compreendidos. Os arenitos do Membro Mucuri, Aptiano da porção *onshore* da Bacia do Espírito Santo, correspondem à fácies marginais aos imensos reservatórios carbonáticos lacustres do pré-sal. Esse trabalho tem como objetivo caracterizar a composição primária e os principais processos diagenéticos em relação às fácies deposicionais dos arenitos Mucuri, através de petrografia sistemática, associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV) com suporte de espectrometria de energia dispersada (EDS), difratometria de raios-X (DRX), e análises de isótopos de estrôncio, carbono e oxigênio nos carbonatos diagenéticos. Este estudo busca ampliar a compreensão das condições paleoambientais e paleoclimáticas ocorrentes no Aptiano ao longo das margens do sistema lacustre onde depositaram-se os reservatórios pré-sal. Adicionalmente, a compreensão dos fatores deposicionais e diagenéticos que controlam a qualidade e heterogeneidade dos reservatórios Mucuri deve permitir otimizar a recuperação dos campos maduros em produção na área *onshore* da bacia.

## 2. CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO

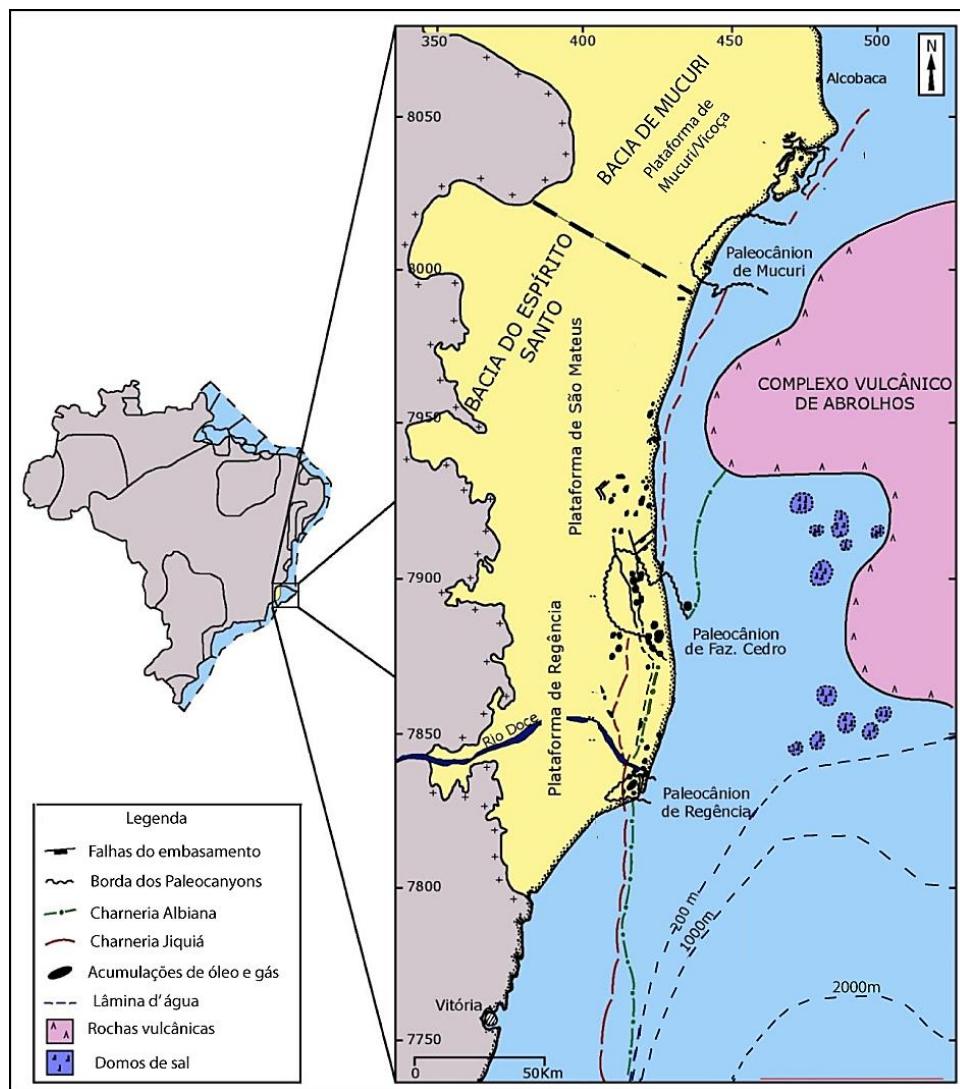
### 2.1 Bacia do Espírito Santo

A Bacia do Espírito Santo localiza-se na margem leste brasileira, na costa do estado homônimo, entre os paralelos 18°20' e 21° Sul. Os limites da bacia são definidos a Leste pelo Complexo Vulcânico de Abrolhos, a Oeste pelo embasamento cristalino pré-cambriano, ao Norte pelo Paleocânion de Mucuri e ao Sul pelo Alto de Vitória (Fig. 1). A bacia possui uma área explorável de aproximadamente 41.500 Km<sup>2</sup>, dos quais 3.000 Km<sup>2</sup> correspondem à porção emersa (França *et al.*, 2007).

A Bacia teve sua origem no Cretáceo Inferior, ao final do Neocomiano, com o rifteamento, responsável pela fragmentação do supercontinente Gondwana. Seus aspectos gerais e história evolutiva coincidem com aqueles das demais bacias da margem leste, nas quais ficaram registradas diferentes fases da fragmentação do supercontinente. Dessa forma, a exemplo do que ocorre nas bacias adjacentes, o preenchimento da Bacia do Espírito Santo pode ser subdividido em três megassequências deposicionais associadas às suas fases tectônicas, sendo uma continental, associada à fase *rift*, uma transicional associada à fase *sag* e uma fase marinha associada à fase *drift* de subsidência térmica (França *et al.*, 2007).

A porção terrestre está subdividida em quatro regiões morfoestruturais, disposta na seguinte ordem, de Norte para Sul: a Plataforma de São Mateus, onde localizam-se os poços estudados, o paleocânion de Fazenda Cedro, a Plataforma de Regência e o paleocânion de Regência (Fig. 2).

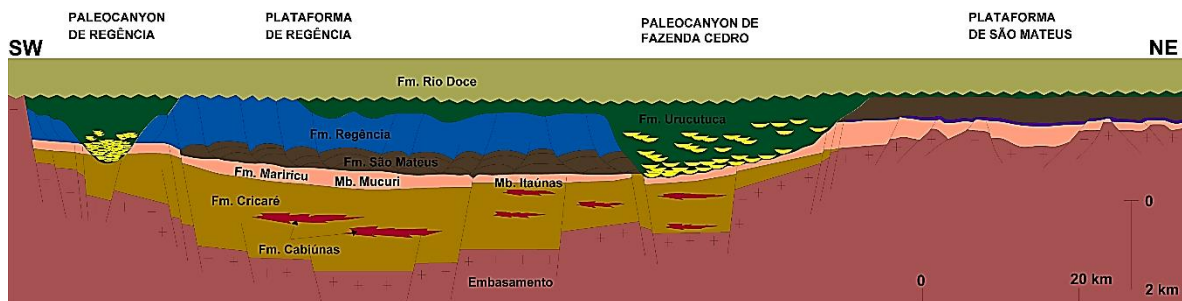
O embasamento pré-cambriano é composto por rochas infracrustais, representadas por migmatitos, granulitos, gnaisses granatíferos e granitóides, pertencentes ao Cráton São Francisco. (França *et al.*, 2007).



**Figura 1.** Mapa de localização da Bacia do Espírito Santo (modificado de Carvalho *et al.*, 1990).

A megassequência continental, correspondente à Formação Cricaré, representa os primeiros estágios de deposição, em um ambiente caracterizado pela intensa atividade tectônica, com a geração de meio-grabens limitados por falhamentos predominantemente normais, localmente transcorrentes. A sedimentação foi continental, com a predominância de clásticos grossos de sistemas aluviais e fluviais entrelaçados, cuja deposição ficou restrita à Zona de Charneira da bacia (Félix, 2000). Folhelhos lacustres neocomianos depositados nos depocentros desses meio-grabens são os principais geradores de hidrocarbonetos da bacia (Estrella, 1984; Carvalho, 1989; Vieira *et al.*, 1994). O topo desta

megassequência é marcado por uma discordância regional, conhecida como discordância pré-Alagoas (Vieira *et al.*, 1994).



**Figura 2.** Seção geológica strike simplificada da Bacia do Espírito Santo (Schmitt, 2007).

Sobreposta à discordância pré-Alagoas, ocorre a megassequência transicional, representada pela Formação Mariricu (Membros Mucuri e Itaúnas). O Membro Mucuri é essencialmente constituído por arenitos e conglomerados depositados em sistemas aluviais e fluviais, com intercalações de folhelhos, calcários e anidritas que representam curtos períodos de transgressão. Sobrepostos a estes sedimentos ocorrem os evaporitos do Membro Itaúnas, produto de incursão marinha em condições restritas, sob clima árido.

Durante o Albiano, a bacia evoluiu para condições marinhas rasas, propiciando o desenvolvimento de ampla plataforma carbonática, contemporânea a um sistema de leques costeiros ao longo da borda oeste. Neste período foi depositado o Grupo Barra Nova, composto pelos carbonatos da Formação Regência, e pelos arenitos e conglomerados da Formação São Mateus.

A partir do Cretáceo Superior, a subsidência térmica e a flexura crustal provocaram generalizado basculamento da bacia para leste e escorregamentos da seção evaporítica, gerando falhas lítricas, arqueamentos e domos, que controlaram a deposição da espessa sequência de folhelhos marinhos e sistemas turbidíticos da Formação Urucutuca. Na parte emersa da bacia, a deposição turbidítica ocorreu no interior de cânions submarinos escavados na plataforma. O preenchimento dos cânions ocorreu na forma de complexos de canais turbidíticos, caracterizados por conglomerados e arenitos maciços, e diques marginais, representados por lutitos bioturbados e arenitos finamente laminados (Bruhn, 1993).

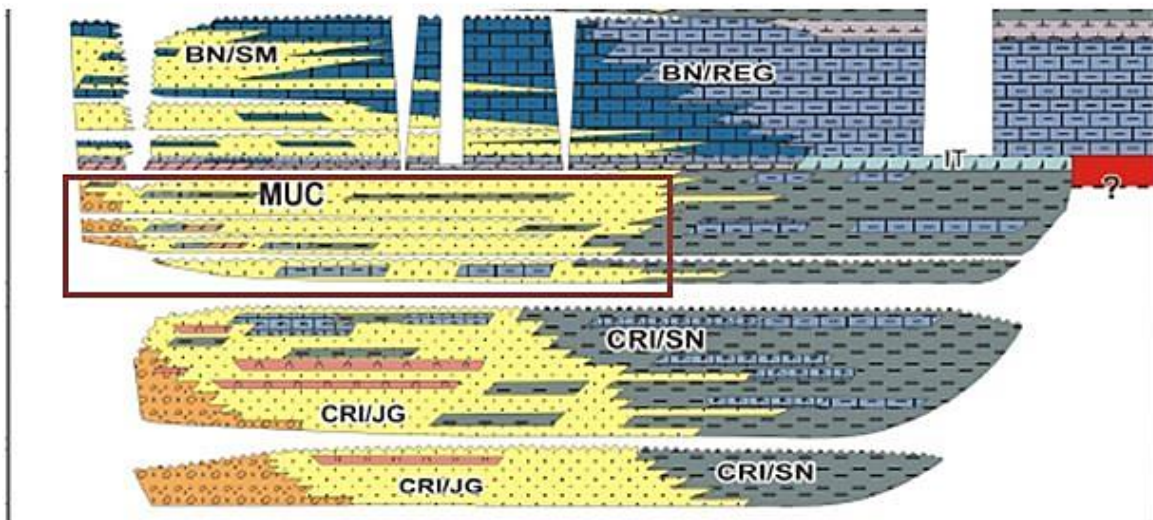
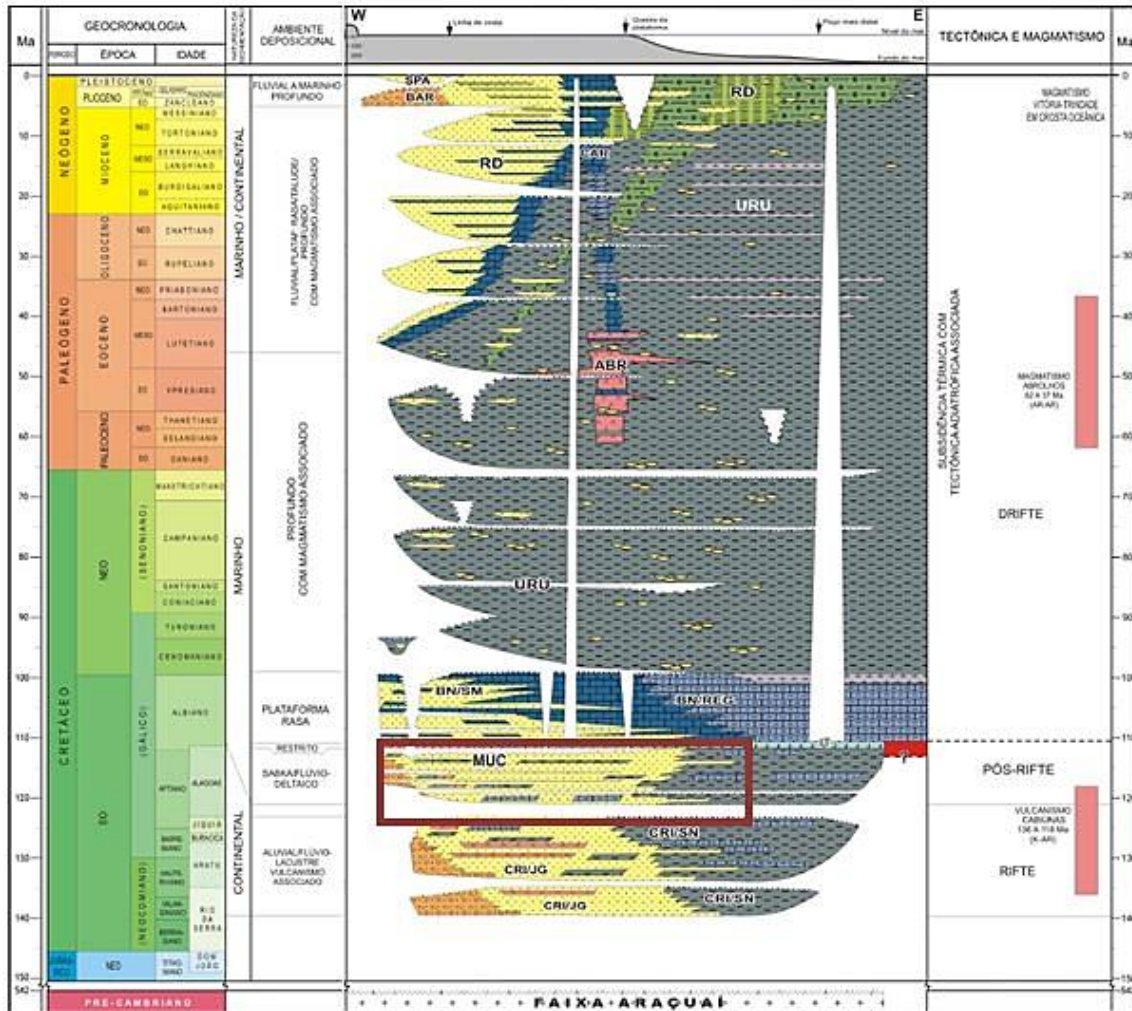
Os depósitos marinhos profundos foram recobertos por leques deltaicos progradacionais da Formação Rio Doce e carbonatos marinhos rasos da Formação Caravelas. A estruturação nesta seção é controlada pelo fluxo de sal, porém com um gradual decréscimo nos falhamentos em direção aos pacotes mais jovens. Na seção marinha identifica-se inicialmente, em escala regional, um episódio predominantemente transgressivo em “onlap” e outro, a partir do Eoceno Médio, regressivo em “offlap”. Intrusões e derrames submarinos caracterizam um importante evento de magmatismo intraplaca com maior atividade vulcânica entre 59 e 37 Ma, representado pela Formação Abrolhos.

## **2.2 Arcabouço Litoestratigráfico**

Apenas na década de 60 a estratigrafia do Cretáceo da Bacia do Espírito Santo começou a ser estudada. A primeira carta estratigráfica foi apresentada, informalmente, por Asmus (1968), com base em dados bioestratigráficos. Alves 1969 (*apud Netto 1971*) sugeriu uma coluna litoestratigráfica provisória para a Bacia fundamentando-se em dados de poços, dividindo as unidades cretácicas em cinco intervalos, sendo quatro pertencentes ao Cretáceo Inferior e um ao Cretáceo Superior. Asmus (1971) formalizou a proposta de 1968 com o acréscimo de dados litoestratigráficos. Após este, diversos trabalhos propuseram alterações na estratigrafia, com o objetivo de torna-la mais operacional para a exploração de hidrocarbonetos. A carta estratigráfica utilizada neste trabalho (Fig. 3) foi proposta por França *et al.* (2007) seguindo os mesmos princípios litoestratigráficos estabelecidos por Vieira *et al.* (1994).

A coluna litoestratigráfica da Bacia do Espírito Santo é composta pelos Grupos Nativo, Barra Nova e Espírito Santo. O Grupo Nativo é composto pelas formações Cricaré e Mariricu, e o Grupo Espírito Santo, pelas formações Urucutuca, Caravelas, Rio Doce e Abrolhos, previamente comentadas. Abaixo é descrito o Membro Mucuri, foco deste trabalho.





**Figura 3.** A) Carta estratigráfica da Bacia do Espírito Santo (extraída de França et al. 2007). B) Detalhe da seção do Cretáceo Inferior, com a caixa vermelha indicando o Mb. Mucuri (Aptiano), objeto deste estudo.

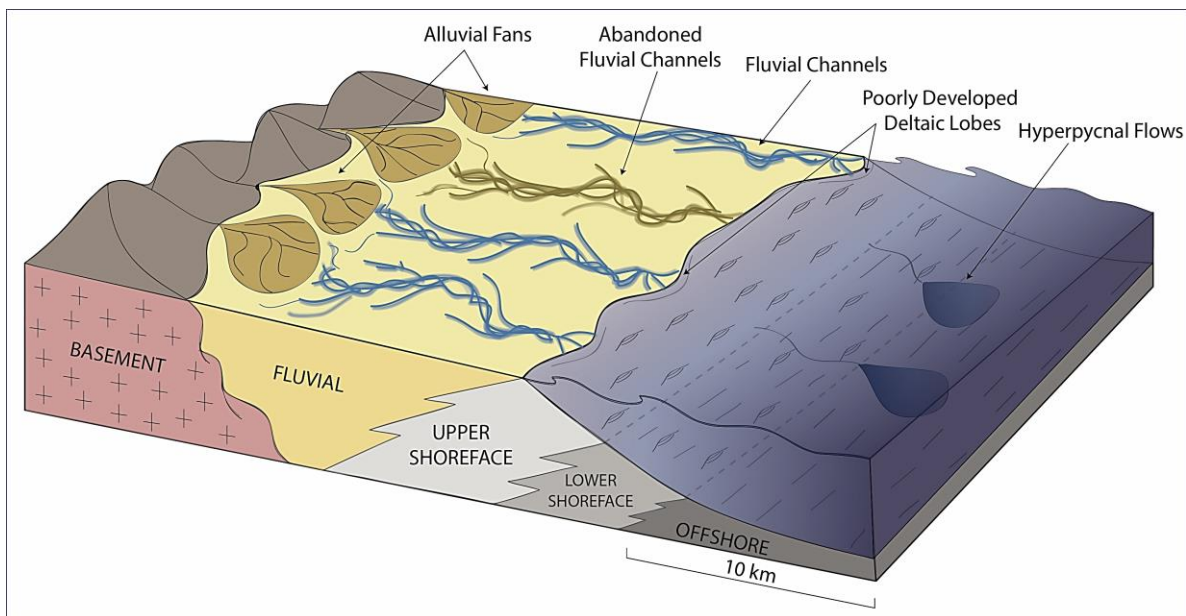
### 2.2.1 Membro Mucuri

O Membro Mucuri é composto principalmente por arenitos e subordinadamente por conglomerados, lutitos e evaporitos. Os arenitos são muito finos a grossos, moderadamente selecionados, com grãos arredondados a subangulares, maciços ou estratificados. Os arenitos finos e muito finos são micáceos, comumente laminados. Os conglomerados são constituídos por grânulos e seixos de granitos ou quartzo, subangulares a subarredondados. Os lutitos são maciços ou laminados. Os evaporitos correspondem a anidritas nodulares ou maciças, geradas pela coalescência dos nódulos desenvolvidos em matriz lamosa.

Durante os estudos sedimentológicos desenvolvidos no estudo integrado do Membro Mucuri, no qual este trabalho está inserido foram identificadas, através da descrição de testemunhos, dezoito fácies deposicionais, agrupadas geneticamente em seis associações de fácies distintas: (1) Leque aluvial; (2) Canais fluviais pobremente confinados; (3) *Shoreface* superior; (4) *Shoreface* inferior e (6) *Offshore*.

A presença de associações de fácies de leques aluviais e de canais fluviais intercaladas com associações de fácies de *shoreface* superior, *shoreface* inferior e *offshore* indica um ambiente deposicional transicional entre sistemas aluviais e um corpo d'água lacustre ou marinho adjacente. Apesar das estruturas deposicionais não serem, por si só, diagnósticas do ambiente deposicional, os dados paleontológicos e geoquímicos indicam um contexto lacustre para o Membro Mucuri. As análises palinológicas indicam um ambiente não marinho muito proximal, com boa preservação da matéria orgânica, em uma bacia disóxica ou anóxica, clima semiárido a árido, e solos bem drenados. Um clima semiárido a árido também é indicado pela escassez de argilas intempéricas, pelo baixo Índice de Alteração Química (CIA), e pela composição detrítica imatura, feldspática e micácea.

O modelo deposicional proposto para o Membro Mucuri representa depósitos de leques aluviais e depósitos de fluviais efêmeros que transicionam para deltas dominados por ondas e depósitos de *shoreface* (Fig. 4). Contudo, a ocorrência de sucessões verticais de fácies progradacionais pouco definidas ou até mesmo retrogradacional no Membro Mucuri sugere que os sistemas fluviais que chegavam a costa lacustre não traziam sedimento suficiente para construir lobos deltaicos bem definidos. Dessa forma, todo o aporte fluvial que adentrava o lago era retrabalhado pela ação de ondas, que distribuía o sedimento lateralmente pela deriva litorânea, gerando extensos cordões litorâneos. Esse baixo aporte sedimentar é decorrente do caráter efêmero das correntes fluviais, que transportavam sedimentos em um curto intervalo de tempo, alternando com períodos onde a descarga fluvial era mínima, permitindo que todo o sedimento trazido pelos rios fosse retrabalhado e redepositado pela ação das ondas.



**Figura 4.** Modelo deposicional do Membro Mucuri (retirado de Kuchle, J., et al., 2018).

### 2.3 Histórico Exploratório da Bacia

As atividades exploratórias da Bacia do Espírito Santo tiveram início em 1958, com os primeiros levantamentos sísmicos e a perfuração do primeiro poço

estratigráfico 2-CB-1-ES, próximo à cidade de Conceição da Barra. Em 1960 foi perfurado o primeiro poço na plataforma continental denominado 1-ESS-1-ES, no entanto, a primeira acumulação comercial foi descoberta apenas em 1969, com o campo terrestre de São Mateus. A partir da década de 70, as atividades de exploração assumiram um caráter mais intensivo, sendo impulsionadas pelas descobertas dos campos de Fazenda Cedro (1972) e Lagoa Parda (1979), ambos na porção emersa.

Em 1977 foi descoberto o Campo de Cação, primeira descoberta na área submersa da bacia, ao que se seguiram as descobertas de Congoá (1988), Peroá (1996), Golfinho (2003), Canapú (2004), Camarupim e Camarupim Norte (2007). Ao longo de 50 anos de exploração, foram perfurados centenas de poços exploratórios, e inúmeras linhas sísmicas 2D e 3D foram executadas nas porções terrestre e marinha em águas rasas, profundas e ultraprofundas (França *et al.*, 2007).

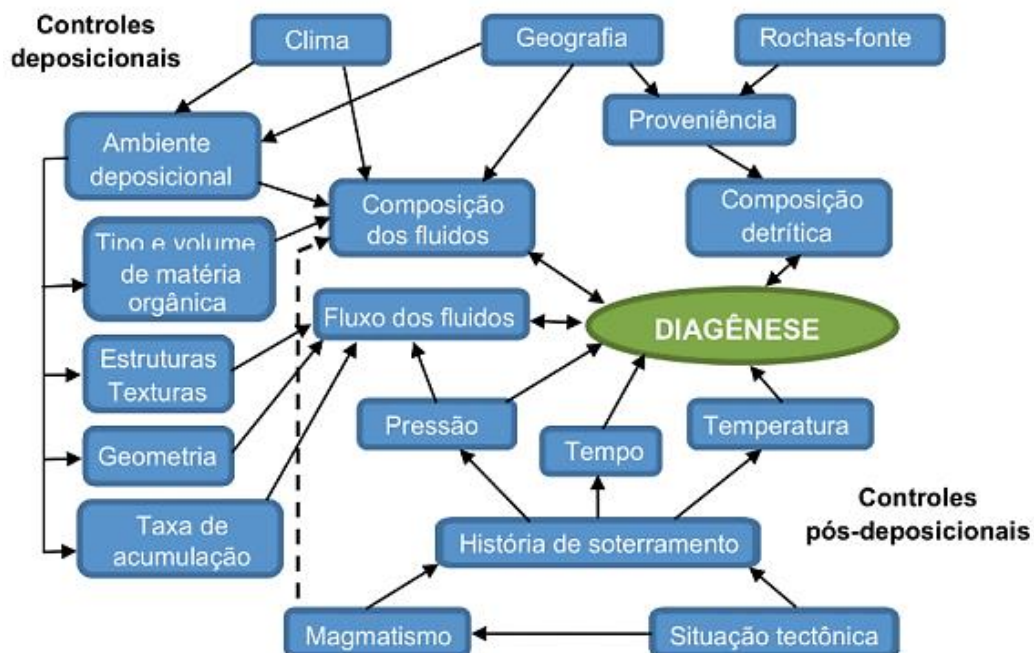
No mais recente Boletim de Produção de Petróleo disponibilizado ANP foi verificada que a produção da Bacia do Espírito Santo em fevereiro de 2019 foi de 2,489 MMbbl/d sendo a produção do Pré-sal, oriunda de 88 poços, responsável pela extração de 1,450 MMbbl/d.

### **3 PROCESSOS DIAGENÉTICOS EM ARENITOS CONTINENTAIS**

A diagênese envolve uma série de processos químicos, físicos e biológicos pós-deposicionais, através dos quais os sedimentos passam por diversas reações físico-químicas, ao interagirem com os fluidos intersticiais, em busca do equilíbrio geoquímico com o ambiente (Worden & Burley, 2003). Os processos diagenéticos são continuamente ativos durante a história evolutiva do sedimento, e evoluem de acordo com o ambiente superficial e à medida que ocorrem variações na temperatura, pressão e composição química dos fluidos. Três regimes conceituais são comumente reconhecidos: diagênese precoce (eodiagênese), diagênese de soterramento (mesodiagênese) e diagênese de soerguimento (telodiagênese).

Choquette & Pray (1970) propuseram os estágios diagenéticos que posteriormente foram adaptados por Schimidt & Mcdonald (1979) e redefinidos por Morad *et al.* (2000), que atribuíram intervalos de profundidade e temperatura para os conjuntos dos principais processos relacionados a cada uma das zonas. A eodiagênese é o estágio atuante desde a superfície até profundidades em torno de 2 Km, até cerca de 70°C de temperatura, sob baixas pressões, e tempo de residência muito variável. A mesodiagênese rasa que compreende processos ocorrentes entre 2-3 km de profundidade, e com temperaturas entre 70-100°C, sob ação de fluidos diagenéticos progressivamente modificados pelas reações com os minerais e influenciados pela interação com fluidos conatos provenientes de lutitos, circulando principalmente por compactação. Mesodiagênese profunda, compreendendo processos ocorrentes a mais de 3km de profundidade, e temperaturas a mais de 100°C, até a passagem ao metamorfismo. A telodiagênese refere-se aos processos relacionados a re-exposição às condições superficiais de rochas previamente soterradas por soerguimento e erosão de parte da seção, ou da infiltração de água meteórica a grandes profundidades.

Os principais controles que atuam sobre a diagênese são a composição detrítica, a composição dos fluidos intersticiais, o fluxo dos fluidos e fatores físicos como pressão, temperatura e tempo (Morad *et al.*, 2012; Fig. 5). A composição detrítica é definida em função essencialmente da proveniência, controlada pelas rochas-fonte, pela geografia e pelo clima. A composição dos fluidos é controlada pela composição da água deposicional, reações diagenéticas e litologias associadas. A composição dos constituintes diagenéticos anteriormente formados influencia as reações diagenéticas durante o soterramento ou soerguimento posteriores. A temperatura, pressão e tempo são parâmetros controlados pela história de soterramento e térmica da bacia, decorrentes do ambiente tectônico e da sucessão sedimentar.



**Figura 5.** Representação da inter-relação dos parâmetros controladores da diagênese (modificado de Morad *et al.*, 2012).

As variações dos padrões diagenéticos em arenitos continentais estão relacionadas principalmente a: (1) fácies deposicionais, conseqüentemente a química da água dos poros, porosidade e permeabilidade primárias, quantidade e tipos de grãos intrabaciais e extensão da bioturbação; (2) composição detrítica; (3) taxa de deposição (controle do tempo de residência dos sedimentos a condições geoquímicas específicas próximas da superfície); e (4) história de soterramento e térmica da bacia (Morad *et al.*, 2010).

Embora o soterramento progressivo e a evolução diagenética dos arenitos variem amplamente, muitos processos diagenéticos são comuns, por estarem sistematicamente relacionados aos atributos das fácies deposicionais (Morad *et al.*, 2010). Esses processos incluem (1) compactação mecânica e a formação e pseudomatriz, a partir da deformação pseudoplástica e o esmagamento de grãos dúcteis entre os grãos mais rígidos; (2) dissolução dos grãos menos estáveis; (3) formação de minerais que recobrem os grãos, como esmectita, óxido e hidróxido de ferro, argilas ricas em Fe (e.g., bertierina, odinita), palygorskita e outras argilas magnesianas, opala, e quartzo microcristalino; (4) substituição dos feldspatos por

caulinita, esmectita; e (5) cimentação por carbonatos (calcita, dolomita, ankerita e siderita), anidrita, pirita e crescimentos de K-feldspato (Stonecipher and May, 1990; Aase *et al.*, 1996; Bloch *et al.*, 2002).

Em sistemas fluviais, a infiltração de cutículas de esmectita é mais extensa em arenitos de sistemas fluviais entrelaçados do que em sistemas fluviais meandrantas, formando barreiras de fluxo nos reservatórios amalgamados (De Ros e Scherer, 2012). As cutículas de argilas mecanicamente infiltradas podem, entretanto, auxiliar na preservação da porosidade durante o soterramento, inibindo a precipitação de crescimentos de quartzo. As águas meteóricas podem circular mais facilmente através de depósitos com granulometria mais grossa (maior permeabilidade) e com melhor conectividade entre os poros dos arenitos de sistemas fluviais entrelaçados em relação aos dos meandrantas (Morad, *et al.*, 2010). Sob condições úmidas, silicatos instáveis tais como feldspatos e micas são submetidos a dissolução e geração de caulinita diagenética em maior intensidade nos arenitos de sistemas fluviais entrelaçados do que nos de meandrantas (Bjørlykke e Nedkvitne, 1992). As argilas mecânicamente infiltradas são mais abundantes, seja como cutículas espessas ou como agregados preenchendo a porosidade intergranular, sob condições semi-áridas do que em climas úmidos, onde o nível freático encontra-se próximo à superfície (Walker *et al.*, 1978; Matlack *et al.*, 1989; Moraes e De Ros, 1990, 1992).

Em arenitos continentais, a cimentação carbonática ocorre principalmente sob condições semiáridas (Dutta e Suttner, 1986; Garcia *et al.*, 1998; Morad, 1998; Morad *et al.*, 1998). Nos depósitos meandrantas, essa cimentação consiste tipicamente em calcita com baixo teor de Mg e siderita, nos depósitos de planície de inundação (Morad *et al.*, 2000). Concreções de calcita são comuns em depósitos entrelaçados e ocorrem normalmente dispersas, podendo ser alongadas na direção do fluxo regional das águas subterrâneas (McBride *et al.*, 1995; Mozley e Davis, 1996; Cavazza *et al.*, 2009). A cimentação dolomítica é comum principalmente na porção distal de sistemas fluviais entrelaçados uma vez que está relacionada com a diminuição da razão  $Ca^{+2}/Mg^{+2}$  na água dos poros, em decorrência da precipitação de calcita nos depósitos proximais (Spötl e Wright, 1992; Garcia *et al.*,

1998; Morad, 1998). A presença de intraclastos lamosos nos arenitos pode resultar na deformação pseudoplástica dos mesmos e consequente geração de pseudomatriz pela compactação. Em depósitos fluviais meandrantos a geração de pseudomatriz é comumente mais significativa, uma vez que nesses sistemas os depósitos finos de planície de inundação são mais desenvolvidos do que em sistemas fluviais entrelaçados (Morad, *et al.*, 2010).

Salem *et al.*, (2000) ao estudarem os arenitos fluviais do Membro Boipeba, Jurássico Superior da Bacia do Recôncavo, verificaram que os processos diagenéticos resultaram em propriedades heterogêneas nos reservatórios. As condições climáticas áridas a semiáridas que prevaleceram durante a eodiagênese favoreceram a infiltração de esmectita, a cimentação parcial ou pervasiva por calcita, gerando calcretes e, menos comumente, por dolomita, gerando dolocrete, e a dissolução limitada de silicatos. As alterações mesodiagenéticas são caracterizadas principalmente pela precipitação de crescimentos de quartzo e calcita, ilitização e cloritização da esmectita, e albitização dos plagioclásios. Nos arenitos com cutículas de illita e clorita, os crescimentos de quartzo foram inibidos. Os arenitos com um tempo de residência relativamente curto (13Ma) abaixo de 2 Km de profundidade ( $T \sim 75^\circ \text{C}$ ) antes do soerguimento tectônico foram menos influenciados pela mesodiagênese e, em média, têm melhores propriedades de reservatório (porosidade média de 21% e permeabilidade média de 278 mD) quando comparado aos arenitos que, apesar de soterrados a profundidades mais rasas (cerca de 1,7 km;  $T \sim 65^\circ \text{C}$ ) e tempo de residência mais longo no soterramento, de cerca de 125 Ma. A porosidade e permeabilidade médias nesses últimos são 16% e 70 mD, respectivamente. O aumento da qualidade do reservatório no bloco soerguido se deve principalmente à dissolução telodiagenética de feldspatos, gerando assim, porosidade secundária.

Maraschin *et al.*, (2004) identificaram nos arenitos cretáceos da Formação Açú, Bacia do Potiguar, nordeste do Brasil, crescimentos extremamente precoces de K-feldspato sobre os grãos de ortoclásio e microclínio. Os crescimentos são puros  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , e constituem cerca de 6% da rocha total. São epitaxiais, não-maclados e foram formados sob condições freáticas diretamente sobre os grãos,



sem inclusões sólidas (cutículas de argila e/ou óxidos) ou fluidas entre os grãos e os crescimentos. Os crescimentos são cobertos por outros produtos eodiagenéticos e pré-compactação, como argilas mecanicamente infiltradas, esmectita autigênica, caulinita e cimento grosso de calcita. Para os autores, os íons de K, Si e Al necessários para a formação desses crescimentos derivaram provavelmente da hidrólise (dissolução e substituição por argilominerais) dos feldspatos detríticos e das micas nos depósitos aluviais ao longo das margens da bacia. É possível também que esses íons tenham sido removidos diretamente dos K-feldspatos e micas dos terrenos graníticos-gnáissicos nas rochas do embasamento adjacente e subjacente.

Limppman *et al.*, (2005) verificaram que o desenvolvimento das fases autigênicas nos reservatórios clásticos da Formação Skagerrak, no Graben Central do Mar do Norte, com porosidade anormalmente altas está diretamente relacionado com as fácies deposicionais. A Formação Skagerrak é caracterizada principalmente por arenitos fluviais intercalados com folhelhos. Os arenitos foram cimentados localmente por quartzo, K-feldspato e calcita. A clorita autigênica formou-se principalmente no topo dos corpos arenosos. A cimentação de quartzo parece ter sido controlada pelas interações com os folhelhos intercalados, uma vez que a cimentação de quartzo diminui dos contatos arenitos-folhelho para o centro dos corpos arenosos. Em zonas com formação extensiva de clorita rica em Fe a cimentação tardia de quartzo foi inibida. As melhores condições de reservatório parecem estar confinadas as zonas de alta porosidade nas seções centrais dos intervalos arenosos, com porosidade secundária gerada a partir da dissolução do cimento carbonático precoce. A dissolução do cimento foi possivelmente causada pela acidificação das águas dos poros devido a maturação orgânica. A partir de um modelo geoquímico, os autores verificaram que as transformações das argilas presentes nos folhelhos são a fonte para a cimentação de quartzo nos arenitos. Em deltas dominados por rios, os sedimentos finos apresentam um padrão de alterações diagenéticas similar aos sistemas fluviais meandrantés, resultando na formação de cimentos carbonáticos (siderita, calcita e dolomita) e finas cutículas autigênicas de esmectita cobrindo os grãos (Moraes e Surdam, 1993; Lundegard,

1994). A siderita é particularmente frequente em sedimentos de planície deltaica, uma vez que é gerada pela fermentação bacteriana da matéria orgânica acumulada nesses ambientes pantanosos (Morad *et al.*, 2010). Os depósitos de frente deltáica comumente possuem abundantes cutículas e ooides argilosos ricos em Fe (principalmente odinita e bertierina), particularmente em deltas dominados por rios sob climas quentes, tropicais (Johnsson, 1990b; Kronen and Glenn, 2000). As águas salobras possuem menores concentrações de íons de sulfato dissolvidos do que as águas marinhas, e dessa forma, menos  $Fe^{+2}$  é consumido pela pirita resultando em maior disponibilidade para a formação de bertierina e odinita (Odin, 1985, 1990). Durante a mesodiagenese as cutículas de bertierina e odinita passam para franjas de clorita, o que contribui para a preservação da porosidade através da inibição da cimentação de quartzo.

Os processos diagenéticos em deltas lacustres são fortemente controlados pelas condições hidrológicas e geológicas da bacia e incluem extensa cimentação por calcita ou dolomita e autigênese cutículas ou franjas de esmectita (Pitman *et al.*, 1986; Anjos *et al.*, 2000; Luo *et al.*, 2009). Os arenitos ricos em fragmentos vulcânicos são também cimentados por zeolita e esmectita (Morad *et al.*, 2010).

Em deltas dominados por ondas, o retrabalhamento facilita a mistura de bioclastos carbonáticos com as areias siliciclásticas (Ketzer *et al.*, 2002). Os bioclastos atuam como sítios de nucleação e como fontes para a precipitação de cimentos carbonáticos eodiagenéticos, principalmente calcita (Walderhaug and Bjørkum, 1998; Al-Ramadan *et al.*, 2005). Conseqüentemente, depósitos retrabalhados por ondas que são pobres em grãos carbonáticos possuem baixo potencial para a precipitação de cimentos carbonáticos e tendem a manter uma porosidade intergranular relativamente alta até mesmo quando soterrados a profundidades maiores que 3 km (Morad *et al.*, 2000). Em profundidades maiores que 3 km, arenito quartzosos tendem a ser intensamente cimentados por crescimentos de quartzo, caso cutículas de argilas diagenéticas não tenham sido bem desenvolvidas (Bloch *et al.*, 2002)

As alterações diagenéticas em deltas e estuários dominados por maré incluem a formação de cutículas de argila diagenética, principalmente, odinita e

bertierina (Odin and Matter, 1981; Ehrenberg, 1993). Além disso, é comum a autigênese de cutículas de esmectita que, durante a mesodiagênese são transformadas em illita e/ou clorita. Essas cutículas contribuem para a preservação da porosidade primária, como nos reservatórios Devonianos da Formação Jauff na Arábia Saudita com cerca de 21% de porosidade a até 5 Km de profundidade (Morad *et al.*, 2010).

Os arenitos eólicos possuem comumente composições quartzosas a quartzo-feldspáticas. As alterações eodiagenéticas mais comuns nesses arenitos incluem a formação de cimentos carbonáticos e sulfáticos e a infiltração de argilas e precipitação de óxidos ferro como cutículas (Seeman, 1982; McBride *et al.*, 1987; Gaupp *et al.*, 1993). As argilas eodiagenéticas, tipicamente magnesianas, como palygorskita e sepiolita, formadas sob condições climáticas áridas, são tipicamente, transformadas para clorita durante a mesodiagênese, assim como as cutículas de esmectita e óxido de ferro (Morad *et al.*, 2010).

Os arenitos de sistemas de sabkha costeiros são comumente cimentados por anidrita e dolomita microcristalina. Grandes cristais de gipso (selenita) são amplamente formados em depósitos de dunas eólicas, lençóis de areia e interdunas (cf. Ahlbrandt e Fryberger, 1981), podendo resultar em extensas camadas e crostas cimentadas (Watson, 1985). Cimentos de dolomita e magnesita precipitam comumente em depósitos de interduna a partir de salmoras fortemente enriquecidas em  $Mg^{+2}$  e depletadas em  $SO_4$  devido a precipitação anterior de gipso e anidrita (Amthor e Okkerman, 1998; Parry *et al.*, 2009).

Morad *et al.* (1998) verificam que nos arenitos Triássicos fluviais de *sheet floods* do Membro Inferior e Médio da Formação Lunde no campo de Snorre, no Mar do Norte Norueguês a cimentação, e correspondente redução da porosidade, se deveram principalmente à precipitação eodiagenética de calcita, dolomita e siderita, precipitadas sob temperaturas menores que 30°C, e posteriormente de caulinita. Os autores verificam que os feldspatos, intraclastos lamosos e as micas foram intensamente caulinizados durante a eodiagênese. A grande extensão da caulinição foi resultado da alternância de chuvas intensas com períodos de seca prolongados. As condições deposicionais e as inundações episódicas que

caracterizam esses depósitos promoveram a infiltração e a formação de cutículas de argila sobre os grãos. Como produtos da mesodiagenese, foram observadas a precipitação de calcita blocosa levemente ferrosa, dolomita e anquerita, a albitização dos feldspatos e a ilitização/cloritização das argilas infiltradas. A telodiagenese meteórica devido ao soerguimento no Jurássico superior–Cretáceo inferior, resultou na dissolução do cimento carbonático e precipitação de caulinita.

Strong e Milodowski (1987) ao estudarem os arenitos do Supergrupo Sherwood, na Bacia de Wessex, costa sul da Inglaterra, verificaram que na maior parte da bacia a eodiagenese é caracterizada pela precipitação de hematita como cutículas e microcristalina, substituindo grãos ferromagnesianos, especialmente biotitas, e pelo desenvolvimento de calcretes, contudo, em direção ao centro da bacia, dolomita não ferrosa associado a anidrita precoce, precipitadas em um ambiente de sabkha continental do tipo *playa* são importantes. A mesodiagenese foi caracterizada pela dissolução dos feldspatos e cimentação por anidrita poiquilotópica com dissolução subsequente, evidenciada pelos resquícios corroídos de calcita e dolomita, gerando porosidade secundária significativa. No entanto, em alguns casos, a porosidade secundária foi obliterada pela cimentação por calcita e dolomita ferrosa e ilita respectivamente. Os autores ainda ressaltam ainda que alguns arenitos sofreram telodiagenese, evidenciada pela precipitação de caulinita tardia.

## **4. METODOLOGIA**

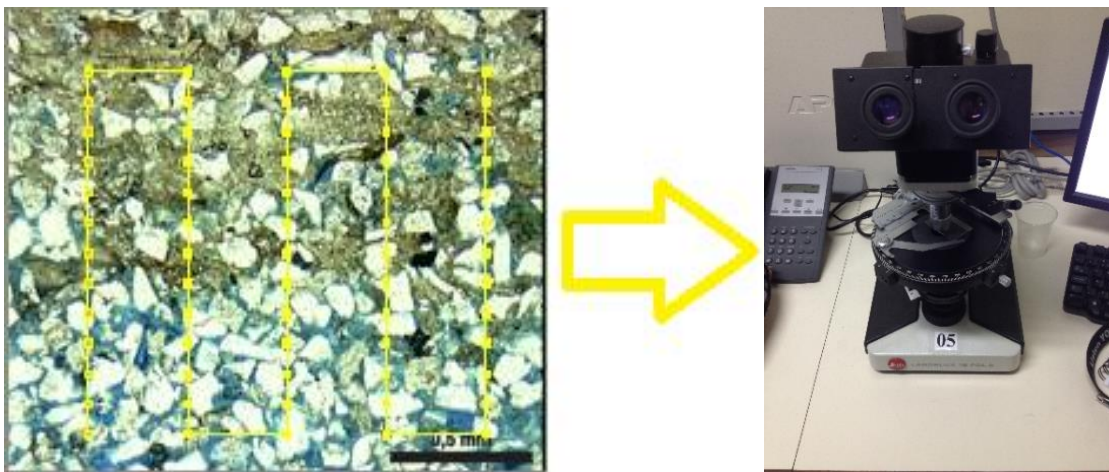
### **4.1 Revisão Bibliográfica**

Durante o trabalho foi realizado levantamento bibliográfico de artigos sobre petrologia sedimentar, enfatizando os controles deposicionais sobre a composição primária, padrões diagenéticos e porosidade em depósitos de arenitos continentais. Também foram analisadas publicações acerca do Membro Mucuri e da Bacia do Espírito Santo em geral, a fim de contextualizar informações e dados preexistentes com os obtidos ao longo do trabalho.

## 4.2 Petrografia Quantitativa

A descrição das lâminas de 253 lâminas delgadas, preparadas a partir de amostras extraídas de testemunhos de 11 poços selecionados, foi executada no Laboratório de Petrologia Sedimentar no Departamento de Mineralogia e Petrologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com uso de microscópios de luz polarizada e do software Petroledge® (De Ros, *et al.*, 2007). A análise petrográfica sistemática visa o reconhecimento das principais feições texturais, composicionais, diagenéticas e de porosidade. Foram registrados os teores, hábitos, localizações, bem como as distribuições e relações entre os constituintes primários e diagenéticos. As lâminas foram preparadas de amostras impregnadas com resina epoxy, afim de facilitar a preparação e a observação de poros e constituintes, e foram tingidas com alizarina e ferrocianeto de potássio, de modo a diferenciar os carbonatos.

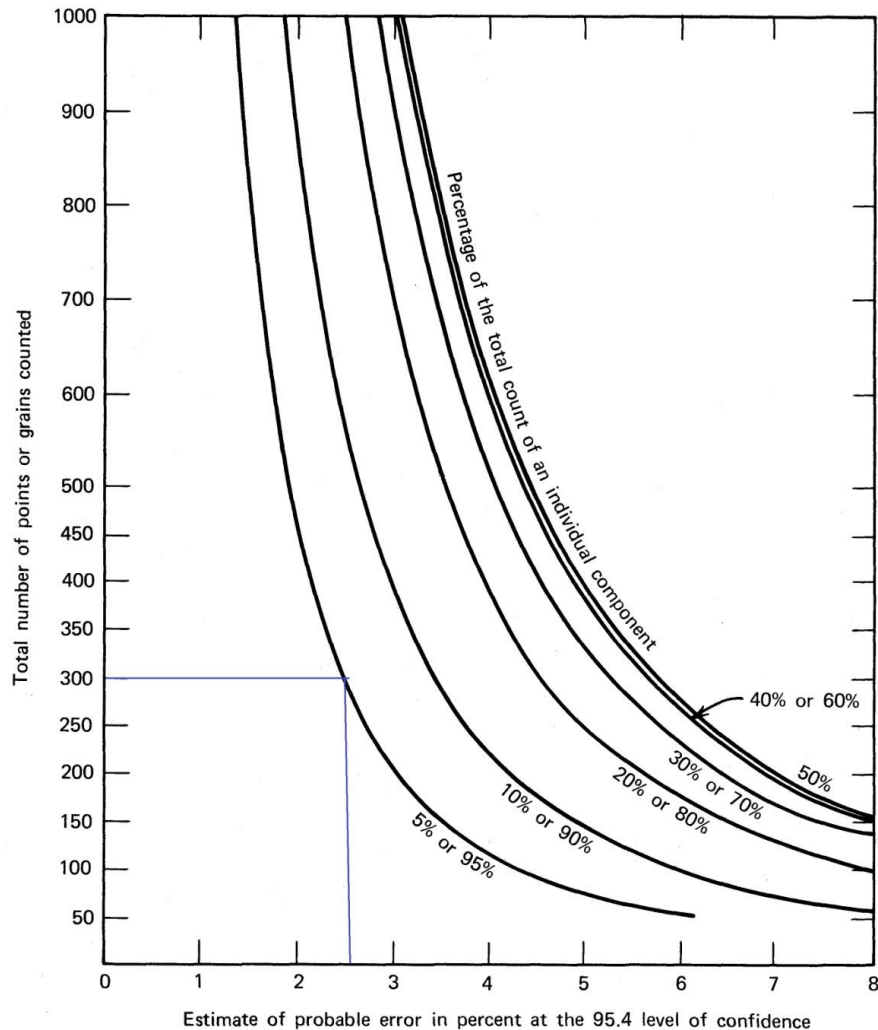
A quantificação das amostras foi executada por análise modal, através da contagem de 300 pontos por lâmina, dispostos segundo transectas perpendiculares à estrutura principal da rocha (Fig. 6).



**Figura 6.** Quantificação perpendicular à estrutura principal (esquerda) e o microscópio utilizado (direita).

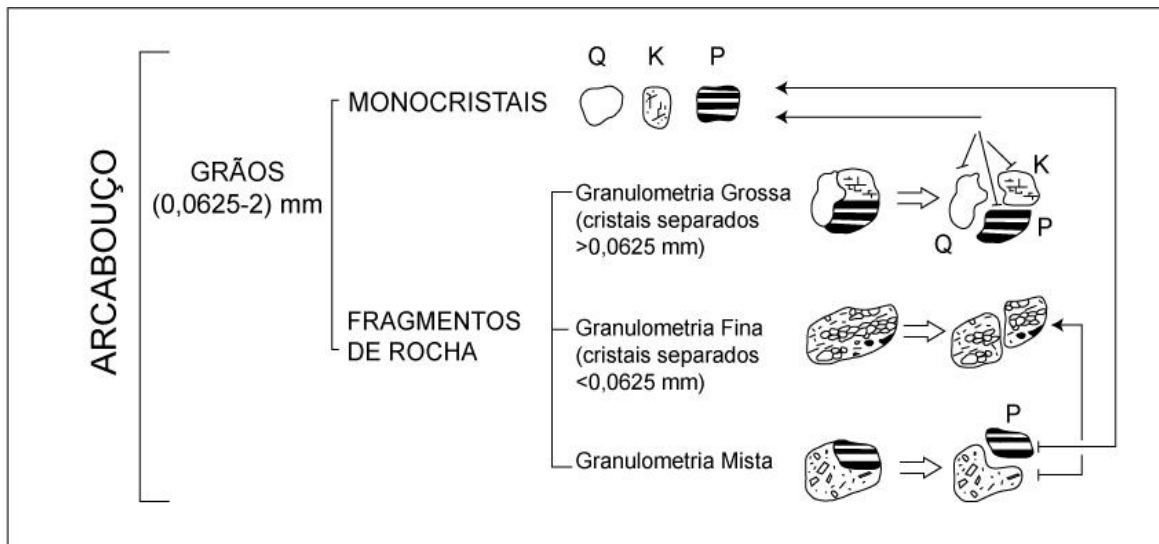
A descrição com o *software* Petroledge® segue uma ordem sistemática, compreendendo inicialmente a identificação da amostra quanto a sua localização (poço, profundidade, unidade, bacia, estado, país) e um resumo das principais feições encontradas na lâmina. Segue-se a análise das feições estruturais, granulometria, arredondamento, esfericidade e seleção assim como a orientação, sustentação e empacotamento da fábrica. Os constituintes primários, diagenéticos e poros são descritos e quantificados com respeito a seus tipos, hábitos, localização e relações paragenéticas.

A escolha da contagem de 300 pontos por lâmina refere-se à relação entre o número de pontos e a probabilidade de erro percentual, segundo Galehouse (1971). Verifica-se na Figura 7 que menos de 300 pontos apresentam uma margem de erro relevante, o que demonstraria uma menor confiabilidade na técnica, enquanto que acima de 300 pontos ocorre uma diminuição limitada na margem de erro em relação ao aumento do tempo utilizado na quantificação.



**Figura 7.** Gráfico do provável erro na contagem de pontos. Observa-se que a contagem de mais de 300 pontos não promove redução considerável na margem de erro (Galehouse, 1971).

A quantificação dos constituintes primários, diagenéticos e de porosidade está sendo realizada com o método Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985), no qual cristais ou grãos constituintes de fragmentos de rocha que possuem tamanho maior que a fração silte (0,0625 mm) são registrados quanto ao constituinte mineralógico e quanto ao tipo de fragmento no qual se encontram (Fig. 8). São contados diretamente como litoclastos apenas fragmentos com textura fina como ardósias, filitos, lutitos, vulcânicas afaníticas, rochas carbonáticas etc.



**Figura 8.** Ilustração do diagrama do método Gazzi-Dickinson de separação dos constituintes primários (Rodrigues 2012, modificado de Zuffa, 1985).

### 4.3 Fotomicrografia

Foram registradas as principais feições texturais, composicionais, diagenéticas e de porosidade de cada lâmina, a fim de criar um banco ilustrativo contendo todas as fotos e suas respectivas legendas. As fotomicrografias estão sendo executadas com um microscópio Zeiss AXIO Imager A2 com câmera Zeiss AXIO cam e utilizando o software ZEN™ 2011 da própria Zeiss, já com escalas adequadas para cada lente utilizada no microscópio.

### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) serve para a observação de hábitos, relações paragenéticas, variações composicionais e outras informações não identificáveis na microscopia ótica convencional. Este método é de grande relevância e utilidade para estudos detalhados principalmente em constituintes diagenéticos devido à alta resolução, que varia de 20 a 50 angstroms (Å), devendo estar sempre aliado a microscopia ótica. Esta análise é realizada no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Microscópio Eletrônico da marca JEOL JSM-6610LV com EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) Brucker acoplado.



O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra por linhas sucessivas. Para ser analisada no MEV, a amostra deve ser coberta com material condutivo como ouro, ouro-paládio ou grafite, de modo que haja a condução de elétrons pela superfície. A amostra é então posta em uma câmara de alto ou baixo vácuo para a análise. O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura se dá através do aquecimento de um filamento de tungstênio que emite elétrons, acelerados dentro da coluna por voltagens entre 5 a 30 KeV e focados por lentes eletromagnéticas que condensam o fluxo de elétrons em um feixe de diâmetro de cerca de 100 Å. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dessa forma, diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, como os elétrons secundários, elétrons retroespalhados, e raios-X característicos utilizados para diferentes análises.

Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm.

Os elétrons retroespalhados (backscattered, BSE) possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o

diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece informações sobre a composição (contraste em função do número atômico) dos elementos presentes na amostra.

O uso em conjunto de espectrometria da energia dispersada (EDS) com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite a imediata identificação de sua composição química. Elétrons excitados migram para camadas mais externas ou são arrancados, criando um espaço preenchido por elétrons de camadas mais internas. Essa migração causa a liberação de energia na forma de raios X específicos, o que, através de espectrometria da energia dispersada (EDS) por detectores acoplados ao MEV, permite a identificação dos elementos constituintes e sua concentração nos constituintes da amostra.

#### **4.5 Difratomia de Raios X**

A identificação mineralógica dos argilominerais foi realizada por Difratomia de Raios X. Neste trabalho, tanto a preparação das amostras como a obtenção dos difratogramas foram realizados no Laboratório de Difratomia de Raios X do Instituto de Geociências (UFRGS). Para as análises foi utilizado um difratômetro modelo D5000, da marca *Siemens Kristalloflex*. Esta técnica é baseada na difração de raios X pelos retículos cristalinos dos minerais. O fenômeno da difração em substâncias cristalinas é baseado no fato de que os comprimentos de onda dos raios X são assimilares às distâncias que separam os átomos em suas redes cristalinas. A difração segue a Lei de *Bragg* ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ). O feixe de raios X é gerado por uma fonte com ânodo de cobre, passando pelo colimador e incidindo na amostra, a qual está acoplada em um suporte. O feixe difratado passa por colimadores e incide neste detector. Depois desse processo assegura-se que os ângulos de incidência e o de reflexão podem ser relacionados às distâncias específicas dos retículos dos minerais.

A identificação de um mineral isolado é, na maioria dos casos, relativamente simples. Quando na forma de misturas, os minerais dominantes podem ainda ser

identificados, mas essa tarefa é mais difícil. Observa-se que minerais pouco cristalinos e em pequenas quantidades (<5%) são difíceis de serem identificados.

#### 4.5.1 Preparação das amostras

As amostras foram desagregadas com o auxílio de um graal e pistilo de ágata. Amostras que apresentaram sinais de óleo, substância que pode influenciar nos resultados e na separação da fração, foram tratadas com hexano, composto orgânico que dissolve o óleo presente. O procedimento envolveu sucessivos banhos da amostra com o composto, até que não apresentou mais alteração na cor do hexano, indicando que o óleo foi totalmente removido. As amostras contendo carbonato foram tratadas com uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio a pH 5, com o objetivo de eliminar estes minerais que podem influenciar na separação de fração. Foram realizados sucessivos banhos com a solução a 70°C, até que a amostra não apresentou mais reação. Após os tratamentos as amostras foram postas em orbitador por 24 horas e no ultrassom (pulsos de 3 segundos intervalados por 1 segundo, por 3 minutos de ultrassom) com o objetivo de desagregar e liberar os argilominerais. A separação da fração menor que 20µm por decantação, com tempo de duração calculado através da lei de Stokes.

#### 4.6 Isótopos Estáveis

Resultados de análises de isótopos de oxigênio ( $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$ ) executadas em carbonatos diagenéticos de 20 amostras de arenitos bem como isótopos de estrôncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) executadas em 15 amostras de sulfatos diagenéticos foram realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade do Arizona. Os dados para C e O foram normalizados usando os padrões internacionais NBS-18, NBS-19 e LSVEC (C apenas) e NIST SRM 987 para o Sr.

A aplicação do método permite um melhor entendimento da evolução diagenética nas rochas sedimentares, permitindo identificar o as condições de

precipitação, a temperatura e a composição das fases fluídas precipitantes. A composição detrítica dos sedimentos bem como dos fluidos que percolam durante os processos diagenéticos condiciona a quantidade de isótopos nos minerais diagenéticos (Longstaffe, 1989). Durante uma reação, processo químico, físico ou biológico, ocorre o fracionamento isotópico, causado pela mudança na proporção de isótopos leves e pesados.

A composição isotópica do oxigênio nos cimentos carbonáticos fornece dados sobre as águas intersticiais envolvidas na formação dos minerais e suas eventuais mudanças nos estágios diagenéticos. Cada mineral armazena na sua estrutura a assinatura da relação isotópica característica das condições específicas que predominaram durante a sua precipitação. Aspectos como a temperatura ambiente, o tamanho, a área da superfície e a composição química dos grãos, são fatores controladores importantes na transferência das relações isotópicas entre os minerais e a água intersticial (Longstaffe, 1989).

O registro da passagem das águas intersticiais permanece impresso na composição isotópica dos cimentos, e registra as características das condições específicas que predominaram durante a precipitação e que podem apresentar eventuais mudanças nos estágios diagenéticos. Os isótopos de carbono fornecem dados sobre a fonte dos cimentos carbonáticos (ambiente sedimentar e diagenético): tipicamente a dissolução de rochas e grãos carbonáticos e/ou a alteração da matéria orgânica. A proporção dos isótopos do carbono exhibe consideráveis variações, normalmente associadas a processos biológicos tais como a oxidação bacteriana da matéria orgânica, a redução de sulfato, e a fermentação metanogênica. A proporção isotópica do carbono pode variar em função da temperatura, do pH, da concentração relativa das diferentes espécies de carbono e em função do seu fracionamento (Longstaffe, 1989).

Diferentemente dos isótopos leves o Sr não sofre fracionamento e é facilmente capturado na cristalização dos evaporitos, refletindo a composição da água da qual se precipitou. Os principais meios de alteração de ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) em uma bacia deposicional é através de maior influxo fluvial (cf. Rhodes *et al.*, 2002) que favorece o aporte de Sr derivado do intemperismo de rochas continentais em geral

produzindo valores superiores a 0,707 e a “troca” de Sr com basalto de crosta juvenil cujas razões de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  são iguais ou inferiores a 0,706 mas que só ocorre em ambiente hidrotermal marinho abaixo das cordilheiras meso-oceânicas (Holser *et al.*, 1996).

#### **4.7 Integração dos Dados**

Esta etapa consistiu na compilação de dados sedimentológicos e análises de isótopos estáveis obtidos pela equipe do projeto “Estudo Geológico Integrado da Formação Mucuri da Bacia do Espírito Santo”, integrado com os resultados obtidos através da petrografia quantitativa e microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X, realizando assim, o seu processamento gráfico e estatístico. A partir da integração de todos esses dados foi possível obter um melhor entendimento a respeito das condições ambientais e diagenéticas atuantes na formação e evolução dos arenitos do Membro Mucuri.

### **5. SÍNTESE DOS RESULTADOS**

- O estudo sistemático por petrografia óptica, microscopia eletrônica, difração de raios-X, e isótopos de Sr, C e O dos arenitos e conglomerados do Membro Mucuri, Formação Mariricu (Aptiano) da Bacia do Espírito Santo permitiu caracterizar os aspectos deposicionais, processos e produtos diagenéticos, e derivar inferências quanto ao paleoclima e outras condições paleoambientais vigentes às margens do sistema lacustre durante a deposição dos extensos reservatórios carbonáticos do pré-sal.
- A análise petrográfica de 326 lâminas delgadas, juntamente com o estudo sedimentológico desenvolvido no projeto: Estudo Geológico Integrado da

Formação Mucuri na Bacia do Espírito Santo, executado para a Shell, permitiu reconhecer a ocorrência de depósitos fluviais e costeiros.

- Os depósitos fluviais correspondem a arenitos médios a muito grossos e conglomeráticos, com alguns conglomerados arenosos. Essas rochas mostram predominantemente seleção pobre a moderada, e estratificação irregular, cruzada ou paralela, ou comumente estrutura maciça.
- Os depósitos clásticos costeiros são principalmente arenitos finos a muito finos, subordinadamente médios. Alguns arenitos costeiros contêm matriz lamosa. Os arenitos costeiros comumente apresentam laminação paralela ou cruzada uni- ou bidirecional, definida principalmente pela concentração de micas. A composição primária essencial dos arenitos fluviais e costeiros é, em geral, homogênea, e todas as amostras podem ser classificadas como arcósios *sensu* Folk (1968). A composição atual é relativamente enriquecida em quartzo em comparação à composição original, resultado da dissolução dos grãos de feldspato e substituição por esmectita, caulinita e calcita.
- A composição detrítica feldspática dos arenitos fluviais e costeiros corresponde a uma proveniência tectônica relacionada a blocos do embasamento soerguidos, remanescente do intenso soerguimento sin-rifte.
- Os principais produtos diagenéticos identificados foram argilas esmectíticas, caulinita, calcita, e subordinadamente dolomita, K-feldspato, gipsita, pirita, siderita, quartzo, jarosita e analcima. A dissolução de constituintes primários e diagenéticos, assim como a compactação, foram comumente limitadas, mas localmente intensas.
- As argilas esmectíticas são o constituinte diagenético mais comum, incluindo esmectitas e camadas-mistas illita-esmectita e clorita-esmectita. Essas argilas

foram formadas como cutículas e franjas cobrindo os grãos, e como agregados microcristalinos preenchendo os poros e substituindo os grãos.

- A caulinita foi precipitada nos arenitos afetados pela percolação de águas meteóricas, ocorrendo em *booklets*, cobrindo ou sendo substituída pela esmectita, substituindo grãos de feldspatos e preenchendo poros intergranulares.
- A alternância da autigênese de esmectita e caulinita pode estar relacionada tanto a oscilações climáticas nas áreas de recarga, correspondentes aos terrenos do embasamento soerguido, aos eixos principais e mais perenes do sistema fluvial.
- A calcita é o constituinte diagenético mais abundante, com hábito macrocristalino, comumente poiquilótípico, preenchendo poros intergranulares e substituindo grãos. A compactação limitada das amostras cimentadas por calcita e a expansão das lamelas de biotita indicam que a cimentação foi precoce e próximo a superfície.
- Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das calcitas diagenéticas sugerem precipitação próximo à superfície, a partir de águas meteóricas com influência de fluidos alcalinos do sistema lacustre adjacente. Os valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  são provavelmente relacionados a redução bacteriana do sulfato dissolvido nos fluidos alcalinos eodiagenéticos, o que é consistente com a presença comum de pirita framboidal.
- A compactação das rochas mais grossas foi relativamente limitada, com diversos casos com empacotamento frouxo, correspondendo principalmente a amostras com cimentação carbonática precoce. Alguns arenitos grossos mostram, entretanto, intenso fraturamento dos grãos, interpretado como produto de tectonismo raso e não de soterramento profundo.

- As rochas mais finas mostram caracteristicamente compactação mais forte do que as mais grossas, principalmente devido à deformação das abundantes micas, e à dissolução por pressão intensificada dos outros grãos contra as superfícies das micas.
- Os interestratificados illita/esmectita e clorita/esmectita estão provavelmente relacionados à transformação parcial das esmectitas em resposta a mudanças na temperatura e composição das águas intersticiais durante o soterramento.
- Os arenitos e conglomerados do Membro Mucuri foram depositados em um ambiente continental aluvial e fluvial entrelaçado, transicional para lacustre marginal. A composição fortemente feldspática e micácea destes depósitos, juntamente com limitado arredondamento dos grãos indicam um intemperismo predominantemente físico sob condições climáticas semi-áridas, transporte rápido e deposição próxima às áreas fontes. Intensos processos eodiagenéticos foram produzidos pela interação desta mineralogia primária instável com águas meteóricas diluídas, ou com fluídos alcalinos lacustres.
- O estudo das características deposicionais e eodiagenéticas desses depósitos marginais deve contribuir para a compreensão das condições deposicionais e da evolução diagenética inicial dos reservatórios lacustres pré-sal a eles contemporâneos.



## 6. BIBLIOGRAFIA

- Aase, N.E., Bjorkum, P.A. & Nadeau, P.H. 1996. The effect of grain-coating microquartz on preservation of reservoir porosity. *AAPG Bulletin*, 80: 1654-1673.
- Ahlbrandt, T. S., and S. G. Fryberger, 1981. Sedimentary features and significance of interdune deposits. In: (Eds F. G. Ethridge and R. M. Flores) *Recent and ancient nonmarine depositional environments: Models for exploration*: SEPM Special Publication 31,293-314.
- Al-Ramadan, K., S. Morad, J. N. Proust, and I. S. Al-Aasm, 2005. Distribution of diagenetic alterations in siliciclastic shoreface deposits within a sequence stratigraphic framework: Evidence from the Upper Jurassic, Boulonnais, NW France: *Journal of Sedimentary Research*, 75: 943–959, doi:10.2110/jsr.2005.072.
- Amthor, J. E., and J. Okkerman, 1998, Influence of early diagenesis on reservoir quality of Rotliegende sandstones, northern Netherlands: *AAPG Bulletin*, 82: 2246–2265.
- Anjos, S.M.C., De Ros, L.F. and Silva, C.M.A. 2003. Chlorite authigenesis and porosity preservation in the Upper Cretaceous marine sandstones of the Santos Basin, offshore eastern Brazil. In: *Clay Cements in Sandstones* (Eds R.H. Worden and S.Morad), IAS Special Publication, 34, 291– 316. International Association of Sedimentologists –Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK.
- Anjos, S.M.C., De Ros, L.F., Souza, R.S., Silva, C.M.A. and Sombra, C.L. 2000. Depositional and diagenetic controls on the reservoir quality of Lower Cretaceous Pendência sandstones, Potiguar rift basin, Brazil. *AAPG Bulletin*, 84: 1719–1742.
- Asmus, H. E.; Gomes, J. B.; Pereira, A. C. B. 1971. Integração Geológica Regional da Bacia do Espírito Santo. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 25., 1971, São Paulo. *Anais XXV Congresso Brasileiro de Geologia*. São Paulo, SBG,3: 235- 252
- Biassusi, A.S., Maciel, A.A. e Carvalho, R.S. 1990. Bacia do Espírito Santo: o “estado da arte” da exploração. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4(1): 13-19.

- Bjørlykke, K., Nedkvitne, T., Ramm, M., & Saigal, G. C. 1992. Diagenetic processes in the Brent Group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 61(1), 263-287.
- Bloch, J.D., Lander, R.H. & Bonell, L. 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstones reservoirs: Origin and predictability. *AAPG Bulletin*, 86: 301-328.
- Bruhn, C.H.L. 1993. High-resolution stratigraphy, reservoir geometry, and facies characterization of Cretaceous and Tertiary turbidites from Brazilian passive margin basins. Tese de doutorado, MacMaster University, Hamilton, Canada.
- Carvalho, S. C., Biassusi, A. S., Maciel, A. A. 1989. Bacia do Espírito Santo: O Estado da Arte da Exploração. *Seminário de Interpretação Exploratória*. Petrobrás, resumos expandidos, pp.127-133.
- Carvalho, A. S. G., Dani, N., De Ros, L. F. and Zambonato, E. E. 2014. The impact of early diagenesis on the reservoir quality of pre-salt (Aptian) sandstones in the Espírito Santo Basin, eastern Brazil. *Journal of Petroleum Geology*, 37(2): 127-142.
- Cavazza, W., R. Braga, E. G. Reinhardt, and C. Zanotti. 2009. Influence of host-rock texture on the morphology of carbonate concretions in a meteoric diagenetic environment: *Journal of Sedimentary Research*, 79:377–388
- Choquette, P. W. & Pray, L. 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, 54(2): 207-250
- De Ros, L.F., and Goldberg, K., 2007, Reservoir petrofacies: a tool for quality characterization and prediction: *AAPG Annual Conference and Exhibition*, Long Beach, CA, Extended Abstracts Vol. 6 pp.
- De Ros, L. F., & Scherer, C. M. 2012. Stratigraphic controls on the distribution of diagenetic processes, quality and heterogeneity of fluvial-aeolian reservoirs from the Recôncavo Basin, Brazil. *Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ*, 45: 105-132.
- Dickson J.A.D., 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36(2): 491-505.
- Dutta, P. K., & Suttner, L. J. 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate; II, Authigenic mineralogy. *Journal of Sedimentary Research*, 56(3), 346-358.

- Ehrenberg, S. N., 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: Examples from the Norwegian continental shelf: *AAPG Bulletin*, 77:1260–1286.
- Estrella, G., Rocha Mello, M., Gaglianone, P.C., Azevedo, R.L.M., Tsubone, K., Rossetti, E., Concha, J., Bruning, I.M.R.A. 1994. “The Espirito Santo Basin (Brazil) Source Rock Characterization and Petroleum Habitat”. *AAPG Memoir* 35, 253 – 271.
- Evans, J., Cade, C.A. and Bryant, S., 1997. A geological approach to permeability prediction in clastic reservoirs. In: J. A. Kupecz, J. G. Gluyas and S. Bloch (Eds), *Reservoir Quality Prediction in Sandstones and Carbonates*. AAPG Memoir, 69: 91-102.
- Folk, R.L. 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill's, Austin, Texas, 107 pp.
- França, R. L., Del Rey, A. C., Tagliari, C. V., Brandão, J. R., & Fontanelli, P. R. 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15 (2), 501-509
- Galehouse J.S. 1971. Point Counting. In: Carver, R.E. (Ed.). *Sedimentary Petrology*. New York, Wiley-Interscience.
- Garcia, A. J. V., S. Morad, L. F. De Ros, and I. S. Al-Aasm. 1998. Paleogeographical, paleoclimatic and burial history controls on the diagenetic evolution of Lower Cretaceous Serraria sandstones in the Sergipe-Alagoas Basin, NE Brazil, in S. Morad, ed., *Carbonate cementation in sandstones: International Association of Sedimentologists Special Publication* 26: 107–140.
- Gaupp, R., A. Matter, J. Platt, K. Ramseyer, and J. Walzebuck. 1993. Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, northwest Germany: *AAPG Bulletin*, 77: 1111–1128.
- Harrinson, W.J. and Tempel, R.N. 1993. Diagenetic pathways in sedimentary basins. In: A. Horbury and A. Robinson (Eds), *Diagenesis and Basin Development*. *AAPG Studies in Geology*, 36: 69-86.
- Holser, W.T.; Magaritz, M.; Ripperdan, R.L. 1996. Global isotopic events. In: H.

- Johnsson, M. J., 1990b. *Overlooked sedimentary particles from tropical weathering environments*: *Geology*, 18: 107–110, doi:10.1130/0091-7613(1990)018<0107:OSPFTW>2.3.CO;2.
- Horbury A. and Robinson A., 1993. Diagenesis, basin development, and porosity prediction in exploration – an introduction. In: A. D. Horbury and A. G. Robinson (Eds), *Diagenesis and Basin Development. AAPG Studies in Geology*, 36: 1-4.
- Ketzer, J. M., S.Morad, R. Evans, and I. Al-Aasm. 2002. Distribution of diagenetic alterations in fluvial, deltaic, and shallow marine sandstones within a sequence stratigraphic framework: Evidence from the Mullaghmore Formation (Carboniferous), NW Ireland: *Journal of Sedimentary Research*, 72: 760–774, doi:10.1306/042202720760.
- Kuchle, J., et al., 2018. Estudo Geológico Integrado da Formação Mucuri da Bacia do Espírito Santo. *Relatório IGEO-UFRGS-Shell*, 126 pp.
- Kronen Jr., J. D., and C. R. Glenn. 2000. Pristine to reworked verdine: Keys to sequence stratigraphy in mixed carbonate siliciclastic fore reef sediments (Great Barrier Reef), In: (Eds C. R. Glenn, L. Prevot-Lucas, and J. Lucas) *Marine authigenesis: From global to microbial: SEPM Special Publication 66*: 387–403.
- Longstaffe, F.J. 1989. Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis. In: Hutcheon, I.E. (Ed.). *Short Course in Burial Diagenesis*. Montreal, May 1989, Mineralogical Association of Canada (1989), p. 201-257.
- Lima, B.E.M. and De Ros, L.F. 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, 383: 55–81.
- Lippmann, R., Ondrak, R., Gaupp, R., Neumann, V., di Primio, R., Horsfield, B. 2005. A Study of the Diagenetic Evolution of the Triassic Skagerrak Formation in the Jade and Judy Fields in the Central Graben, North Sea. *Geophysical Research Abstracts*, 7: 05245.
- Lundegard, P. D. 1994. Mixing zone origin of  $^{13}\text{C}$ -depleted calcite cement: Oseberg Formation sandstones (Middle Jurassic), Veslefrikk field, Norway: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2661–2675, doi:10.1016/0016-7037(94)90136-8.

- Luo, J., O.Hlal, S. Morad, and J. M. Ketzer. 2009. Diagenetic and reservoir-quality evolution of fluvial and lacustrinedeltaic sandstones: Evidence from Jurassic and Triassic sandstones of the Ordos Basin, northwestern China: *Journal of Petroleum Geology*, 32: 79–102, doi:10.1111/j.1747-5457.2009.00436.x.
- Machel, H.G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140:143-175.
- Matlack, K. S., Houseknecht, D. W., & Applin, K. R. 1989. Emplacement of clay into sand by infiltration. *Journal of Sedimentary Research*, 59(1): 77-87.
- Maraschin, A. J. Mizusaki, A. M. P. and De Ros, L. F. 2004. Near-Surface K-Feldspar Precipitation in Cretaceous Sandstones from the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *The Journal of Geology*, 112(3): 317-334.
- McBride, E. F., L. S. Land, and L. E. Mack. 1987. Diagenesis of eolian and fluvial feldspathic sandstones, Norphlet Formation (Upper Jurassic), Rankin County, Mississippi, and Mobile County, Alabama: *AAPG Bulletin*, 71: 1019–1034.
- McBride, E.F., Milliken, K.L., Cavazza, W., Cibir, U., Fontana, D., Picard, M.D. & Zuffa, G.G. 1995. Heterogeneous distribution of calcite cement at the outcrop scale in Tertiary sandstones, Northern Apennines, Italy. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79: 1044–1063.
- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. *In: Morad, S. (Ed.), Carbonate Cementation in Sandstones*. Special Publication, International Association of Sedimentologists, 26: 1-26.
- Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F., 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs: A review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *AAPG Bulletin.*, 94, 1267–1309.
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47: 95-120.
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F. 2012. Linking diagenesis to sequence stratigraphy: an integrated tool for understanding and predicting reservoir quality distribution. *In: Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy*. Morad, (Edf S.,

- Ketzer, J. M., De Ros, L.F.). *IAS Special Publication 45*, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 1-36.
- Moraes, M.A.S. and De Ros L.F. 1992. Depositional, infiltrated and authigenic clays in fluvial sandstones of the Jurassic Sergi Formation, Recôncavo Basin, northeastern Brazil. In: (Eds D. W. Houseknecht and E. W. Pittman) *Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones*. SEPM Special Publication, 47: 197-208.
- Moraes, M. A. S., and R. C. Surdam. 1993. Diagenetic heterogeneity and reservoir quality: Fluvial, deltaic, and turbiditic sandstone reservoirs, Potiguar and Recôncavo rift basins, Brazil: *AAPG Bulletin*, 77: 1142–1158.
- Mozley, P. S., & Davis, J. M. 1996. Relationship between oriented calcite concretions and permeability correlation structure in an alluvial aquifer, Sierra Ladrones Formation, New Mexico. *Journal of Sedimentary Research*, 66(1), 11-16.
- Odin, G. S. 1985. Significance of green particles (glaucony, berthierine, chlorite) in arenites, In: (Ed G. G. Zuffa) *Provenance of Arenites: NATO-Advanced Study Institute Series C: Mathematical and physical sciences: Dordrecht, Netherlands, D. Reidel Publishing Co.*, 148: 279–307.
- Odin, G. S. 1990. Clay mineral formation at the continent ocean boundary: The verdine facies: *Clay Minerals*, 25: 477–483, doi:10.1180/claymin.1990.025.4.06.
- Odin, G. S., and A. Matter. 1981. De glauconiarum origine: *Sedimentology*, 28: 611–641, doi:10.1111/j.1365-3091.1981.tb01925.x.
- Parry, W. T., M. A. Chan, and B. P. Nash. 2009. Diagenetic characteristics of the Jurassic Navajo Sandstone in the Covenant oil field, central Utah thrust belt: *AAPG Bulletin*, 93: 1039–1061, doi:10.1306/04270908170.
- Pitman, J. K., D. E. Anders, T. D. Fouch, and D. J. Nichols. 1986. Hydrocarbon potential of nonmarine Upper Cretaceous and Lower Tertiary Rocks, eastern Uinta Basin, Utah. In: (Eds R. W. Spencer and R. F. Mast). *Geology of tight gas reservoirs: AAPG Studies in Geology*, 24: 235–252.
- Primmer, T. J., Cade, C.A., Evans, J., Gluyas, J.G., Hopkins M.S., Oxtoby, N.H., Smalley., P.C., Warren, E.A. and Worden, R.H. 1997. Global patterns in sandstone diagenesis: their application to reservoir quality prediction for

- petroleum exploration. In: (Eds J. A.Kupez, J.G. Gluyas, and S. Bloch). Reservoir Quality Prediction in Sandstones and Carbonates. *AAPG Memoir*, 69: 61-78.
- Rhodes, M. K.; Carroll, A.R.; Pietras, J.t.; Beard, B.L.; Johnson, C.M. 2002. Strontium isotope record of paleohydrology and continental weathering, Eocene Green River Formation, Wyoming. *Geology*, 30: 167-170.
- Schmitt, P. 2007. Controles deposicionais sobre a distribuição dos processos diagenéticos e da porosidade dos depósitos da Formação São Mateus, Bacia do Espírito Santo, Brasil. Porto Alegre, 113. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Seeman, U. 1982. Depositional facies, diagenetic minerals and reservoir quality of Rotliegende sediments in the southern Permian Basin (North Sea): A review: *Clay Minerals*, 17: 55–67, doi:10.1180/claymin.1982.017.1.06.
- Silva, C. M. A.; Anjos, S. M. C. 1996. Diagenese dos arenitos do Membro Mucuri, Cretáceo Inferior das Bacias do Espírito Santo e de Mucuri. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 10(1/4): 61–80.
- Spötl, C., and V. P. Wright. 1992. Groundwater dolocretes from the Upper Triassic of the Paris Basin, France: A case study of an arid, continental diagenetic facies: *Sedimentology*, 39: 1119–1136, doi:10.1111/j.1365-3091.1992.tb02000.x.
- Strong, G. E., & Milodowski, A. E. 1987. Aspects of the diagenesis of the Sherwood Sandstones of the Wessex Basin and their influence on reservoir characteristics. *Geological Society, London, Special Publications*, 36(1), 325-337.
- Stonecipher, S.A., Winn, R.D., Jr., & Bishop, M.G. 1984. Diagenesis of the Frontier Formation, Moxa Arch: a function of sandstone geometry, texture and composition, and fluid flux. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 37: 289-316.
- Terra, G. G. S., Spadini, A. R. et al. 2010. Carbonate rock classification applied to Brazilian sedimentary basins. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 18: 9–29.
- Vieira, R.A.B., Mendes, M.P., Vieira, P.E., Costa, L.A.R., Tagliari, C.V., Bacelar, L.A.P., Feijó, F.J. 1994. Bacias do Espírito Santo e Mucuri. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8(1): 191-202.

- Vieira, R.A.B. 1998. Análise Estratigráfica e Evolução Paleogeográfica da Seção Neoptiana na Porção Sul da Plataforma de São Mateus, Bacia do Espírito Santo, Brasil. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 158 pp.
- Walker, T.R., Waugh, B. & Crone, A.J. 1978. Diagenesis in first-cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern United States and northwestern Mexico. *Geological Society of America. Bulletin*, 89: 19-32.
- Walderhaug, O., and P. A. Bjørkum. 1998. Calcite cement in shallow marine sandstones: Growth mechanisms and geometry. In: (Ed S. Morad) *Carbonate cementation in sandstones*: International Association of Sedimentologists Special Publication 26: 179–192.
- Wilson, M.D. 1994. *Reservoir Quality Assessment and Prediction in Clastic Rocks*. SEPM Short Course, 30, Tulsa, Okla., SEPM (Society for Sedimentary Geology), 432.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J. and França, A.B. 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15: 501-509
- Worden, R. H. & Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation distribution and evolution. In: (Eds Worden, R. H. & Morad, S.). *Clay minerals cements in Sandstones*, International Association of Sedimentologists Special Publication 34 (Ed. by R.H. Worden and S. Morad), Blackwell Publishing, Oxford, pp. 109–128
- Worden, R.H. and Burley, S.D. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. In: (Eds Burley, S.D. and Worden, R.H.). *Sandstone diagenesis: recent and ancient*. IAS Reprint Series, Blackwells, London, 4: 3-44.
- Worden, R. H.; Ruffell, A. H.; Cornford, C. 2000. Palaeoclimate, sequence stratigraphy and diagenesis. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70: 453–457.
- Zuffa, G.G., 1985. Optical analysis of arenites: Influence of methodology on compositional results. In: (Ed Zuffa, G.G). *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 148, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, pp. 165–189.



## 6. ARTIGO SUBMETIDO

### Submission Confirmation



---

Thank you for your submission

---

**Submitted to** Journal of Petroleum Geology

**Manuscript ID** JPG-OA-2019-0039

**Title** Diagenesis of Aptian sandstones from the Espirito Santo Basin, and implications for the South Atlantic Pre-salt paleoclimatic conditions

**Authors** Yebra de Lima e Silva, Manuella  
Armententi, Garibaldi  
Kuchle, Juliano  
De Ros, Luiz Fernando

**Date Submitted** 03-Jun-2019

**Diagenesis of Aptian sandstones from the Espírito Santo Basin, and implications for the South Atlantic Pre-salt paleoclimatic conditions**

Manuella Y. L. Silva<sup>1,2,\*</sup>, Garibaldi Armelenti<sup>1</sup>, Juliano Kuchle<sup>1</sup> and Luiz F. De Ros<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate Program in Geosciences, Rio Grande do Sul Federal University, Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>2</sup> Present address: Petrobras Research Center, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

\* Corresponding author; [manuella@geologia.furg.br](mailto:manuella@geologia.furg.br)

**ABSTRACT**

The Mucuri Member sandstones (Aptian) were deposited at the margin of the extensive lacustrine system where voluminous Pre-salt carbonate reservoirs were formed. Their detrital composition, which is extremely immature and rich in feldspars, micas and heavy minerals, reflects provenance from plutonic terrains uplifted during the preceding rift stage. First cycle sediments were eroded under dry climate, rapidly transported and deposited by alluvial and short, ephemeral fluvial streams systems. Limited wave reworking promoted enrichment of micas, mainly biotite, in the marginal lacustrine deposits. Intense eodiagenetic processes resulted from the interaction of the primary mineralogy with diluted meteoric water or with alkaline lacustrine fluids. The distribution of these fluids shifted dynamically, as a response to climate variations and lake level changes. Authigenic kaolinite cement was formed in sandstones affected by meteoric waters, while calcite and smectitic clays precipitated by the percolation of lacustrine alkaline fluids. The reaction of detrital feldspars with meteoric waters promoted their dissolution and kaolinization, while their interaction with alkaline fluids caused replacement by smectites, authigenic K-feldspar and carbonates, particularly calcite. Biotite grains were expanded and replaced by kaolinite, vermiculite and siderite under meteoric influence, or by smectite, pyrite, calcite and dolomite in reactions with alkaline fluids. Muscovite grains were expanded and kaolinized. Heavy minerals were dissolved and replaced by  $\text{TiO}_2$  and kaolinite under meteoric conditions, or smectite, calcite and dolomite under alkaline conditions. The intense diagenesis altered the sandstones essential detrital mineralogy, and their chemical composition. Cementation and compaction affected intensely the porosity and permeability of the Mucuri sandstones, impacting their quality as oil reservoirs. The characterization of the Mucuri sandstones eodiagenetic processes is important to expand the understanding of the paleoenvironmental conditions prevailing at the margins of the lacustrine system where the extensive Pre-salt Aptian carbonate reservoirs were formed.

**Key words:** sandstones, diagenesis, pre-salt, paleoclimate

## 1. Introduction

The Pre-salt section reservoirs are the main exploration focus in eastern Brazilian Margin (Santos, Campos and Espírito Santo basins), and their depositional, paleoclimatic and paleoenvironmental context, as well as their formation processes and diagenetic evolution remain poorly understood. The sandstones of the Mucuri Member from the Mariricu Formation (Aptian) were deposited at the margins of the extensive lacustrine system where the voluminous Pre-salt carbonate reservoirs were formed.

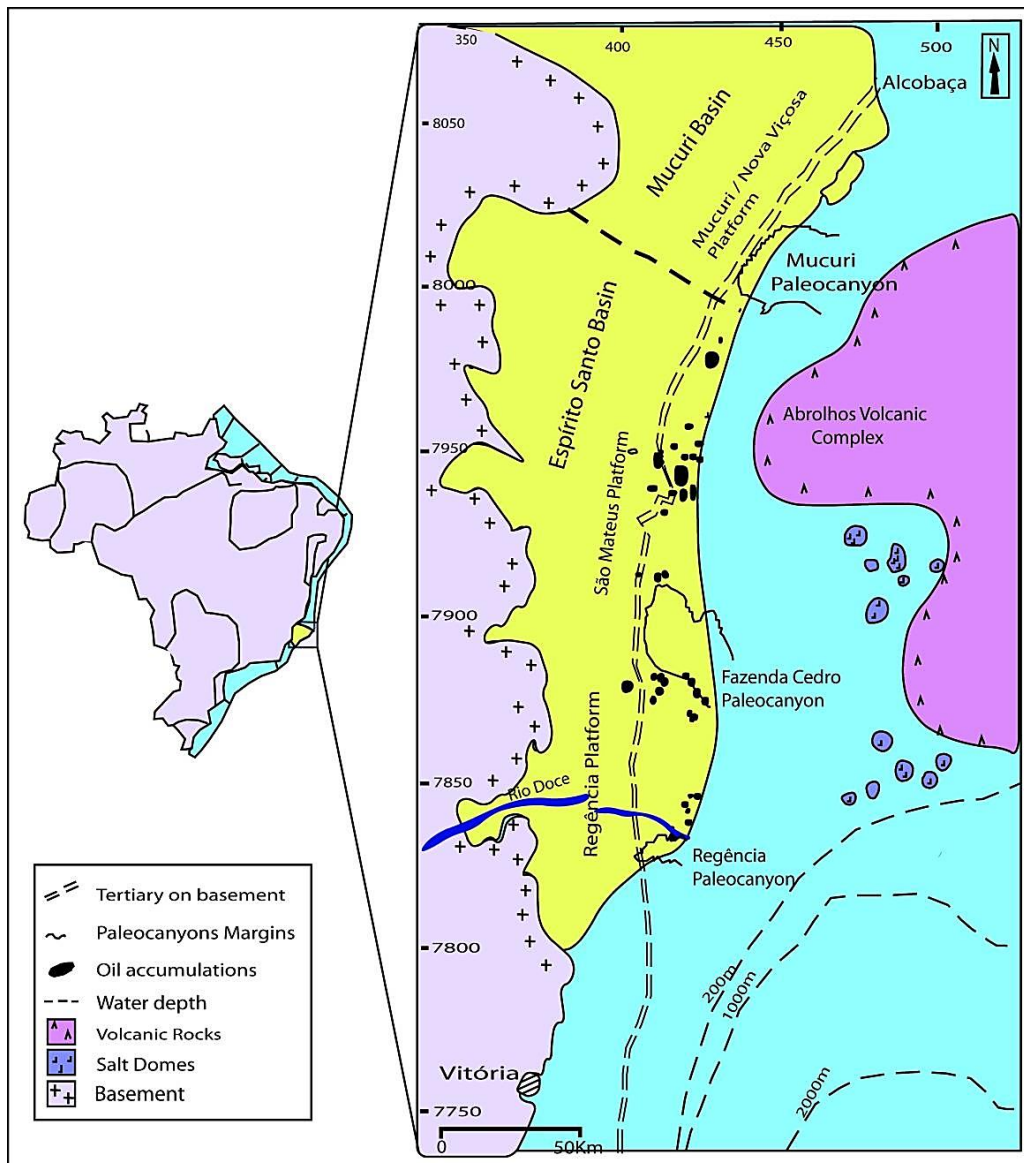
This study aims to evaluate the main diagenetic processes in relation to the depositional facies and the primary composition of the Mucuri sandstones. The identification of the eodiagenetic processes in these marginal deposits will contribute to the understanding of the paleoenvironmental and paleoclimatic conditions prevailing along the margins of the lacustrine systems where the huge Pre-salt reservoirs were formed during the Aptian. Additionally, understanding the diagenetic factors that control the quality and heterogeneity of the Mucuri reservoirs is essential to optimize the recovery of hydrocarbons from the mature producing oilfields (Morad *et al.*, 2010).

## 2. Geological setting

The Espírito Santo Basin Brazil (Fig.1) is located at the eastern Brazilian coast, limited to East by the Abrolhos Volcanic Complex, to West by the Precambrian crystalline basement, to North by the Mucuri Paleocanyon, and to South by the Vitória High. The basin covers approximately 41,500 km<sup>2</sup>, of which 3000 km<sup>2</sup> are onshore (França *et al.*, 2007).

The origin of the Espírito Santo Basin is related to the breakup of the Gondwana Supercontinent during the Neocomian, and the opening of the South Atlantic Ocean. Its general evolution coincides with other eastern Brazilian Margin basins. The basin filling is subdivided into three supersequences, associated to tectonic phases: a continental rift supersequence, a transitional sag supersequence and a marine drift supersequence of thermal subsidence phase.

The basin basement is composed of Precambrian migmatites, granulites, garnet-rich gneisses and granitoids of the São Francisco Craton (França *et al.*, 2007). The oldest sedimentary record is represented by the Neocomian continental rift-phase Cricaré Formation, which lacustrine shales correspond to the main source-rocks of the basin (Estrella *et al.*, 1984; Carvalho *et al.*, 1989). The top of this supersequence is marked by a regional unconformity, known as the Pre-Alagoas unconformity. This unconformity is overlaid by sediments of the Mucuri Member of the Mariricu Formation, which are the focus of this study (Fig. 2).

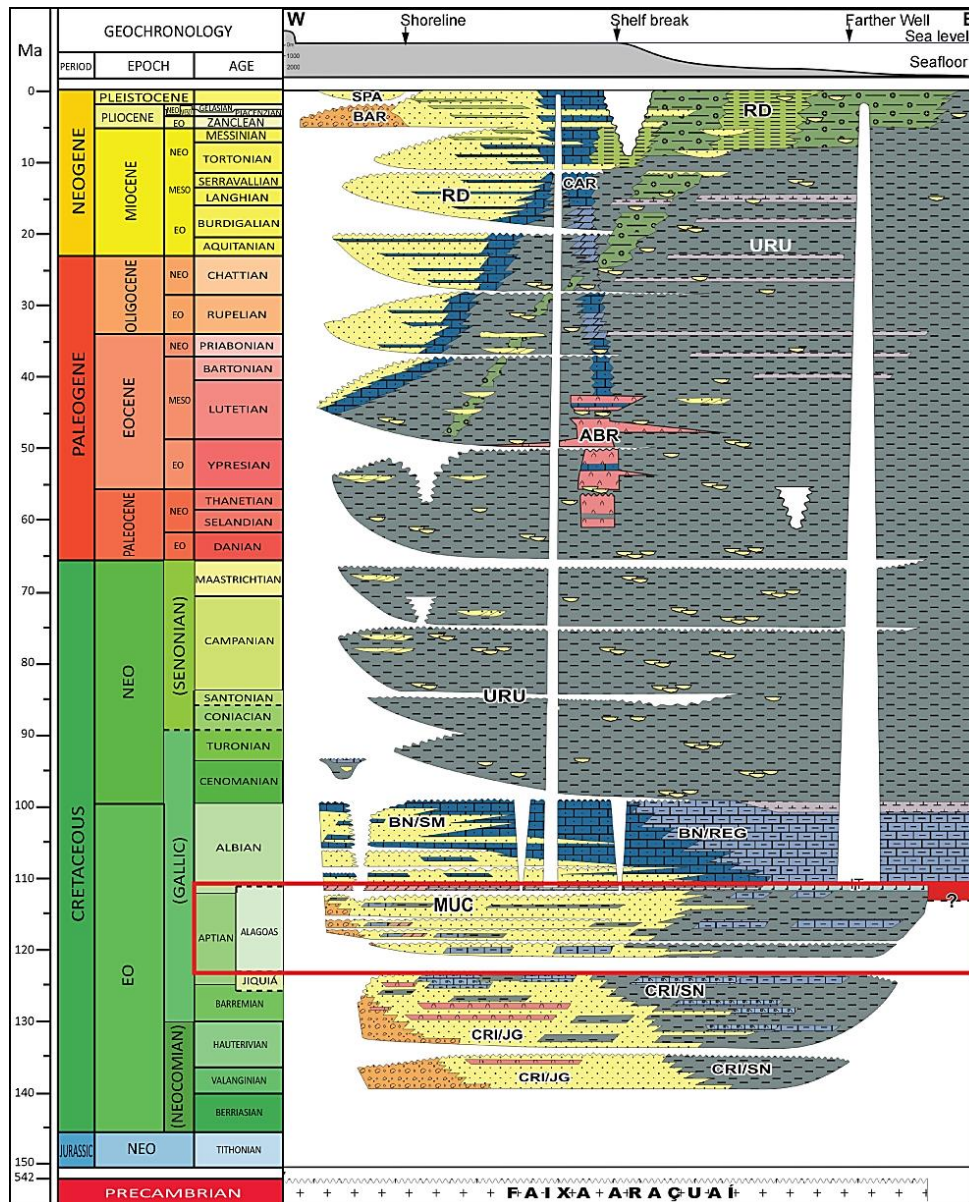


**Figure 1.** Location map with main structural features of the Espírito Santo Basin, eastern Brazil (modified from Carvalho *et al.*, 2014).

The Mucuri Member is predominantly composed of sandstones and conglomerates deposited during the post-rift sag phase in braided fluvial and estuarine settings (Vieira *et al.*, 1994; Winter *et al.*, 2007), interbedded with mudrocks, limestones and anhydrites, which represent short transgressive periods of the adjacent lacustrine system. The characteristic coeval lacustrine comprise unusual carbonate deposits interpreted initially as microbial (Terra *et al.*, 2010), and recently as products of abiotic precipitation (Wright, 2012; Wright and Barnett, 2015; 2017; Herlinger Jr. *et al.*, 2017; Lima and De Ros, 2019). These carbonates form the huge pre salt reservoirs that are the key target of current exploration.

The Mucuri sandstones are covered by the evaporites of the Itaúnas Member, precipitated at the end of the Aptian, which represent a marine transgression under conditions of restricted circulation and arid climate (Biassusi *et al.*, 1990). During the Albian, the basin evolved to shallow marine conditions, favoring the development of the broad carbonate ramp of the Regência Formation, contemporary to the coastal fans system of the São Mateus Formation along the western border.

From the Upper Cretaceous, thermal subsidence and crustal flexure caused a generalized eastward tilting of the basin, which favored deep marine conditions causing the drowning of the shallow carbonate ramp, and the deposition of deep marine mudrocks and turbidite sandstones of the Urucutuca Formation, both offshore and submarine canyons deeply incised onshore. During Tertiary, the deep marine deposits were covered by progradational fan deltas of the Rio Doce Formation and shelf carbonates of the Caravelas Formation. Intrusions and submarine volcanic flows were generated by important intraplate magmatism with stronger volcanic activity between 59 and 37 Ma, represented by the Abrolhos Formation (França *et al.*, 2007).



**Figure 2.** Stratigraphic chart of the Espírito Santo Basin, with the studied interval highlighted in the red box (modified from França *et al.*, 2007).

## 2.1 Mucuri Member

The Mucuri Member is composed mainly of sandstones and subsequently by conglomerates, mudstones and evaporites. The sandstones range texturally from very fine to very coarse conglomeratic sandstones, moderately-sorted, with sub-angular to rounded grains, and commonly have stratification or massive structure. Very fine sandstones are micaceous. Quartz pebbles and granules are common in

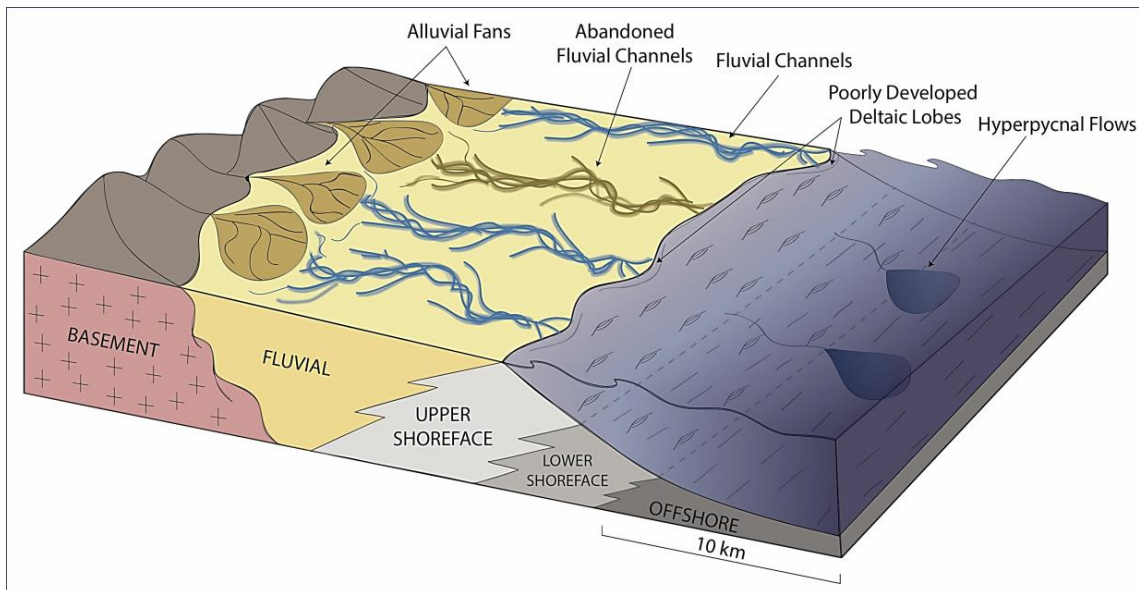
coarse sandstones. The clast-supported conglomerates are predominantly composed by granite or quartz pebbles and granules. The mudstones have parallel to irregular lamination. The evaporites are characterized by anhydrite nodules that replaced and displaced muddy or fine-grained sandy deposits. The nodules commonly coalesced as mosaic or massive structures.

An integrated sedimentological, petrologic, stratigraphic, seismic, palynological and geochemical study of the Mucuri Member, executed by UFRGS for Shell, recognized eighteen depositional facies, genetically grouped into five facies associations: (1) Alluvial fan; (2) Braided Fluvial; (3) Upper Shoreface; (4) Lower Shoreface, and (5) Offshore.

The presence of alluvial fans and fluvial channels facies associations interbedded with upper to lower shoreface, offshore and hyperpycnal facies indicates a transitional environment between an alluvial plain and a lacustrine or marine adjacent water body. Palynological analyzes indicate a very proximal non-marine environment with good preservation of organic matter, in a disoxic or anoxic basin, semi-arid to arid climate, and well-drained soils. A semi-arid to arid climate was also indicated by the scarcity of weathering clays, by the low Chemical Change Index (CIA), and by the immature, feldspathic and micaceous detrital composition (Kuchle *et al.*, 2018).

The depositional model proposed for the Mucuri Member represents alluvial fans and ephemeral fluvial deposits, which grade laterally to wave-dominated deltas and lacustrine shoreface deposits (Fig. 3). The retrograding or even undefined prograding facies succession in the Mucuri Member suggest that the fluvial systems which fed the coastal lakes could not form well-defined delta lobes due to the lack of sediment supply. Consequently, the sediments were reworked by waves and distributed along the shore, generating extensive coastal ridges. The low sediment supply is a consequence of the fluvial currents, which transported the sediment during a short time interval alternating with periods of minimum discharge, favoring reworking and re-deposition by the waves (Kuchle *et al.*, 2018).





**Figure 3.** Depositional model of the Mucuri Member (extracted from Kuchle, *et al.*, 2018).

Through well logs correlation, four genetic stratigraphic sequences (*sensu* Galloway, 1989) were identified by Kuchle *et al.* (2018). These units are bounded by lacustrine flooding surfaces and referred as MUC1, MUC2, MUC3 e MUC4. The genetic stratigraphic sequences represent complete cycles of variations in accommodation/sediment supply (A/S), marking regressive and transgressive intervals of the lake level. MUC1 presents a maximum thickness of 90 meters, varying according to the variations in the underlying Cricaré Formation thicknesses, evidencing that this unit filled the depressions generated during the rift stage. MUC2 maximum thickness is of about 140 meters and this unit presents a broader spatial distribution when compared to MUC1, indicating an expansion in the basin depositional area even with the presence of an internal structural high, which individualized two distinct depocenters. MUC3 maximum thickness is of 150 meters and, such as in MUC2, its distribution is continuous along the basin. The major thicknesses of this unit correspond to the main depocenters of the underlying units, indicating that the rift troughs still had a slight influence in the depositional control at this stage. MUC4 reaches a maximum thickness of 110 meters with a widespread depositional area, with no evidences of influence of the rift troughs during its deposition.

### 3. Samples and Methods

In the integrated study, quantitative petrographic analyses were performed in 253 thin sections, prepared from samples extracted from 11 cored wells. The samples were impregnated with blue epoxy resin, and the thin sections were stained with alizarine S and potassium ferrocyanide for the identification of carbonate minerals (Dickson, 1966). The thin sections were systematically analyzed using polarized petrographic microscopes and the Petroledge® software (De Ros *et al.*, 2007). The quantification was performed by counting of 300 points per thin section, following transects perpendicular to the lamination or grain orientation, and according to the Gazzi-Dickinson method (Zuffa, 1985). The quantitative petrography included a systematic characterization of textural aspects, habits, locations and paragenetic relations of primary and diagenetic constituents, and of the pore types. Digital photomicrographs of the main structural, textural and compositional features of primary and diagenetic constituents, and pore types of the analyzed thin sections were systematically recorded.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses in the backscattered electrons (BSE) mode were performed for a better definition of the paragenetic relations among the primary and diagenetic constituents on 17 polished and carbon-coated thin sections using a JEOL JSM-6610LV microscope equipped with a Bruker energy dispersive spectrometer (EDS) for the identification of the elemental composition of the constituents. Three samples were analyzed by SEM in secondary electrons mode using a JEOL JSM-6610LV microscope equipped with a Bruker energy dispersive spectrometer (EDS) for the identification of the elemental composition of the constituents. The clay mineralogy of the <20µm fractions from 10 sandstones samples was determined by X-ray diffraction using a *D5000 Siemens Kristalloflex* diffractometer.

Stable oxygen and carbon isotopes analyses were performed on calcite cements from twenty sandstone samples and strontium isotopes were performed on diagenetic sulfates and carbonates from fifteen samples in order to determine the origin, formation mechanisms, composition and temperature of the fluids involved in their precipitation. The isotopic ratios were obtained at the Stable Isotopes Lab at

University of Arizona and data for C and O were normalized using international standards NBS-18, NBS-19, and LSVEC (C only) and NIST SRM 987 for Sr.

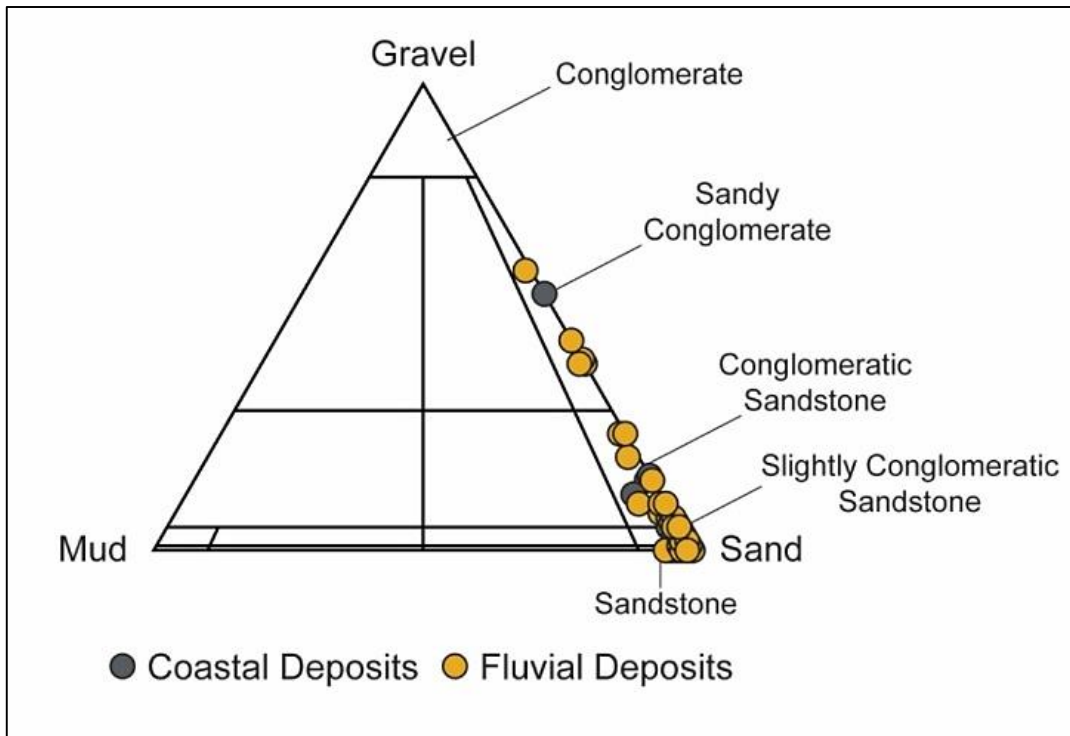
#### **4. Results**

Based on the stratigraphic and petrographic results obtained in the integrated study of the Mucuri Member (Kuchle *et al.*, 2018), in which this work is inserted, the deposits were ascribed to two major systems: fluvial and coastal.

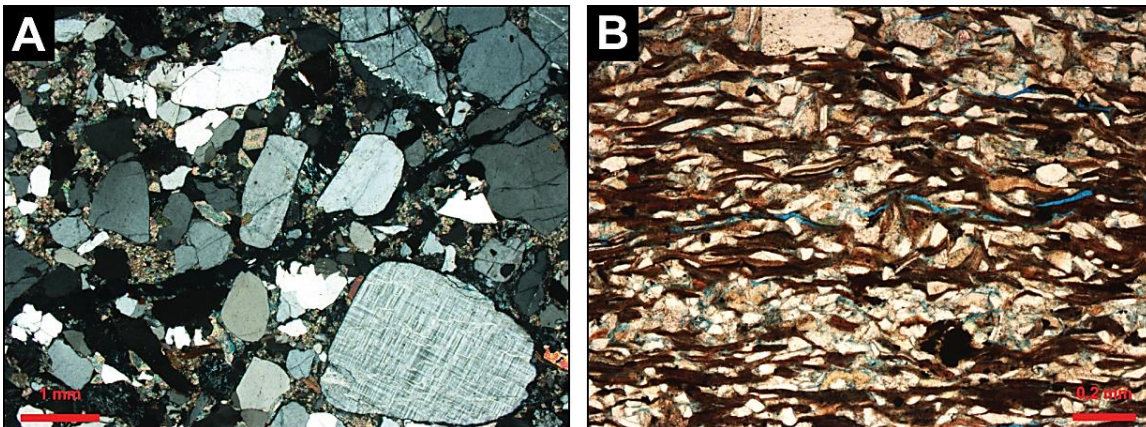
##### **4.1 Sandstones primary structure, texture, fabric and composition**

The fluvial deposits range texturally from medium to very coarse conglomeratic sandstones, with some sandy conglomerates, (Fig 4) and predominance of coarse-grained and medium-grained sandstones, and from moderately-sorted to dominantly poorly-sorted. Grains are predominantly sub-angular, and with medium sphericity. The samples are predominantly massive or with irregular and less commonly parallel and cross lamination or stratification defined by textural and compositional variations, such as changes in the concentration of heavy minerals and/or of parallel-oriented micas. Samples with massive structure present chaotic or sub-parallel grain orientation. Some samples present fluidization. Packing varies from loose to normal, with point, long and rarely concave-convex contacts. Fluvial sandstones are devoid of mud matrix and typically, present grain supported fabric, although calcretes supported by displacive calcite occur rarely.

Coastal clastic deposits are mainly fine to very fine, subordinately medium sandstones. Some rare intercalated coarser sandstones are interpreted as hyperpicnal gravitational deposits. Some coastal sandstones contain mud matrix. Coastal sandstones commonly present uni- or bidirectional cross-lamination, as well as parallel lamination, defined mainly by the concentration of micas, especially biotite (Fig. 5).



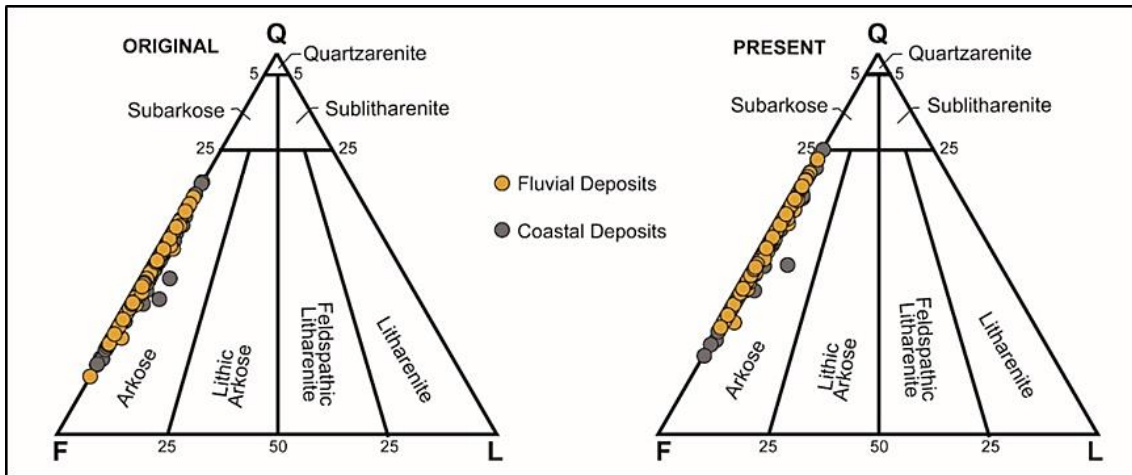
**Figure 4.** Textural classification of analyzed sandstones. (Folk, 1968).



**Figure 5.** Primary structure and detrital composition of: A) Typical coarse-grained fluvial sandstone, rich in feldspathic and plutonic fragments (crossed polarizers, XP). B) Typical fine-grained coastal sandstone, very rich in micas, mainly biotite (uncrossed polarizers, //P).

The essential primary composition of the analyzed fluvial and coastal sandstones is in general homogeneous, and all the samples can be classified as arkoses *sensu* Folk (1968; Fig. 6). The present composition is relatively enriched in quartz relative

to the original composition, as a result of dissolution of feldspar grains, and replacement by smectite, kaolinite or calcite.



**Figure 6.** Original (A, above left) and present-day (B, above right) essential detrital composition of the analyzed Mucuri sandstones, plotted on a Folk (1968) diagram.

Among the quartz grains, monocrystalline plutonic types predominate (Table 1), but polycrystalline metamorphic grains are also present. Detrital feldspars are more abundant in coastal deposits (Table 1) being dominantly represented by microcline, subordinately by plagioclase, perthite and orthoclase (Table 1). Feldspars grains are commonly partially dissolved and are also replaced by smectite, kaolinite or calcite (Fig. 7F). Monocrystalline micas grains are common, especially in coastal sandstones, (Fig. 5), with large predominance of biotite over muscovite (Table 1). Micas have commonly undergone intense diagenetic alteration and have been replaced and expanded by the inter-cleavage precipitation of kaolinite, calcite, smectite, dolomite and gypsum. The most common heavy mineral is garnet, followed by zircon and titanite. In the laminated sandstones, heavy minerals are concentrated along the finer-grained intervals. Rock fragments are almost exclusively of plutonic, of granitic-gneissic types. Fragments of serpentinite occur subordinately. Coeval constituents are abundant in coastal deposits, include carbonaceous fragments, mud intraclasts and microcrystalline carbonate intraclasts (Table 1).

**Table 1.** Synthesis of the petrographic quantification of the main primary constituents.

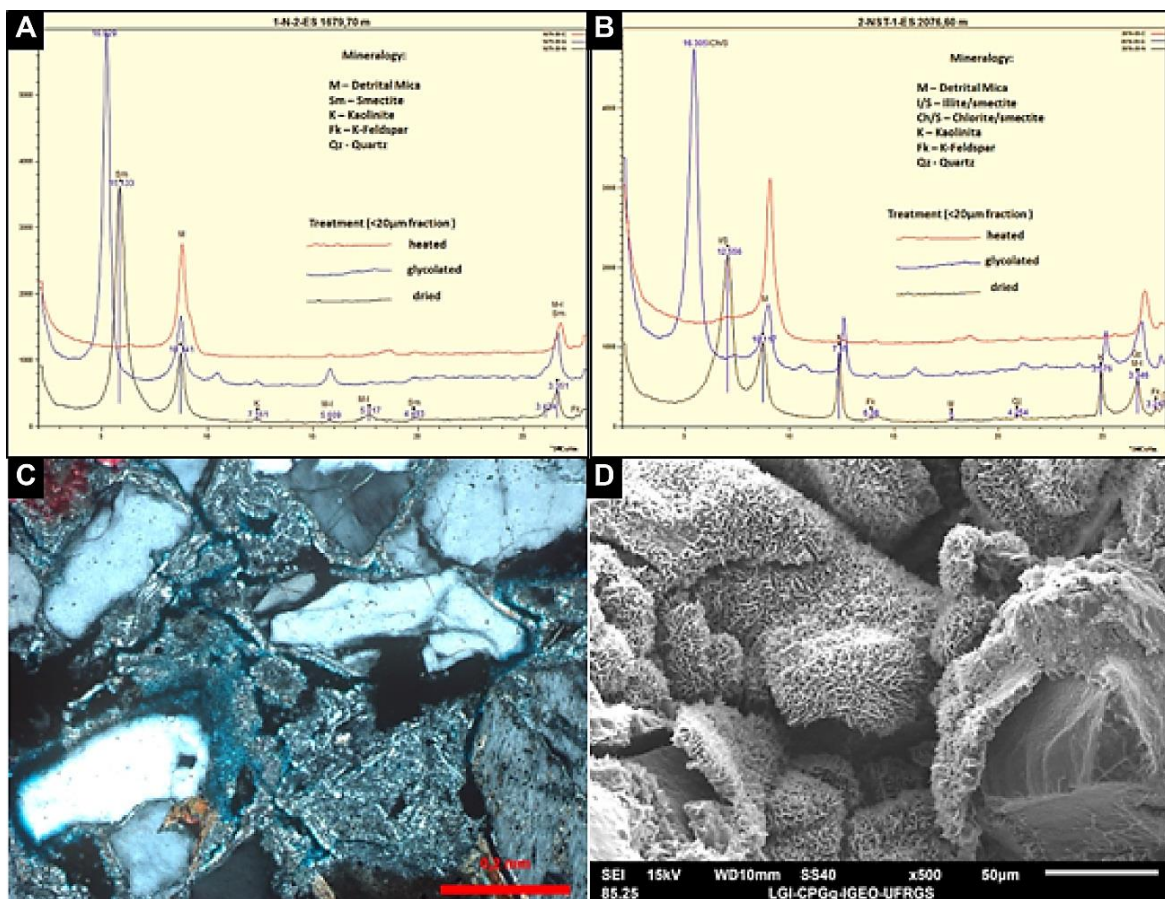
Primary main constituents	Fluvial		Coastal	
	Maximum (%)	Average (%)	Maximum (%)	Average (%)
Monocrystalline quartz	33.00	22.3	35.7	16.6
Polycrystalline quartz	1.33	<1	<1	<1
Microcline	13.6	5.4	13.7	6.0
Plagioclase	7.00	2.3	8.6	2.9
Perthite	12.6	3.6	6.3	2.7
Orthoclase	4.6	1.9	6.3	2.4
Biotite	12.6	4.6	27.0	14.3
Muscovite	1.3	<1	3.0	<1
Garnet	6.6	1.6	2.6	1.0
Plutonic rock fragments	14.3	5.2	12.6	3.2
Mud intraclasts	2.6	<1	<1	<1
Carbonaceous fragments	2.0	1	15.0	1.7

## 4.2 Diagenetic Constituents and Processes

The studied samples underwent intense and heterogeneous diagenetic processes, in particular the authigenesis of smectitic clays and kaolinite. Other common processes include the cementation and replacement of grains by calcite and dolomite, replacement of detrital feldspars by K-feldspar, mechanical and chemical compaction, grain replacement by pyrite, micas expanded by gypsum, quartz internal growths healing fractured grains and the replacement of heavy minerals by titanium minerals. The generation of secondary porosity through the dissolution of detrital and diagenetic constituents is also one of the main diagenetic processes in these sandstones. The greater abundance of diagenetic clays in thin deposits is related to the original abundance in biotite, feldspar and heavy minerals, and to their bigger specific surface to react with the diagenetic fluids in such deposits.

**Smectite Clays:** Smectitic clays, including chlorite-smectite and illite-smectite mixed-layers (Fig. 7 A and B), occur covering grains or replacing them

microcrystalline aggregates (Fig 7C and D), as coatings, rims and rosettes (Fig.8 A and B) are the most common diagenetic constituent in fluvial and coastal sandstones (Table 2). Complex combinations of microcrystalline, coatings and rims (Fig. 8C) occur mainly replacing feldspars and heavy minerals, and commonly filling intergranular and fracture pores, and expanding micas, especially biotite. The coatings are very thin and continuous. The rims are usually continuous and precipitated over the coatings or directly over the grains. The occurrence of complex smectite aggregates (Fig. 8D), especially as multiple rims filling intergranular pores and replacing completely the grains is very common. Mixed aggregates of smectite rims on kaolinite indicates variations in the environmental conditions during the authigenesis of these clay minerals (Fig. 8E and F).



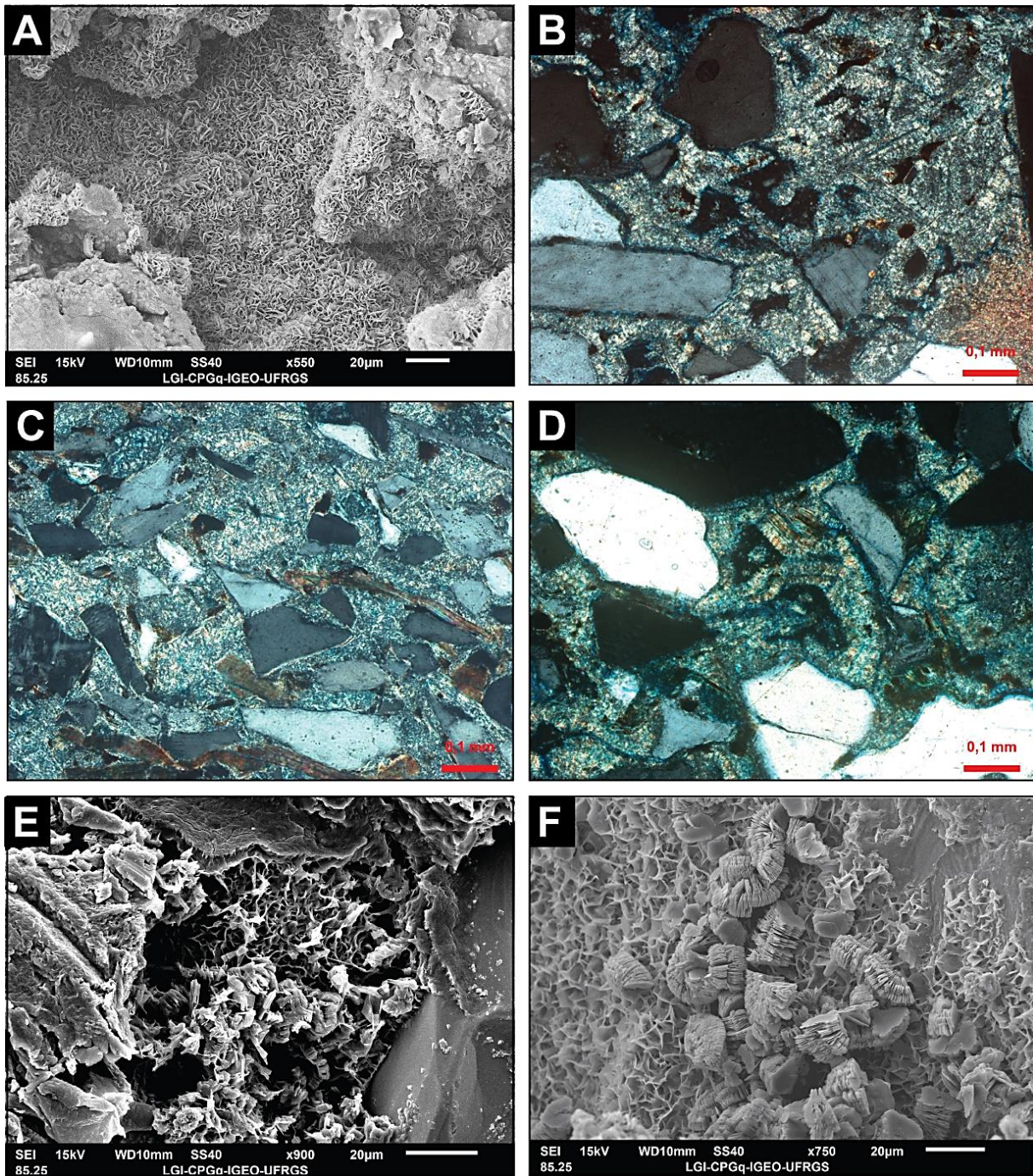
**Figure 7.** A) Typical X-ray diffraction (XRD) results of authigenic smectites, and B) interlayer clays mixed with chlorite-smectite (Ch-S) and smectite-smectite (I-S) layers. C) Photomicrography of

crossed polarizers and, D) SEM image of smectite replacing the grains and coating the pores as borders.

**Kaolinite:** Kaolinite occurs commonly associated with the smectitic clays (Fig.8F), as booklets and vermicular aggregates filling intergranular pores or replacing feldspar grains, mud intraclasts and pseudomatrix (Fig. 9A and B), as well as with lamellar habit expanding and replacing micas (Fig. 9C), preferentially muscovite (Table 2).

**Calcite:** Calcite is the most abundant diagenetic constituent in the sandstones (Table 2) and occurs with macrocrystalline, poikilotopic (Fig. 9D) and, subordinately, microcrystalline texture. Calcite fills primary intergranular pores and commonly replaces detrital and diagenetic constituents, such as feldspar grains, heavy minerals and smectite clays, kaolinite and expands micas (Fig.8E and F). Microcrystalline calcite occurs commonly replacing mud matrix. The loose packing of some calcite-cemented sandstones and the expansion of biotite grains by inter-cleavage precipitation suggests shallow and early calcite precipitation.

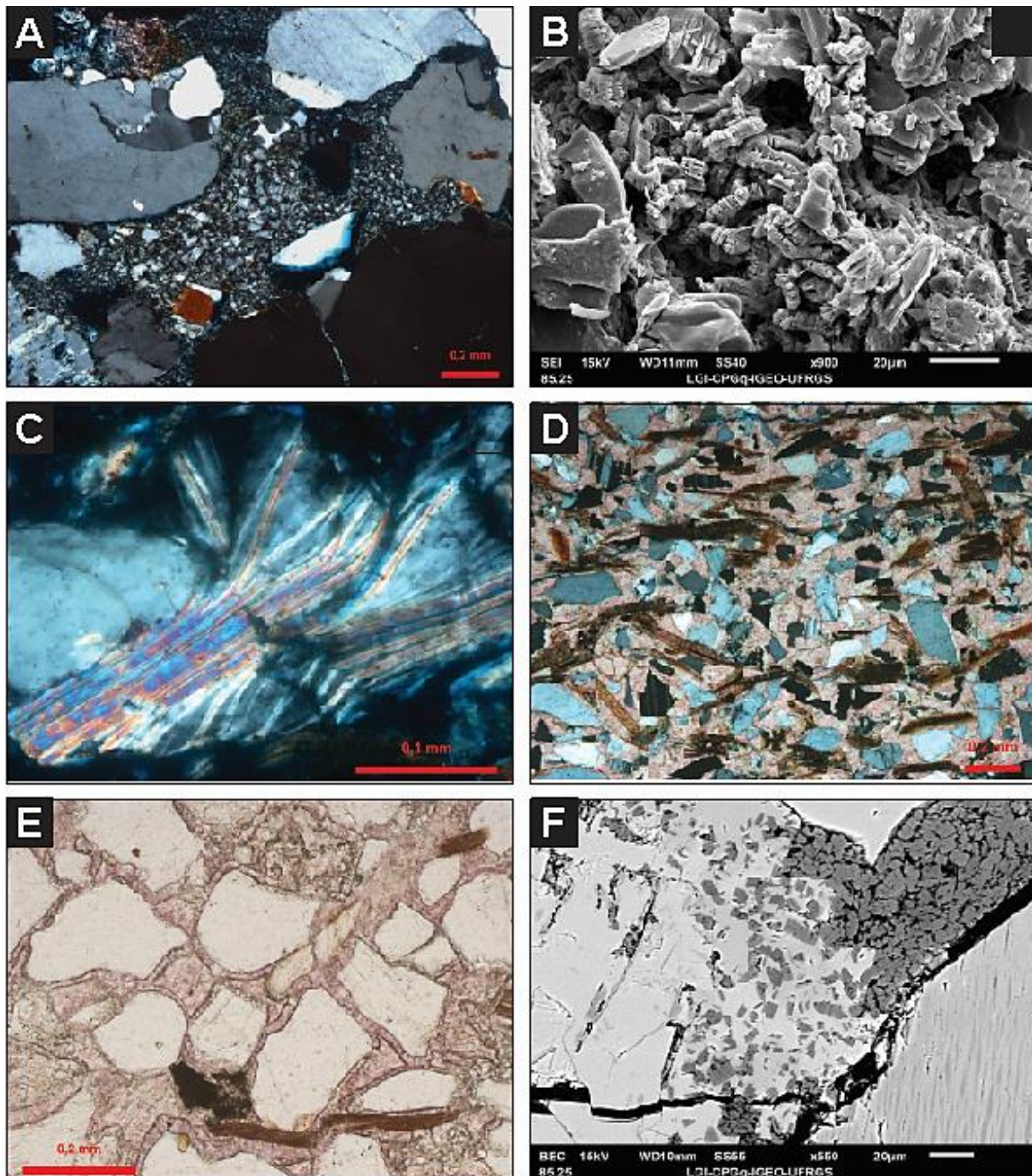




**Figure 8.** Photomicrographs and secondary electrons scanning electron microscopy (SEM) of diagenetic clay minerals. A) SEM image of smectite rims and rosettes. B) Abundant smectite rims covering grains and replacing grains (XP). C) Microcrystalline smectite cementing and replacing grains (XP) D) Multiple rims and microcrystalline complex aggregates of smectite filling intergranular pores and replacing grains (XP). E) Smectite covering kaolinite as booklets (SEM). (F) Vermicular kaolinite covering smectite rims (SEM).

**Table 2.** Maximum and average values of diagenetic main constituents and types of porosity.

Diagenetic Constituents and Porosity	Fluvial		Coastal	
	Maximum (%)	Average (%)	Maximum (%)	Average (%)
<b>Total smectite</b>	34.0	3.1	42.0	4.2
Intergranular smectite	24.3	3.6	27.1	5.2
Intragranular smectite	12.3	2.7	21.6	3.0
<b>Total Kaolinite</b>	17.6	1.9	14.0	1.9
Intergranular Kaolinite	10.6	1.9	6.7	1.0
Intragranular Kaolinite	12.3	3.5	5.3	3.0
<b>Total calcite</b>	35.0	7.7	33.1	7.3
Intergranular Calcite	19.4	7.4	10.6	4.5
Intragranular Calcite	20.6	10.16	24.0	7.4
<b>Total K-feldspar</b>	10.3	1.4	9.3	1.2
Intergranular K-feldspar	5.0	<1	8.0	<1
Intragranular K-feldspar	1.3	<1	1.6	<1
Intragranular Albite	4.0	<1	2.3	<1
Pyrite	6.0	1.0	13.0	2.0
Dolomite	4.3	1	3.2	<1
Other constituents	13.0	4.16	10.0	2.78
<b>Total Porosity</b>	23.2	2.2	20.0	2.03
Intergranular porosity	9.6	2.5	8.6	1.2
Intragranular porosity	14.6	4.3	10.6	3.14
Rock fracture/vugular/shrinkage	10.0	1.89	14.6	3.64
Other pores (moldic, oversized)	4.3	<1	1.0	<1



**Figure 9.** Photomicrographs, secondary (SEM) and backscattered electrons (BSE) images of diagenetic constituents. A) Kaolinite as booklets replacing grains and filling intergranular pores (XP). B) SEM image of kaolinite as booklets and vermicular aggregates replacing grains. C) Lamellar kaolinite expanding and replacing muscovite (XP). D) Pre-compaction calcite cement filling intergranular pores and replacing grains in micaceous sandstone. (E) Calcite (stained pink) replacing smectite rims and filling intergranular pores (//P). F) BSE image of calcite engulfing and replacing vermicular kaolinite.

### **Feldspars**

Large, epitaxial K-feldspar overgrowths cover detrital feldspars (Table 2), being more common on microcline (Fig. 9A) than on orthoclase or perthite grains. In some samples, such overgrowths were preserved from the late dissolution that affected the feldspar grains. The replacement of detrital feldspar by diagenetic K-feldspar is quite common in the sandstones (Fig. 9B), being orthoclase grains more affected than plagioclase or microcline. Also is common the healing of fractures in microcline and plagioclase grains by albite or K-feldspar (Fig. 9C). The authigenesis of K-feldspars also occurs as discrete prismatic crystals precipitated in the intergranular pores, intragranular pores generated by the dissolution of feldspar grains or even replacing feldspar grains.

### **Pyrite**

Another common diagenetic constituent in the analyzed sandstones is pyrite, usually in blocky, macrocrystalline, framboidal and microcrystalline habits. Framboidal and microcrystalline pyrite partially replace grains, mostly biotite, mud intraclasts, feldspars and heavy minerals. Expansion of biotite grains by pyrite precipitation along cleavage planes is common. Coarse-crystalline, commonly blocky pyrite replaces all the primary constituents, as well as calcite and kaolinite (Fig. 9E)

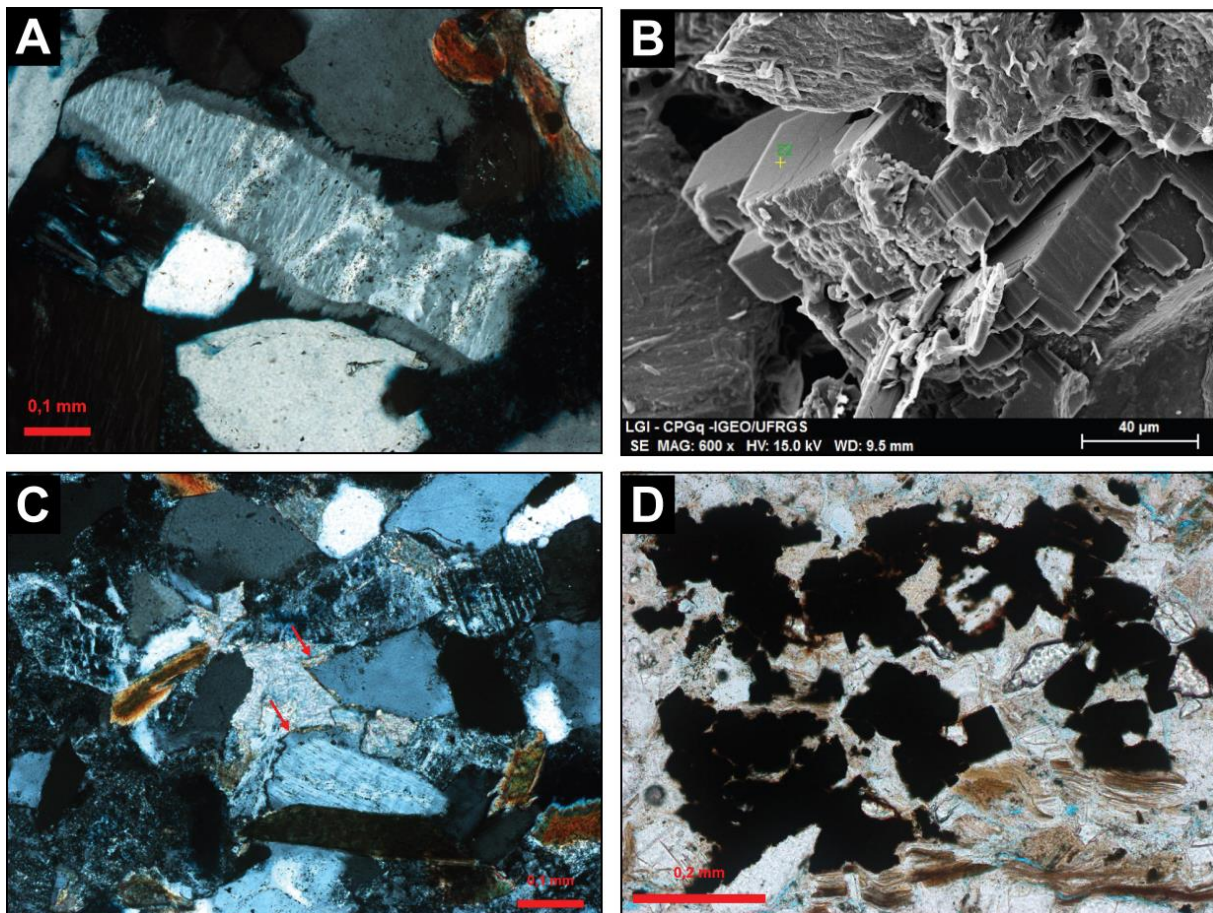
### **Dolomite**

Dolomite is much less abundant than calcite (Table 2). Usually occurs with blocky or macrocrystalline habit, replacing grains or filling intergranular pores. Ferroan dolomite and ankerite occur expanding biotite and replacing quartz, feldspars, and plutonic fragments. The authigenesis of dolomite appears to have occurred predominantly prior to calcite, as evidenced by dolomite crystals engulfed or replaced by calcite in some analyzed samples (Fig. 8F).

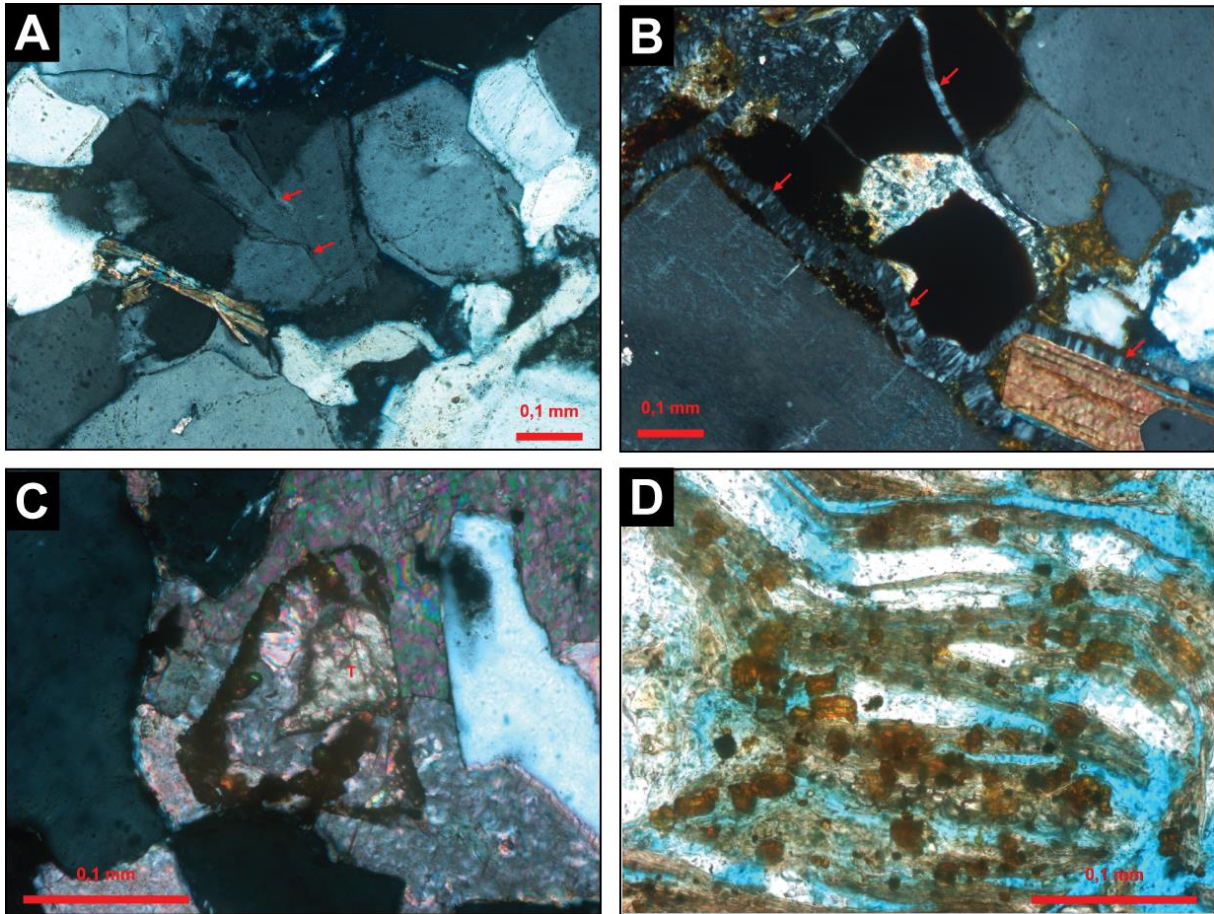
### **Other diagenetic constituents**

Quartz occur as ingrowths healing fractured grain and overgrowths covering grains (Fig.11A). Gypsum occurs as fibrous, usually dissolved, in fracture pores in the finer sandstones (Table 2), and commonly expanding biotite by precipitation along the cleavages (Fig. 11B). Microcrystalline titanium oxides replace detrital heavy minerals (Fig. 11C), biotite, and locally authigenic clays. Microcrystalline jarosite covered and

replaced pyrite and adjacent constituents (Fig. 9D). Prismatic zeolite crystals occurs replacing grains and filling intergranular pores. Some micas are subordinately replaced and expanded by vermiculite and siderite. Pseudomatrix occurs as the result of the deformation of ductile mud intraclasts among rigid grains (Table 2).



**Figure 10.** Photomicrographs and SEM images of diagenetic constituents. A) Epitaxial K-feldspar overgrowths cover detrital perthite (XP). B) SEM image of prismatic K-feldspar replacing grain. C) Dolomite filling intergranular porosity and corroding K-feldspar overgrowths (XP). D) Blocky, corrosive pyrite replacing unselectively the primary and diagenetic constituents (//P).

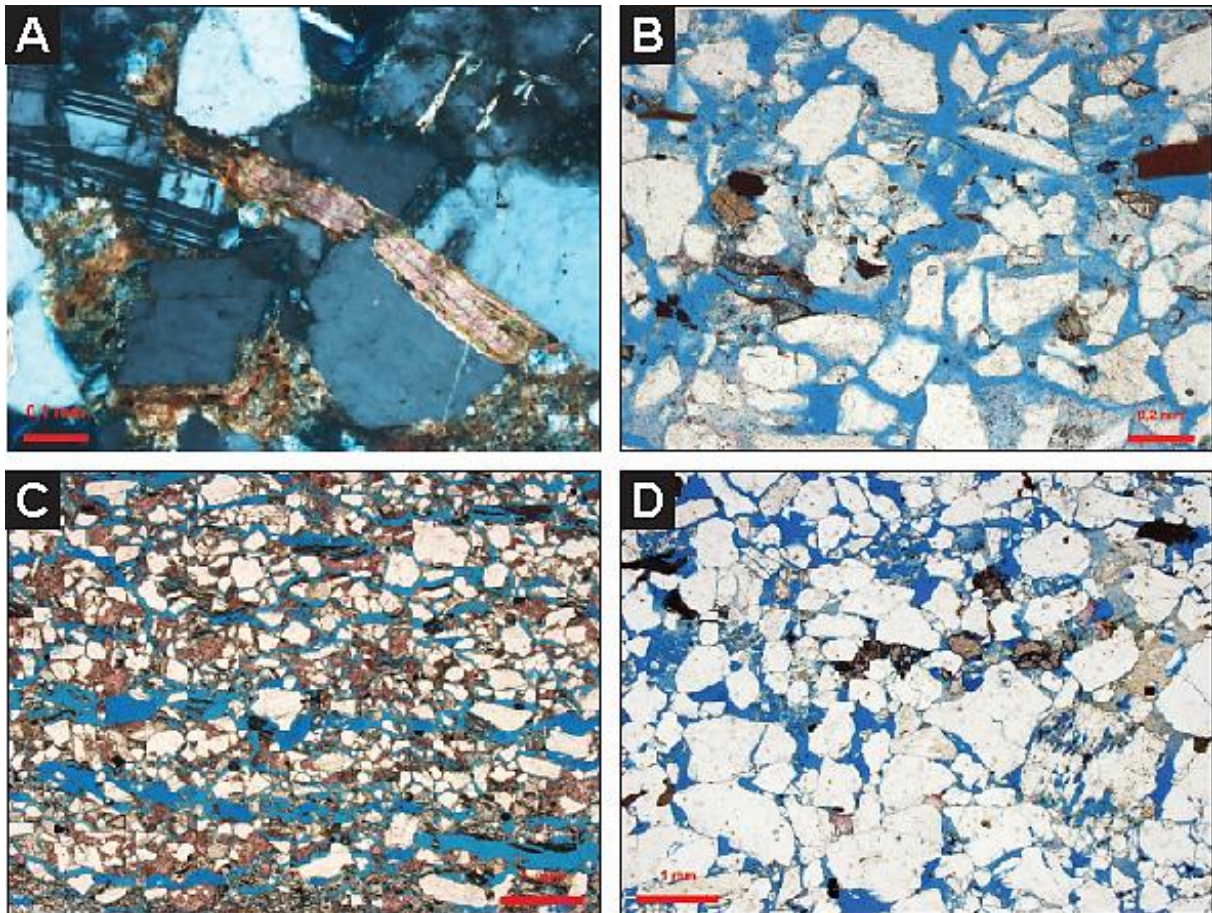


**Figure 11.** (A) Quartz ingrowths healing fractured grain (red arrows) and overgrowths covering grains (XP). (B) Fibrous gypsum (red arrows) filling fractures (XP). (C) Microcrystalline titanium oxides replacing titanite (XP). (D) Microcrystalline jarosite replacing pyrite in biotite grain (//P).

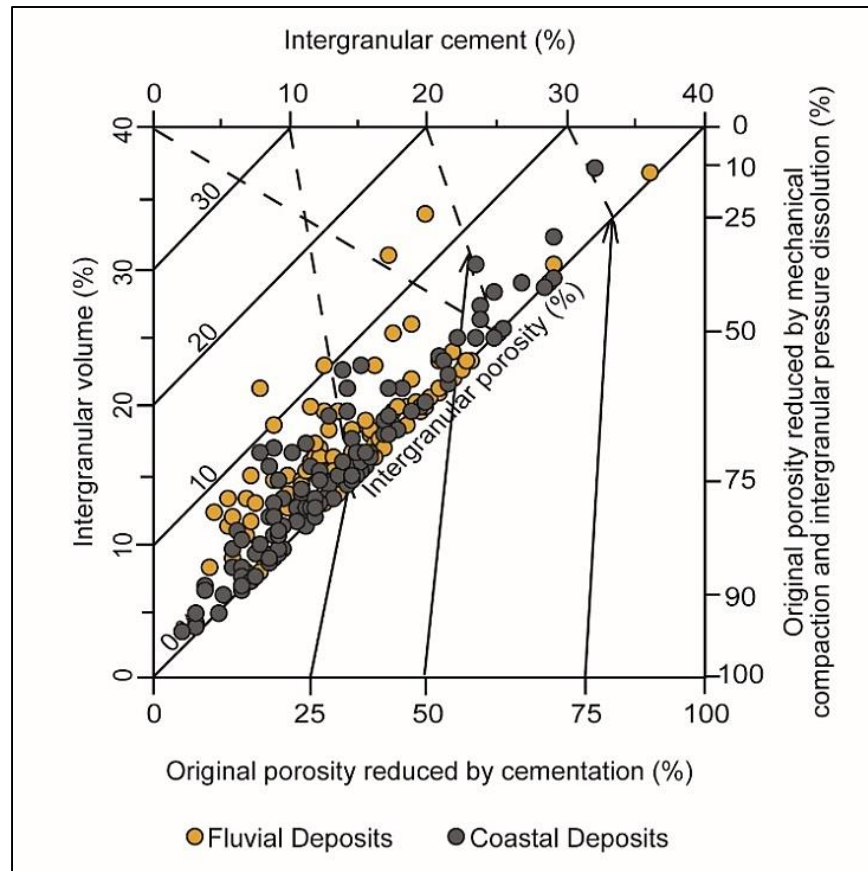
### 4.3 Compaction and Porosity

The compaction of sandstones is quite heterogeneous, predominating a normal packing in the coarse sandstones, and tight packing in the fine-grained micaceous sandstones. Petrographic evidence of mechanical compaction includes the fracturing of quartz, feldspars and garnet grains, and the deformation of micas and mud intraclasts. Chemical compaction was mild, as indicated by the predominance of tangential and long intergranular contacts, with scarce concave-convex contacts. (Fig. 12A). Coarse sandstones generally show moderate remaining intergranular porosity (Fig. 12B, Table 2). Compaction was the main process of primary porosity reduction, over cementation by smectite, calcite and kaolinite, as shown by a

diagram of the volume of intergranular porosity versus the volume of intergranular cement (cf. Ehrenberg, 1989; Fig.13). Compaction was stronger in the micaceous fine-grained sandstones, which usually exhibit fracture porosity along micaceous levels (Fig. 12C). In the coarser-grained sandstones, the presence of intragranular and moldic pores generated by the dissolution of feldspars and garnets (Fig. 12D) is very common.



**Figure 12.** Photomicrographs of compaction features and main pores types in the Mucuri Member. A) Mechanical compaction evidenced by the fracture of quartz and feldspar and chemical compaction along the contact with biotite grains (XP). B) Primary intergranular porosity (//P). C) Rock fracture porosity (//P). D) Intergranular porosity and secondary intragranular porosity from feldspar dissolution (//P).



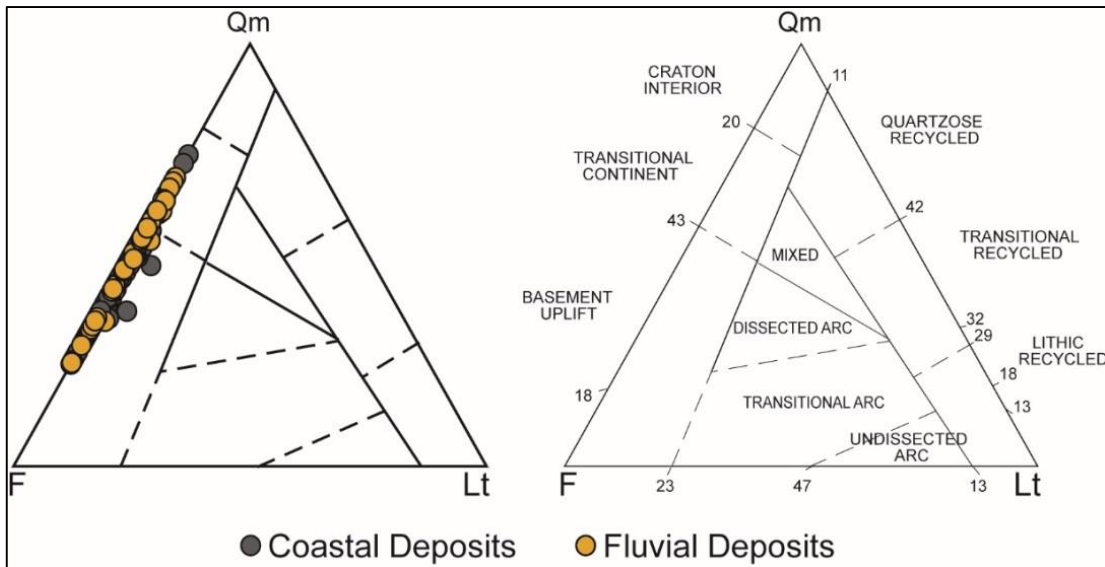
**Figure 13.** Intergranular volume *versus* intergranular cement volume for the analyzed sandstones, showing the predominance of compaction as the main mechanism of porosity reduction for most samples, particularly in the fine-grained coastal deposits (see Ehrenberg, 1989).

## 5. Discussion

### 5. 1 Provenance

The feldspathic essential composition of the fluvial sandstones and their accessory composition, rich in micas and heavy minerals, associated with their predominantly coarse grain size and angular grain shape, suggest that the sediments were rapidly eroded, under dry climate, from an uplifted basement (Dickinson 1985, Fig. 15). The source area corresponded to plutonic terrains of the São Francisco Craton, comprising Precambrian migmatites, granulites, garnet-rich gneisses and granitoids (França *et al.*, 2007). The immature, first-cycle sediments were rapidly transported, probably by short alluvial systems, with very limited reworking.





**Figure 15.** Modes of tectonic provenance of the analyzed Mucuri sandstones plotted on Dickinson (1985) diagram.

Considering the immature texture and composition of fluvial sandstones, the topography of these source areas would have remained significantly elevated after the rift phase. The finer-grained coastal sandstones show the same essential feldspathic composition of the fluvial deposits, and therefore the same tectonic provenance, but are substantially more enriched in micas, essentially in biotite, as consequence of the downstream enrichment in the platy micaceous grains due to their predominantly suspension transportation.

## 5.2 Paragenetic sequence and diagenetic environments

The main diagenetic processes that affected sandstones and conglomerates of the Mucuri Member were predominantly eodiagenetic, as they occurred soon after deposition, and under the direct influence of surface conditions. The paragenetic sequence of diagenetic processes in the studied sandstones and conglomerates of the Mucuri Member (Fig. 16) was interpreted based on the spatial relations observed in optical and electronic microscopy.

The first diagenetic process to affect the studied sandstones was the authigenesis of K-feldspar overgrowths. K-feldspar precipitation occurred soon after deposition, which is indicated by the continuity of overgrowths around the host feldspar grains and their common replacement by other diagenetic constituents, such as kaolinite and calcite.

The precipitation of smectite as coatings, rims, rosettes and complex aggregates occurred also at the beginning of the diagenetic evolution in the Mucuri sandstones. The coatings are regular and continuous, and therefore their origin is not related to mechanical infiltration, but rather to authigenic precipitation (Moraes and De Ros, 1992). They resulted from the interaction between the strongly immature detrital composition of the sandstones, rich in feldspars, micas and heavy minerals, with alkaline fluids enriched in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . These conditions were favored by the arid climate (Mckinley, 2003) and possibly also by the influx of alkaline waters from the adjacent lacustrine system. Aggregates of multiple rims and coatings resulted of several stages of grain dissolution and smectite precipitation.

The Illite-smectite (I/S) and chlorite-smectite (Ch/S) mixed-layers clay mineral identified in XRD could represent a product of partial transformation of eodiagenetic smectites during burial (Moraes and De Ros, 1992; Humphreys *et al.*, 1994; Anjos *et al.*, 2003; Worden and Morad, 2003). Nevertheless, irregular Ch/S mixed-layers can also be directly generated as a product of high activity of  $\text{Mg}^{2+}$  ions in eodiagenetic alkaline fluids (cf. Morad *et al.*, 1995; Tang *et al.*, 1994). During progressive burial, smectite and Ch/S aggregates suffered increasing dehydration promoting their shrinkage, detachment and fragmentation.

The dissolution of feldspars, heavy minerals and micas promoted the precipitation of kaolinite. The eodiagenetic formation of kaolinite is usually related to environments with the incursion of slightly acidic meteoric waters with low ionic concentrations (Worden & Morad, 2000). Precipitation of kaolinite, associated with the dissolution of feldspars and alteration of muscovite, suggests changes in the composition of interstitial fluids during eodiagenesis. This may be related to climatic changes to more humid conditions, compared to the drier climatic conditions that precipitated K-feldspar and smectite (Maraschin *et al.*, 2004). The expansion of

biotite and muscovite caused by kaolinization constitutes evidence that this process occurred at shallow depths. The dissolution of feldspars and heavy minerals generated secondary porosity, which was partially reduced by the precipitation of kaolinite and titanium oxides, respectively.

Compaction was very variable in the studied samples, but was commonly mild. In some coarse sandstones, many grains were fractured before significant lithification, what can be attributed to shallow tectonism (Makowitz & Milliken, 2003). The fine-grained micaceous samples underwent intense mechanical compaction due to the deformation of the biotite grains, as well as chemical compaction through pressure dissolution of quartz and feldspar grains in contact with the micas. Few samples show pseudomatrix from the compaction of mud intraclasts.

The albitization of feldspars is subordinate in these sandstones, and probably related to the high activity of  $\text{Na}^+$  in relation to  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$  in interstitial waters (Morad *et al.*, 2000; Worden & Burley, 2003), as a product of burial dissolution of the overlying Itaúnas evaporites.

Diagenetic Process	Eodiagenesis	Mesodiagenesis
K-Feldspar	— — —	
Dissolution	— — —	— —
Smectite	— — —	
Gypsum	— — —	
Dolomite	— —	
Kaolinite	— — —	
Mechanic compaction	— — —	— —
Chemical compaction		— —
Calcite	— — —	— — —
Quartz	— —	
Titanium oxides	— —	
Pyrite	— — —	— — —
Illite/smectite		— —
Chlorite/smectite		— — —
Albite		— — —

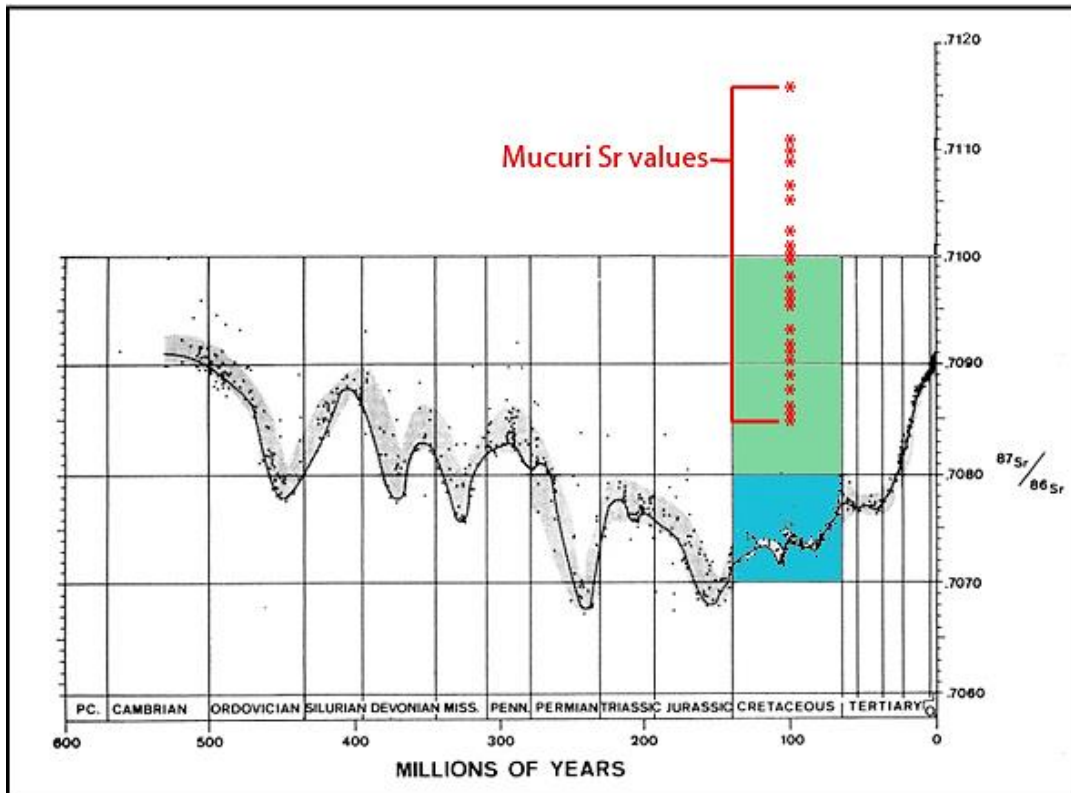
**Figure 16.** Simplified paragenetic sequence for the Mucuri sandstones. The thickness of the lines indicates the importance of each process.

Calcite commonly covered and replaced kaolinite and smectitic clays in the Mucuri sandstones. However, most of the observed calcite cementation occurred before any significant compaction, as evidenced by the loose packing of the cemented areas. The intense and commonly pervasive eodiagenetic cementation by macrocrystalline to poikilotopic calcite was the factor of greater reduction of porosity in many of the studied sandstones.

The  $\delta^{18}\text{O}$  values (Table 3) and the pre-compaction distribution of calcite suggest that its precipitation occurred from unchanged meteoric waters ( $\sim -5\text{‰}$  for the paleolatitude of the Espírito Santo Basin during the Aptian; Lloyd, 1982), C (smectite dehydration and transformation;  $\sim 3\text{‰}$  cf. Fisher & Boles, 1990; Mozley & Hoernle, 1990). More realistic near-surface precipitation temperatures (between 31.4 and 48.2 °C) were calculated using the value for unchanged meteoric waters (Table 3).

The very negative  $\delta^{13}\text{C}$  values observed in the calcite cements of some of the samples (down to -18‰, Table 3) are probably related to the bacterial reduction of sulfate dissolved in the eodiagenetic alkaline fluids (Morad, 1998), which is consistent with the presence of common framboidal pyrite. The early, pre-compaction precipitation of these calcite cements indicates that the source of the dissolved sulfate ions was the alkaline water from the adjacent lacustrine system, and not the superimposed Itaúnas evaporites. However, the dissolution of these evaporites may have provided sulfates dissolved for the late precipitation of coarse corrosive pyrite, probably generated by thermal sulfate reduction of (Machel, 2001; Morad *et al.*, 2000). In contrast, the highly positive values measured in one sample (+ 8.91‰; Table 3) can be attributed to methanogenic fermentation (Morad, 1998).

The Sr isotope ratios of the analyzed calcites are significantly higher ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  0.70853 to 0.71161; Table 3) than the values for Cretaceous marine waters (cf. Burke *et al.*, 1982; Fig. 17). This indicates that the precipitating fluids were meteoric waters modified by limited interaction with silicate materials from the continental crust.



**Figure 17.** Isotopic Sr ratios from calcites the Mucuri Member plotted in relation to the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variation of the oceanic waters, showing a large deviation from the Cretaceous marine values (modified from Burke *et al.*, 1982).

**Table 3.** Isotopic values and calculated precipitation temperatures for calcite cements in the Mucuri sandstones.

$\delta^{13}\text{C}$ (‰PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰PDB)	$\delta$ water * ‰	T precip. °C	$\delta$ water † ‰	T precip. °C	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Facies Association
-18.00	-8.61	-5.0	33.9	-3.0	44.9	0.71062	Lower Shoreface
8.91	-10.27	-5.0	43.0	-3.0	54.9	0.71087	Upper Shoreface
-15.41	-10.60	-5.0	44.9	-3.0	57.0	0.70853	Fluvial
-13.19	-8.12	-5.0	31.4	-3.0	42.1	0.71002	Offshore
-2.16	-8.17	-5.0	31.7	-3.0	42.4	0.71044	Fluvial
-17.84	-10.96	-5.0	47.0	-3.0	59.3	0.71115	Fluvial
-19.00	-10.19	-5.0	42.5	-3.0	54.4	0.71161	Upper Shoreface
-9.81	-11.16	-5.0	48.1	-3.0	60.6	0.71232	Upper Shoreface
-9.41	-11.17	-5.0	48.2	-3.0	60.6	0.71232	Upper Shoreface
-14.10	-9.20	-5.0	37.1	-3.0	48.4	0.71081	Fluvial
-3.00	-9.30	-5.0	37.6	-3.0	49.0	0.71284	Upper Shoreface
-10.60	-10.20	-5.0	42.6	-3.0	54.5	0.71050	Upper Shoreface
-8.00	-9.30	-5.0	37.6	-3.0	49.0	0.71096	Upper Shoreface

-3.7.00	-10.60	-5.0	44.9	-3.0	57.0	0.71023	Offshore
1.80	-9.90	-5.0	40.9	-3.0	52.6	0.71032	Upper Shoreface
-10.40	-10.40	-5.0	43.7	-3.0	55.7	0.71040	Upper Shoreface
-10.70	-10.60	-5.0	44.9	-3.0	57.0	0.71040	Upper Shoreface
-9.70	-8.80	-5.0	34.9	-3.0	46.0	0.71101	Fluvial
-17.00	-9.10	-5.0	36.5	-3.0	47.8	0.70979	Fluvial
-14.90	-7.10	-5.0	26.4	-3.0	36.5	0.70929	Lower Shoreface

\*  $\delta$  water  $\approx$  -5‰ for meteoric waters at  $\approx$  20°S paleolatitude (cf. Lloyd, 1982)

†  $\delta$  water  $\approx$  -3‰ for meteoric fluids slightly modified by evaporation and sediment-water interaction.

### 5.3 Clastic diagenesis X paleoclimate

There is a relatively limited number of studies relating clastic diagenesis and paleoclimate (e.g., Dutta and Suttner, 1986; Dutta, 1992; Worden et al., 2000). The climate exerts important influence on continental eodiagenesis, controlling the reaction rates, the pH, and the flow of meteoric fluids. Humid climates promote increased flow rates of dilute acidic groundwater, while arid climates generate more concentrated and alkaline waters.

Tang *et al.* (2018) verified the the high reservoir quality commonly correlates with the occurrence of illite/smectite grain coating and consequent inhibition of quartz cementation in the eolian dune and interdune sandstones from Buchan Formation (Upper Devonian) of the Ardmore Field, UK North Sea. Within the given arid/semi-arid eolian-dominated setting, the fine-grained sandstones with discontinuous wavy laminations commonly indicate a wet interdune or desert lake deposits, which were possibly charged by distal fluvial distributary system sector (i.e. sand flat) during fluvial-retreat period. As a consequence, the fine-grained sediments, in this case smectitic clays, would be accumulated in this setting and flow into eolian dunes by mechanical infiltration, which is suggested to be a likely main source of grain coating and pore-filling I/S.

Clay minerals content and carbonate cementation are the main factors that altered the reservoir quality of the fluvial sandstones in Mainville formation, Alberta, Canada (Deschamps *et al.*, 2017). Smectites and chlorites were probably the most abundant clay minerals present in this system. Warm to temperate climate prevailed during Barremian to Albian times in North America favoring smectites formation more than

other clay minerals. The Smectite-Illite transformation was initiated after potassium was released in the formation fluids due to K-feldspars and other unstable detrital minerals dissolution through percolation of acidic meteoric waters. This transformation proportionally increased with temperature during burial. Carbonate cementation occurred almost at the same time or a bit later than the clay minerals transformations being the meteoric fluids responsible for carbonate cementation to flow in clay-rich parts of the reservoirs (Deschamps *et al.*, 2017).

In a recent study, Weibel *et al.* (2017) analyzed the primary composition and diagenetic changes observed in Triassic sandstones, comparing the Skagerrak Formation deposited under arid and semi-arid climate, with the Gassum Formation deposited under humid climate. The Skagerrak Formation has an immature composition, with more abundant feldspars, rock fragments and greater variability in the heavy mineral assemblage and the main diagenetic process were the precipitation of iron cuticles and under intense evaporation, the precipitation of calcite and gypsum. On the other hand, the Gassum Formation has a more mature composition with more stable quartz and heavy minerals and the main diagenetic products were kaolinite, due to intense leaching of feldspars and micas, pyrite, chlorite and siderite.

Khidir and Catuneanu (2009) studying the upper Cretaceous – lower Tertiary fluvial deposits of the Coalspur Formation in the Foothills, region of west-central Alberta, verified that the distribution of early authigenic kaolinite has a well-defined relation to the sequence stratigraphic framework. The precipitation of kaolin minerals is probably related to flushing of meteoric water and dissolution of unstable minerals during the formation of the subaerial unconformity, reflecting the influence of humid climatic conditions on the groundwater chemistry at the time of sedimentation, as well as during subsequent uplift and subaerial erosion. Humid climate conditions are also indicated by the presence of thick coal seams within the upper Coalspur Formation.

Wolela and Gierlowski-Kordesch (2006) verified that the early introduction of clays into continental sandstones in Triassic–Jurassic continental rift basin (Hartford Basin, Newark Supergroup) has been attributed to mechanical infiltration by



percolation of clay rich surface waters into grain framework or cutans formed from pedogenic processes. Smectite, as well as mixed layer clays, forms as water concentrates on floodplains and in association with saline, alkaline lakes. Evolution of pore waters in saline, alkaline conditions coupled with wetting/drying cycles would have promoted the formation of illite–smectite, chlorite-chlorite and other types of clay grain coatings and pore-fillings, such as sepiolite. Dolomite, ferroan dolomite, and ankerite were restricted to the lacustrine sandstones, indicating that saline alkaline conditions were suitable for precipitation. Abundance of calcite and ferroan calcite found in the fluvial sandstones possibly indicated open drainage and much vegetation. The presence of nodular or concretionary calcite and dolomite (calcrete) in fluvial and sandstones were related to pedogenic process under dry conditions. The late stage diagenetic phases of the fluvial sandstones are dominated by pore-filling illite while lacustrine sandstones are dominated by authigenic illite–smectite and smectite–chlorite indicating a low burial temperature. Albite precipitated predominantly in the lacustrine sandstones rather than in fluvial sandstones and the most important sources were related to deposition of lacustrine sediments and the concentration of Na<sup>+</sup> ions, dissolution of plagioclase within the depositional environment, and the percolation of Na<sup>+</sup> ions by meteoric water.

Analyzing the diagenesis in Jurassic fluvial sandstones of the Boipeba Member, Recôncavo Basin, Salem *et al.* (2000) noted that the arid to semi-arid climate promoted: (1) The abundant precipitation of mechanically infiltrated smectite clays in sandstones, (2) the occurrence of thin silcrete layers in the eolian facies, (3) absence of eodiagenetic kaolinite. The presence of infiltrated clays is attributed to frequent flooding by muddy waters during episodic rainfall, with infiltration of suspended mud into medium and coarse-grained sands. The almost superficial eodiagenetic interaction of meteoric waters with the sandstones resulted in the limited dissolution of detrital silicates, mainly feldspars. Ions derived from the dissolution of detrital silicates in pore waters have precipitated as authigenic K-feldspar and smectite.

The sandstones and conglomerates of the Mucuri Member were deposited in an alluvial to fluvial, transitional to a restricted lacustrine environment. The strongly feldspathic and micaceous composition of these deposits, along with the angular shape of the grains, indicates a predominantly physical weathering, rapid transportation and deposition close to the source areas. This suggests dry climatic conditions during weathering, short transportation and rapid deposition of these sediments. Intense eodiagenetic processes resulted from the interaction of the primary mineralogy with diluted meteoric water, or with lacustrine alkaline fluids. The distribution of these fluids varied dynamically, as a response to climate variations and lake-level changes. The initial eodiagenetic processes generated under these conditions involved the interaction of these sediments with alkaline fluids from the adjacent lacustrine system (Carvalho *et al.*, 2014), promoting the precipitation of smectite and K-feldspar. Calcite cementation was related to evaporation and mixing of these lacustrine fluids with meteoric fluids under the dry climatic conditions (Felix, 2000; Silva and Anjos, 1996). The  $\delta^{18}\text{O}$  values and the pre-compaction distribution of calcite suggest that its precipitation occurred from unchanged meteoric waters. The very negative  $\delta^{13}\text{C}$  values observed in the calcite cements and their common association with microcrystalline and framboidal pyrite suggest bacterial sulfate reduction in alkaline fluids (Morad, 1998) as a major precipitation mechanism. The early, pre-compaction precipitation of these calcite cements indicates that the source of the dissolved sulfate ions was the alkaline water from the adjacent lacustrine system, and not the superimposed Itaúnas evaporates. Episodic recharge by meteoric waters promoted locally intense dissolution of feldspars and kaolinite precipitation (Worden & Morad, 2000). The alternated authigenesis of smectite and kaolinite indicates recurrent influx of interstitial concentrated alkaline and dilute, acidic to neutral fluids. Progressive burial promoted the precipitation of illite/smectite and chlorite/smectite mixed-layer clays, characterizing conditions of shallow mesodiagenesis, with changes in fluid composition and temperature. Relatively deeper burial conditions promoted fluids interaction with the overlying Itaúnas evaporites, and the late precipitation of albite and coarse, corrosive pyrite.

## 6. Conclusions

The Mucuri fluvial deposits are feldspar-rich medium to very coarse and conglomeratic sandstones and sandy conglomerates. Coastal sandstones are dominantly fine to very fine, with lamination marked by concentration of biotite. Their provenance is related to blocks of the plutonic basement that remained uplifted after the rift phase. First-cycle sediments were eroded under dry climate, rapidly transported, and deposited in alluvial, and in short, ephemeral fluvial systems. Intense eodiagenetic processes resulted from the interaction of the primary mineralogy with diluted meteoric water, or with lacustrine alkaline fluids. The distribution of these fluids varied dynamically, as a response to climate variations and lake-level changes.

The initial eodiagenetic processes, generated under arid conditions, involved the interaction of these sediments with alkaline fluids from the adjacent lacustrine system, promoting the authigenesis of smectite clays, as coatings and rims covering grains or replacing them, with complex combinations of microcrystalline aggregates, and the replacement of detrital feldspars by diagenetic K-feldspar. Episodic recharge by meteoric waters locally promoted intense dissolution of feldspars and precipitation of kaolinite with vermicular and lamellar habits filling intergranular pores, replacing grains and expanding micas. The alternated authigenesis of smectite and kaolinite indicates recurrent influx of interstitial concentrated alkaline fluids, and of dilute, slightly acidic to neutral meteoric water.

The limited compaction, together with the abundance of calcite indicates early, shallow cementation. The  $\delta^{18}\text{O}$  values and the pre-compaction distribution of calcite suggest that the precipitation occurred from meteoric fluids partially modified by evaporation and by interaction with the sediments. The very negative  $\delta^{13}\text{C}$  values observed in some calcite cements are probably related to the bacterial reduction of sulfate dissolved in the eodiagenetic alkaline fluids, which is consistent with the common presence of framboidal pyrite. Progressive burial promoted the precipitation of illite/smectite and chlorite/smectite mixed-layer clays and the late precipitation of albite and coarse, corrosive pyrite.

The Mucuri sandstones were deposited under arid to semi-arid conditions, at the margin of an extensive lacustrine system, where the Aptian Pre-Salt carbonate reservoirs were forming. The system was recharged episodically and at a limited scale by meteoric water and alluvial sediments. Such a limited supply is not compatible with the oscillations observed at lake level, suggesting that other water sources were replenishing the large lake system.

### **Acknowledgements**

The authors gratefully acknowledge Shell Brasil Petróleo Ltda., for support to the Mucuri Project and permission to publish this work, as well as the strategic support by ANP (Brazil National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation. We also wish to thank the Coordination for Higher Education - CAPES of Brazil Education Ministry for a grant support to the first author, and the Graduate Program in Geosciences of Rio Grande do Sul Federal University - UFRGS. We acknowledge the contributions of T.P. Bardola, G. Pantopoulos, L.M Halfen, G.K.L. Orita, M.M. Schirmbeck, and other participants of the Mucuri Project.

### **References**

- Anjos, S.M.C., De Ros, L.F. and Silva, C.M.A. 2003. Chlorite authigenesis and porosity preservation in the Upper Cretaceous marine sandstones of the Santos Basin, offshore eastern Brazil, in: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Clay Cements in Sandstones*, IAS Special Publication, International Association of Sedimentologists, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 291-316.
- Anjos, S.M.C., De Ros, L.F., Souza, R.S., Silva, C.M.A. and Sombra, C.L. 2000. Depositional and diagenetic controls on the reservoir quality of Lower Cretaceous Pendência sandstones, Potiguar rift basin, Brazil. *AAPG Bulletin*, 84: 1719–1742.

- Biassusi, A.S., Maciel, A.A. e Carvalho, R.S. 1990. Bacia do Espírito Santo: o “estado da arte” da exploração. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 4(1): 13-19.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F. & Otto, J.B., 1982. Variation of seawater  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.
- Carvalho, S. C., Biassusi, A. S., Maciel, A. A. 1989. Bacia do Espírito Santo: O Estado da Arte da Exploração. Seminário de Interpretação Exploratória. Petrobrás, resumos expandidos, pp.127-133.
- Carvalho, A. S. G., Dani, N., De Ros, L. F. and Zambonato, E. E. 2014. The impact of early diagenesis on the reservoir quality of pre-salt (Aptian) sandstones in the Espírito Santo Basin, eastern Brazil. *Journal of Petroleum Geology*, 37(2): 127-142.
- Deschamps, R., Kohler, E., Gasparrini, M., Durand, O., Euzen, T., & Nader, F. 2012. Impact of mineralogy and diagenesis on reservoir quality of the Lower Cretaceous Upper Mannville Formation (Alberta, Canada). *Oil & Gas Science and Technology—Revue d’IFP Energies nouvelles*, 67(1), 31-58.
- De Ros, L.F., and Goldberg, K., 2007, Reservoir petrofacies: a tool for quality characterization and prediction: AAPG Annual Conference and Exhibition, Long Beach, CA, Extended Abstracts Vol. 6 pp. 1.
- Dickson J.A.D., 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Journal of Sedimentary Petrology*, 36(2): 491-505.
- Dickinson, W.R., 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones, in: Zuffa, G.G. (Ed.), *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 148, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, pp. 333–361.
- Dutta, P.K. and Suttner, L.J., 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate, 11. Authigenic mineralogy. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 56, p. 346-358.

- Dutta, P.K. 1992. Climatic influence on diagenesis of fluvial sandstones, in: Wolf, K.H., Chilingarian, G. V. (Eds), *Diagenesis, III. Developments in Sedimentology* 47. Elsevier Science Publishers, pp. 191-252.
- Estrella, G., Rocha Mello, M., Gaglianone, P.C., Azevedo, R.L.M., Tsubone, K., Rossetti, E., Concha, J., Bruning, I.M.R.A. 1994. "The Espirito Santo Basin (Brazil) Source Rock Characterization and Petroleum Habitat". *AAPG Memoir* 35, 253 – 271.
- Evans, J., Cade, C.A. and Bryant, S., 1997. A geological approach to permeability prediction in clastic reservoirs. In: J. A. Kupecz, J. G. Gluyas and S. Bloch (Eds), *Reservoir Quality Prediction in Sandstones and Carbonates*. AAPG Memoir, 69: 91-102.
- Félix, L.M. 2000. Controles estratigráficos dos padrões diagenéticos nos arenitos Mucuri, Andar Alagoas, Bacia do Espírito Santo. Porto Alegre, 232f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Fisher, J.B. and Boles, J.R., 1990. Water-rock interaction in Tertiary sandstones, San Joaquin basin, California, U.S.A.: Diagenetic controls on water composition. *Chemical Geology*, 82, 83-101.
- Folk, R.L. 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill's, Austin, Texas, 107 pp.
- França, R. L., Del Rey, A. C., Tagliari, C. V., Brandão, J. R., & Fontanelli, P. R. 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15 (2), 501-509.
- Gluyas, J.G., Mair, B., Schofield, P., Arkley, P., McRae, D., 2005. Ardmore Field: rebirth of the first offshore oil field, UKCS. In: Dore, A.G., Vining, B.A. (Eds.), *Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives*, Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference, Geological Society, London, pp. 367–388.
- Harrison, W.J. and Tempel, R.N. 1993. Diagenetic pathways in sedimentary basins, in: Horbury, A.D., Robinson, A. G., (Eds), *Diagenesis and Basin Development*. AAPG Studies in Geology, 36: 69-86.
- Herlinger Jr., R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs from

- northern Campos Basin, offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 87, 1285-1313.
- Horbury A. and Robinson A., 1993. Diagenesis, basin development, and porosity prediction in exploration – an introduction, in: Horbury, A.D., Robinson, A. G., (Eds), *Diagenesis and Basin Development*. AAPG Studies in Geology, 36: 1-4.
- Humphreys, B., Kemp, S.J., Lott, G.K., Bermanto, F., Dharmayant, D.A. and Samori, I., 1994. Origin of grain-coating chlorite by smectite transformation backarc basin, Indonesia. *Clay Mineral.*, 29, 681-692.
- Kearsey, T., Ellen, R., Millward, D., Monaghan, A., 2015. Devonian and Carboniferous stratigraphical correlation and interpretation in the Central North Sea, Quadrants 25–44. Energy and Marine Geoscience Programme, British Geological Survey, Commissioned Report CR/15/117, pp.80.
- Khidir, A., & Catuneanu, O. 2009. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks as a tool for identifying sequence boundaries in non-marine successions: the Coalspur Formation, west-central Alberta. *Geologos*, 15(3-4), 169-180.
- Kuchle, J., et al., 2018. Estudo Geológico Integrado da Formação Mucuri da Bacia do Espírito Santo. Relatório IGEO-UFRGS-Shell, 126 pp.
- Lima, B.E.M. and De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, v. 383, p. 55–81.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140, 143-175.
- Mann, S.D., 1988. Subaqueous evaporites of the Buckner Member, Haynesville Formation, Northeastern Mobile County, Alabama. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 38, 187-196.
- Makowitz, A; Millien, K. L. 2003. Quantification of brittle deformation in burial compaction, Frio and Mount Simon Formation sandstones. *Journal of Sedimentary Research*, v. 73, n. 6, pp. 1007–1021.

- Maraschin, A. J. Mizusaki, A. M. P. and De Ros, L. F. 2004. Near-Surface K-Feldspar Precipitation in Cretaceous Sandstones from the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *The Journal of Geology*, 112(3): 317-334.
- McKinley, J.M., Worden, R. and Ruffell, A.H., 2003. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis, in: Worden, R. H., Morad, S. (Eds.), *Clay Cements in Sandstones*. IAS Special Publication, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, pp. 109-128.
- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution, in: Morad, S. (Ed.), *Carbonate Cementation in Sandstones*. Special Publication, International Association of Sedimentologists, 26: 1-26.
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47: 95-120.
- Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F., 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs: A review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *AAPG Bulletin.*, 94, 1267–1309.
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros, L.F. 2012. Linking diagenesis to sequence stratigraphy: an integrated tool for understanding and predicting reservoir quality distribution, in: Morad, S., Ketzer, J. M., De Ros, L.F. (Eds.), *Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy*. IAS Special Publication 45, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, pp.1-36.
- Moraes, M.A.S. and De Ros L.F. 1992. Depositional, infiltrated and authigenic clays in fluvial sandstones of the Jurassic Sergi Formation, Recôncavo Basin, northeastern Brazil, in: D. W. Houseknecht, E. W. Pittman. (Eds.), *Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones*. SEPM Special Publication, pp. 197-208.
- Mozley, P. S. and Hoernle, K., 1990. Geochemistry of Carbonate Cements in the Sag River and Shublik Formations (Triassic/Jurassic), North Slope, Alaska: implications for the geochemical evolution of formation waters. *Sedimentology*, 37(5), 817-836.



- Primmer, T. J., Cade, C.A., Evans, J., Gluyas, J.G., Hopkins M.S., Oxtoby, N.H., Smalley., P.C., Warren, E.A. and Worden, R.H. 1997. Global patterns in sandstone diagenesis: their application to reservoir quality prediction for petroleum exploration, in: Kupecz ,J.A., Gluyas ,J.G and Bloch, S. (Eds.), Reservoir Quality Prediction in Sandstones and Carbonates. AAPG Memoir, 69: 61-78.
- Salem, A. M., Morad, S., Mato, L. F., & Al-Aasm, I. S. 2000. Diagenesis and reservoir-quality evolution of fluvial sandstones during progressive burial and uplift: Evidence from the Upper Jurassic Boipeba Member, Recôncavo Basin, Northeastern Brazil. AAPG bulletin, 84(7), 1015-1040.
- Sabato-Ceraldi, T., Green, D., 2016. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology, in: Sabato-Ceraldi, T., Hodgkinson R.A. and G. Backe (Eds.), Petroleum Geoscience of the West Africa Margin. Geological Society, London, Special Publications, 438(1), 77-98.
- Silva, C. M. A.; Anjos , S. M. C. 1996. Diagênese dos arenitos do Membro Mucuri, Cretáceo Inferior das Bacias do Espírito Santo e de Mucuri. Boletim de Geociências da Petrobras, 10(1/4): 61–80.
- Tang, Z., Parnell, J. and Ruffell, A.H., 1994. Deposition and diagenesis of the lacustrine-fluvial Cangfanggou Group (uppermost Permian to Lower Triassic), southern Junggar Basin, NW China: a contribution from sequence stratigraphy. Journal of Paleolimnology, 11, 67-90.
- Terra, G. J. S., Spadini, A. R., Franca, A. B., & Sombra, C. L. 2010. Carbonate rock classification applied to Brazilian sedimentary basins. Boletim de Geociências da Petrobras, 18, 9-29.
- Vieira, R.A.B., Mendes, M.P., Vieira, P.E., Costa, L.A.R., Tagliari, C.V., Bacelar, L.A.P., Feijó, F.J. 1994. Bacias do Espírito Santo e Mucuri. Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1): 191-202.
- Vieira, R.A.B., 1998. Análise Estratigráfica e Evolução Paleogeográfica da Seção Neoptiana na Porção Sul da Plataforma de São Mateus, Bacia do Espírito Santo, Brasil. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 158 pp.

- Warren, J.K., 2016. *Evaporites – A Geological Compendium*. 2nd Edition. Springer, 1813 pp.
- Weibel, R. et al. 2017 The influence of climate on early and burial diagenesis of Triassic and Jurassic sandstones from the Norwegian-Danish Basin. *The Depositional Record*, v. 3, n. 1, p. 60–91.
- Wilson, M.D., 1994. *Reservoir Quality Assessment and Prediction in Clastic Rocks*. SEPM Short Course, 30, Tulsa, Okla., SEPM (Society for Sedimentary Geology), 432.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J. and França, A.B., 2007. Bacia do Espírito Santo. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, 501-509.
- Wolela, A. M., & Gierlowski-Kordesch, E. H. 2007. Diagenetic history of fluvial and lacustrine sandstones of the Hartford Basin (Triassic–Jurassic), Newark Supergroup, USA. *Sedimentary Geology*, 197(1-2), 99-126.
- Worden, R. H. & Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation distribution and evolution, in: Worden, R. H., Morad, S. (Eds.). *Clay minerals cements in Sandstones*, International Association of Sedimentologists Special Publication 34, Blackwell Publishing, Oxford, pp. 109–128.
- Worden, R.H. and Burley, S.D. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone, in: Burley, S.D., Worden, R.H. (Eds). *Sandstone diagenesis: recent and ancient*. IAS Reprint Series, Blackwells, London, pp. 3-44.
- Worden, R. H.; Ruffell, A. H.; Cornford, C. 2000. Palaeoclimate, sequence stratigraphy and diagenesis. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 69–70, pp. 453–457.
- Wright, V.P., 2012. Lacustrine carbonates in rift settings: the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition, in: Garland, J., Neilson, J. E., Laubach, S. E. and Whidden, K. J., (Eds.). *Advances in Carbonate Exploration and Reservoir Analysis*. Geological Society, London, Special Publications, 370(1), 39-47.
- Wright, V.P. & Tosca, N., 2016. A Geochemical Model for the Formation of the Pre-Salt Reservoirs, Santos Basin, Brazil: Implications for Understanding Reservoir Distribution. Search and Discovery Article #51304, adapted from oral

presentation given at AAPG Annual Convention & Exhibition, Calgary, Alberta, Canada, June 19-22, 2016.

- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates: in, Bosence, D.W.J. et al. (Eds), *Microbial Carbonates in Space and Time: Implications for Global Exploration and Production*. Geological Society, London, Special Publication 418, pp. 209–219.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2017. Critically Evaluating the Current Depositional Models for the Pre-Salt Barra Velha Formation, Offshore Brazil. Search and Discovery Article #51439, adapted from Keynote Address given at AAPG/SEG International Conference and Exhibition, London, England, October 15-18.
- Zuffa, G.G., 1985. Optical analysis of arenites: Influence of methodology on compositional results, in: Zuffa, G.G. (Ed.), *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 148, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, pp. 165–189.