

GEOQUÍMICA DOS RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS DA FORMAÇÃO MACAÉ (EO-MESO-ALBIANO) NOS CAMPOS DE PAMPO E ENCHOVA, BACIA DE CAMPOS, BRASIL

GEOCHEMISTRY OF THE CARBONATE RESERVOIRS OF THE MACAÉ FORMATION (EARLY MIDDLE ALBIAN) IN THE PAMPO AND ENCHOVA FIELDS, CAMPOS BASIN, BRAZIL

Luís Eduardo de Souza Robaina¹, Milton Luiz Laquentinie Formoso¹ e Adali Ricardo Spadini²

RESUMO - Os carbonatos do Macaé Inferior (Eo-Meso-Albiano) caracterizam uma deposição em um sistema de bancos (*shoal*) num ambiente marinho raso de águas quentes e restritas. Isso é demonstrado por dados paleontológicos e geoquímicos. Os valores químicos de elementos menores e traços da análise de rocha total são similares aos apresentados por sedimentos originados em plataformas marinhas rasas. Também os valores de isótopos de oxigênio e carbono são característicos de sedimentos depositados em águas marinhas rasas e quentes. Um ambiente restrito, com salinidade elevada, é sugerido pela baixa diversidade de foraminíferos e pelos elevados valores de álcalis e cloro em rocha total. O conteúdo de δC^{13} , ao redor de +4, reforça essa idéia. As condições de *redox* foram analisadas por meio do comportamento do Ce, cujos valores, levemente empobrecidos a não-empobrecidos com relação ao La e Nd, caracterizam condições de *redox* diferentes das atuais. Isto é interpretado como uma característica do mar restrito de Macaé, com pouca circulação oceânica. A distribuição dos TRL com relação aos TRP caracterizam uma baixa e homogênea contribuição continental. Assim, sugere-se baixos intemperismo continental e conteúdo de matéria orgânica no continente na época da deposição. Os carbonatos da Formação Macaé depositaram-se em ambiente marinho, iniciando aí sua história diagenética. Os grãos aloquímicos sofreram intensa micritização, causada provavelmente por algas. A cimentação ocorre como franja fibrosa em torno dos grãos. Dados de microsonda mostram um significativo conteúdo de magnésio e ausência de estrôncio, sugerindo um precursor de calcita magnesiana para esse cimento. A passagem por um ambiente freático meteórico é marcada por uma completa transformação mineralógica, onde os sedimentos originalmente formados por aragonita e calcita magnesiana se transformaram em rochas exclusivamente calcíticas. Nesse ambiente, ocorreu neomorfismo, cimentação sintaxial em restos de equinóides e, possivelmente, franja romboédrica em torno dos grãos. Esse hábito rômico dos cristais da franja sugere uma origem em ambiente de baixa salinidade. A contínua cimentação em zona freática meteórica pode transformar em mosaico a franja que preenche os poros. Quimicamente, a passagem da franja romboédrica para o mosaico, devido ao maior tempo de permanência do fluido diagenético, pode ser indicada por valores semelhantes de elementos menores, e traços da franja e do mosaico. Os valores menos positivos de δC^{13} e mais negativos de δO^{18} , além do baixo conteúdo de Sr das amostras do Campo de Enchova, indicam uma maior exposição em ambiente meteórico. No âmbito da mesodiagenese, a compactação química, a dissolução e a cimentação de fraturas são processos importantes. A dolomitização deve estar associada a soluções salinas.

(Originais recebidos em 28.02.91).

ABSTRACT - Geochemical data indicate that the carbonates of the Lower Macaé (Early-Middle Albian) were deposited in a restricted, shallow, warm-water marine environment. The chemical values of minor and trace elements detected in whole-rock analysis are similar to those displayed by sediments originating on modern shallow marine platforms. This suggests that the environment was restricted and displayed high salinity. A δC^{13} content of around +4 supports this hypothesis. Redox conditions were analyzed, based on cerium behavior. This element is slightly depleted to non-depleted in relation to lanthanum and niobium, characterizing redox conditions different from those prevailing today. This is interpreted as a characteristic of the restricted sea of the Macaé Formation, where oceanic circulation was limited. The distribution of the ETRL light rare-earth elements (LREE) vis-a-vis the ETRP heavy rare-earth elements (HREE) characterizes a slight, homogenous contribution from the continent, where both weathering and organic matter content must have been low at the time of deposition. The carbonates of the Macaé Formation were deposited in a marine environment, initiating its diagenetic history. The allochems underwent intense micritization, probably caused by boring algae. Cementation occurred in the form of fibrous rims enveloping the grains. Microprobe data reveal a significant magnesium content and the absence of strontium, suggesting that the precursor of this cement was magnesian calcite. The passage through an environment of meteoric waters was marked by a complete mineralogical transformation, where sediments originally formed of aragonite and magnesian calcite became solely calcitic rocks. This environment was the setting for neomorphism, syntaxial cementation in remnants of echinoids, and the formation of rhombohedral rims on grains. This rhombic crystal habit suggests that the origin was an environment of low salinity. Continuous cementation in a zone of meteoric waters may transform the rims into a mosaic. In chemical terms, the passage from rhombohedral rim to mosaic, due to the longer presence of the diagenetic fluid, may be indicated by similar values for minor and trace elements in the rims and mosaic. The less-positive δC^{13} and more-negative δO^{18} values of samples from the Enchova Field, in addition to their low strontium content, indicate greater exposure in a meteoric environment. In the subsurface realm, chemical compaction, dissolution, and the cementation of fractures were important processes. Dolomitization is believed to be associated to saline solutions.

(Expanded abstract available at the end of the paper).

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, CEP 91500, Porto Alegre, RS, Brasil.
2 - Setor de Geologia para Exploração (SEGEX), Divisão de Geologia e Engenharia de Reservatórios (DIGER), Centro de Pesquisas (CENPES), Cidade Universitária, Quadra 7, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 – INTRODUÇÃO

Apresentam-se, aqui, os resultados alcançados pelo estudo petrológico e geoquímico dos calcarenitos-reservatório dos poços 7-PM-5-RJS e 7-EN-17-RJS, respectivamente, dos campos de Pampo e Enchova, Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil.

O objetivo geral é a obtenção de uma maior familiaridade na utilização de critérios geoquímicos no estudo de rochas carbonáticas, buscando-se, por meio da distribuição dos elementos químicos, uma análise do ambiente de deposição e dos eventos diagenéticos atuantes.

Com o progresso na compreensão dos conceitos teóricos e das técnicas analíticas, capazes de medir a concentração de elementos-traços em seção delgada, abre-se um campo de investigação de largo potencial. O que tem sido observado através de vários estudos deste gênero é que a utilização de critérios geoquímicos pode se constituir numa importante ferramenta para se compreender a evolução diagenética das rochas carbonáticas. Cria-se, assim, mais um parâmetro para traçar estratégias de exploração e para construir modelos conceituais do potencial de hidrocarbonetos em situações estruturais favoráveis.

Na Bacia de Campos, estudos geoquímicos foram primeiramente realizados por Takaki e Rodrigues (1984), utilizando isótopos estáveis para auxiliar na interpretação ambiental. Mais recentemente, Spadini *et al.* (1988) analisaram a história deposicional da Formação Macaé, baseando-se em dados sedimentológicos, bioestratigráficos, paleoecológicos e de geoquímica isotópica.

2 – METODOLOGIA

A partir de amostras de testemunhos de sondagem dos poços PM-5-RJS e EN-17-RJS, analisaram-se petrograficamente lâminas delgadas para se identificar os constituintes das rochas e dos processos diagenéticos atuantes.

A mineralogia carbonática foi identificada por meio de difratometria de raios X, com difratograma obtido com radiações produzidas por um tubo de cobre, com velocidade de meio grau 2θ por minuto, entre o intervalo de 25° e 35° .

Com base nos dados petrográficos e mineralógicos, procederam-se à análise química de rocha total para elementos menores, e traços em 60 amostras, nos laboratórios da GEOSOL e da UFRGS, segundo técnicas recomendadas (Gomes *et al.* 1984). As amostras foram atacadas por HCl, e da fase solúvel foram determinados, por absorção atômica, MgO, Fe, Mn, Zn, Cd, Cu, na UFRGS e Fe, Na, Mn, Zn, Cd, Cu e K, na GEOSOL. Por espectrometria de plasma - ICP, foram analisados os teores de MgO, Sr e Ba na GEOSOL. As análises de isótopos de carbono e oxigênio em rocha total (16 amostras) foram realizadas na PETROBRÁS, utilizando-se técnicas-padrão de determinação (Craig, 1957). Os resultados isotópicos, tanto para carbono quanto para oxigênio, foram registrados em termos de partes por mil (‰) em relação ao padrão PDB.

Os elementos terras raras de 30 amostras foram determinados por espectrometria de plasma nos laborató-

rios da GEOSOL, conforme descrito em Dutra (1984). Foram utilizados seus valores de abundância nos folhelhos (Tlig, 1985) para a normalização e confecção dos gráficos.

Os diferentes tipos de cimentos, grãos constituintes e cristais de dolomita foram analisados individualmente, na PETROBRÁS, através de microsonda eletrônica do tipo JXA-840A *Electron Probe Microanalyser* - JEOL. Foram estudadas sete amostras em lâminas delgadas, metalizadas com carbono. A película de carbono possuía espessura tal que não restou partes da lâmina sem carbono e nem permaneceu tão espessa que não permitisse seu reexame ao microscópio ótico. As análises utilizaram os elétrons retroespalhados (*backscattered electrons image* - BSE) e os elementos aos quais foi dispensada maior importância para posteriores interpretações foram o estrôncio, ferro, manganês, magnésio e sódio.

3 – GEOLOGIA DA BACIA DE CAMPOS

A Bacia de Campos está situada na parte norte da plataforma continental do Estado do Rio de Janeiro, estendendo-se desde o Alto de Vitória ao Alto de Cabo Frio (fig. 1). Sua área emersa corresponde a apenas 500 km². Já sua porção *offshore* estende-se até a cota batimétrica dos 3 400 m, compreendendo uma área de aproximadamente 100 000 km².

A seqüência lito-estratigráfica da Bacia de Campos reflete claramente sua evolução tectônica. Apresenta freqüentemente mais de 4 km de espessura, e foi dividida em quatro unidades, por Schaller (1973), da base para o topo: formações Lagoa Feia, Macaé, Campos e Emborê (fig. 2).

No Eocretáceo, o Brasil e a África Ocidental e Central estiveram submetidos, de modo geral, a um clima quente e árido, reflexo das condições climáticas planetárias vigentes, e das grandes distâncias dos oceanos Pacífico e Índico, que impediam a chegada dos ventos úmidos das monções (Lima, 1985 *In*: Dias-Brito, 1987).

A quebra do supercontinente gonduânico parece ter se iniciado há aproximadamente 125,5 M.a. Nessa época, os *grabens* formados ao longo do eixo de ruptura estavam em pleno desenvolvimento, sob a forma de ecossistemas lacustres, preenchidos posteriormente por depósitos sedimentares. Na Bacia de Campos, estes lagos estão representados pelos sedimentos da Formação Lagoa Feia (Dias-Brito, 1987).

Estes corpos d'água no Aptiano caracterizavam um oceano fisiograficamente estreito e alongado. Aos depósitos de natureza lacustre, sobrepuseram-se espessos pacotes de evaporitos, gerados em meio hiper-restrito, o que assinalou o início da presença marinha na área.

Os carbonatos subseqüentes, depositados no Albiano, consolidaram a instalação da sedimentação marinha. As primeiras associações fossilíferas de origem marinha encontradas na bacia são atribuídas ao Albiano Inferior-Médio, e representam a Formação Macaé Inferior (Falkenheim *et al.* 1981). Dias-Brito (1982) sugere que sua deposição ocorreu num ambiente marinho raso de águas

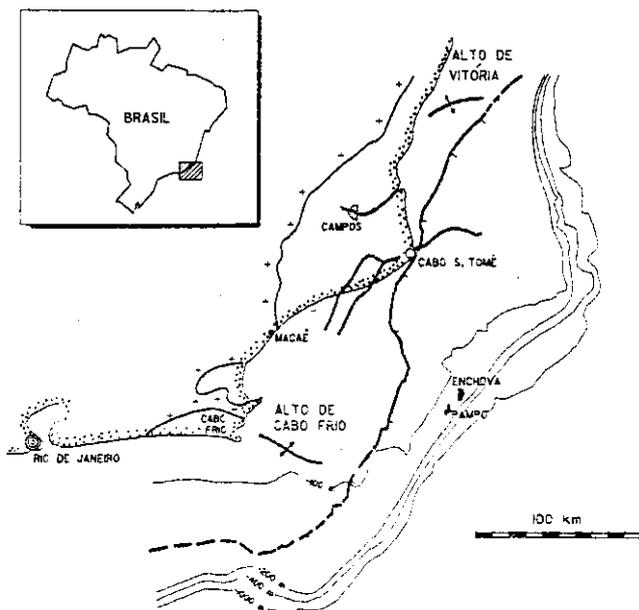


Fig. 1 - Mapa de localização da Bacia de Campos.
Fig. 1 - Location map, Campos Basin.

quentes e com fundos hipersalinos. A dedução de águas tropicais baseia-se na observação dos calcarenitos da base da seqüência, que apresentam grãos com envelopes micríticos, oólitos e pelóides, tipicamente formados em águas quentes.

No Albiano Superior, iniciou-se a deposição de uma seqüência de rochas carbonáticas finas (calcilutitos e margas), que compõem a Formação Macaé Superior

(Falkenhein *et al.* 1981). Nesse intervalo, ocorreu uma elevação relativa do nível do mar de pequena magnitude. Amplas áreas da bacia foram então submetidas a condições neríticas de médias a profundas (Azevedo *et al.* 1987), como sugerem os foraminíferos presentes. Uma deposição em ambiente restrito pode ser deduzida pela baixa diversidade e quantidade dos foraminíferos.

Mares rasos, com fundos oxigenados, evidenciados por inúmeras bioturbações, por cores claras dos sedimentos e por baixo teor de carbono orgânico, em áreas tropicais, constituem um ambiente propício ao desenvolvimento de comunidades bentônicas diversificadas. Entretanto, o Mar Macaé, com todas essas condições, mostra reduzida população de fundo. Isto, segundo Dias-Brito (1982), provavelmente dever-se-ia à presença de hipersalinidade nas águas do fundo. Essa alta salinidade provavelmente afetaria os organismos pelágicos, influenciando no crescimento e reprodução dos foraminíferos.

A partir da transição Neo-Albiano-Cenomaniano, o clima na região da Bacia de Campos alterou-se radicalmente para quente e úmido, determinando o início da deposição de margas.

A contínua inclinação e subsidência da bacia, somadas ao concomitante soerguimento do continente, levaram à deposição das formações Campos e Emborê. Essas formações representam o estágio oceânico na região do final do Cretáceo ao Cenozóico. Têm uma espessura de 3.500 m na parte leste da bacia. Consistem de espessas seqüências progradacionais de folhelhos de águas profundas, com intercalações de turbiditos siliciclásticos (Membro *Carapebus*), de folhelhos prodeltaicos e de areias deltaicas. Os membros Siri e Grussaí, da Formação Emborê, consistem em carbonatos de plataforma formados durante períodos de interrupção do influxo de clásticos.

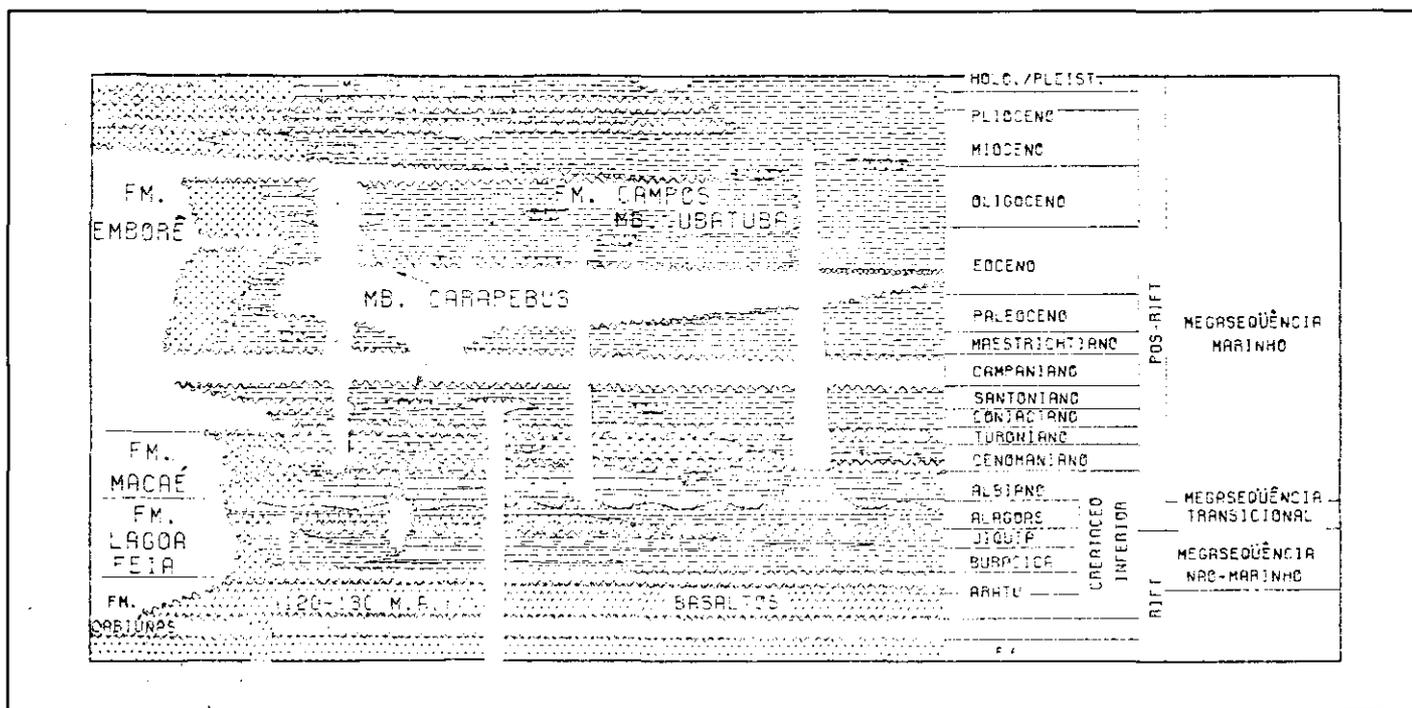


Fig. 2 - Coluna estratigráfica da Bacia de Campos (modificada de Meister *et al.* 1989).
Fig. 2 - Stratigraphic column, Campos Basin (adapted from Guardado *et al.* 1989).

4 – PETROGRAFIA

A partir do estudo em lâmina delgada dos poços 7-PM-5-RJS e 7-EN-17-RJS, e de outros trabalhos petrográficos realizados anteriormente na área (Spadini e Paumer, 1983; Farias *et al.* 1986; Franz, 1987), caracterizaram-se as principais feições petrográficas da Formação Macaê Inferior aqui apresentadas.

Para a classificação das rochas carbonáticas, utilizou-se o modelo proposto por Leighton e Pendexter, 1962; In Tucker (1981), que modificou a escala de Wentworth para sedimentos clásticos, e a classificação de Dunham (1968), que se baseia na textura deposicional. Os litótipos foram divididos em fácies segundo o modelo sugerido por Spadini e Paumer (1983).

Fácies oolíticas (foto 1)

Rochas compostas predominantemente de oólitos. Representam fácies de alta energia, ambiente de águas rasas e agitadas sob a ação de ondas e correntes. Equivalentemente, texturalmente, a um *grainstone*, sendo formadas predominantemente de oólitos de granulometria média, bem selecionados, esféricos ou ovalados. Os núcleos são predominantemente de pelóides, em alguns intervalos com predomínio de quartzo; secundariamente, ocorrem bioclásticos como núcleos.

Nesses litótipos, outros constituintes como oncólitos, agregados e intraclastos ocorrem apenas como acessórios.

No Campo de Pampo, os processos diagenéticos mais significativos são a compactação e a dissolução. A compactação é evidenciada pelos contatos retilíneos e suturados, e a dissolução pela superfície corroída dos grãos. O cimento, quando presente, está na forma de franja fibrosa ou romboédrica, ou é sintaxial, relacionado a equinóides.

No Campo de Enchova, o empacotamento é frouxo, marcado por contatos preferencialmente tangenciais e pontuais. O espaço intergranular é ocupado por um mosaico de calcita espática.

Fácies Oncolíticas (fotos 2 e 8)

Calcarenitos de médios a grossos, cujo arcabouço é composto predominantemente por oncólitos. Representam sedimentos depositados em águas rasas, moderadamente agitadas.

Texturalmente, variam de *packstones* a *grainstones*. Os componentes dominantes são os oncólitos, ocorrendo, secundariamente, oólitos e micro-oncólitos. Os bioclásticos são raros (equinóides, moluscos, textularídeos e miliólídeos). Localizadamente, pode ocorrer matriz.

Os efeitos diagenéticos no Campo de Pampo são dissolução e cimentação na forma de franja e/ou como mosaico de calcita. Onde ocorre matriz, observa-se neoformação. No Campo de Enchova, o espaço poroso é preenchido por calcita espática.

Fácies de Calcirruditos

Representam fácies de plataforma rasa, de baixa a moderada energia.

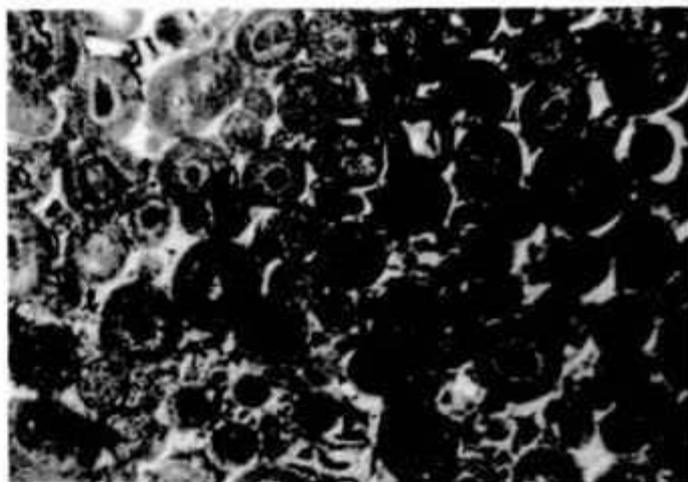


Foto 1 - CAR oolítico, bem selecionado. PM-5-RJS, p 1 983 m.
Photo 1 - Well-sorted oolitic carbonate, Well PM-5-RJS; depth 1 983,00 m.

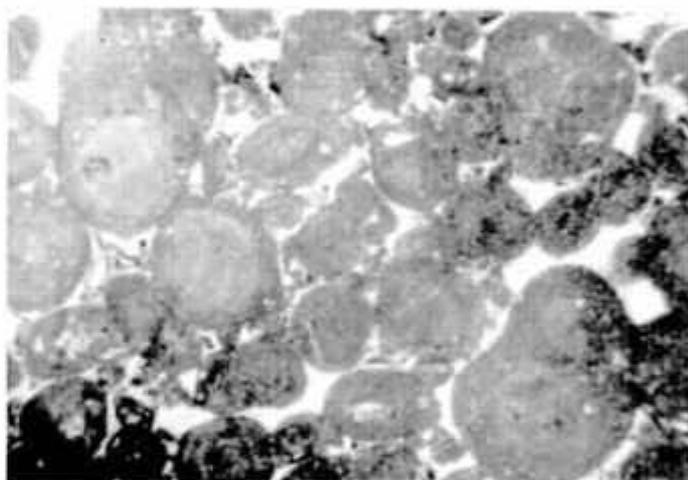


Foto 2 - CAR oncolítico. Formado predominantemente de oncólitos e secundariamente oólitos e micro-oncólitos. PM-5-RJS, p 1 938,30m.
Photo 2 - Oncolithic carbonate formed primarily of oncoidites and secondarily of oolites and micro-oncoidites. Well PM-5-RJS; depth 1938,30m.

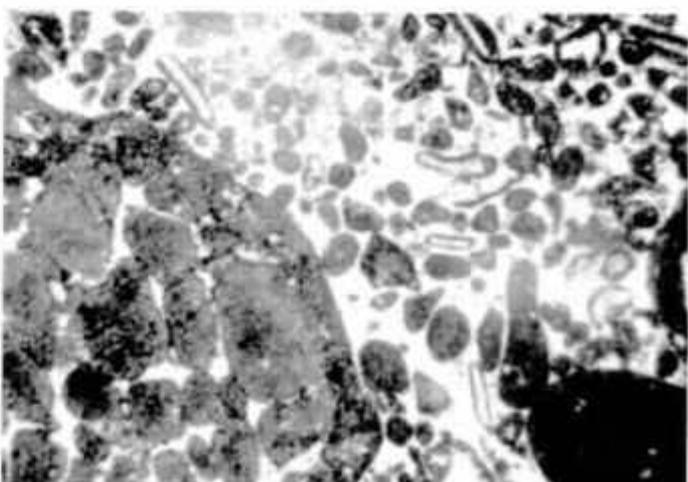


Foto 3 - CAR fino com rudstones. Mosaico de calcita obliterando a porosidade. PM-5-RJS, p 2 007,55 m.
Photo 3 - Fine carbonate with rudstones. Calcite mosaic obliterating porosity. Well PM-5-RJS; depth 2 007,55 m.

Correspondem, texturalmente, a *packstones* constituídos por oncólitos rudáceos associados a uma matriz micro-oncolítica, peloidal e, localizadamente, micrítica. Os bioclastos mais comuns são equinóides, moluscos e foraminíferos bentônicos.

No Campo de Pampo, o espaço intergranular está geralmente preenchido por matriz neoformada a microespaço. Localizadamente, observam-se dolomitização de grãos e matriz. No Campo de Enchova, os espaços intergranulares são cimentados. Próximo à base do reservatório ocorrem estilólitos.

Fácies de Calcarenitos Finos (foto 3)

Constitui-se predominantemente por micro-oncólitos e pelóides. Oncólitos, agregados e bioclastos podem ocorrer dispersos. Representam um ambiente de águas rasas, com baixa a moderada energia.

Texturalmente, correspondem a *packstones* de granulação fina a média.

No Campo de Pampo, o espaço intergranular está preenchido por cimento que ocorre principalmente como mosaico, ou localizadamente, como franja equigranular. Mostra efeito de compactação e a dolomitização pode ser efetiva.

No Campo de Enchova, a bioturbação é freqüente e um mosaico de calcita espática oblitera os poros. Uma feição marcante é o desenvolvimento de intensa rede de estilólitos.

5 - MODELO DEPOSICIONAL

A seqüência carbonática da Unidade Macaé Inferior representa a deposição em um mar epicontinental similar ao atual Golfo Pérsico, em ambiente hipersalino, de águas quentes, sob clima quente e seco.

As fácies anteriormente descritas foram depositadas em altos estruturais, com as diferentes litologias caracterizando uma deposição em sistemas de bancos (*shoal*), nos quais as fácies oolíticas de maior energia ocupam a parte central, e as fácies oncolíticas são depositadas nos flancos do *shoal*, em condições de energia moderada. Os pelóides formaram-se em regiões parcialmente protegidas, provavelmente na retaguarda das barras oolíticas. Os oncólitos rudáceos, por apresentarem morfologia bastante irregular, indicam que foram formados em ambientes de águas menos agitadas do que os oncólitos regulares. Os calcissilitos devem ter sido depositados abaixo do nível-base das ondas (fig. 3).

6 - MINERALOGIA

Nos sedimentos carbonáticos recentes e sub-recentes, dois minerais carbonáticos predominam: a aragonita (sistema ortorrômbico) e a calcita (sistema trigonal). Ocorrem dois tipos de calcita: calcita ordinária, com baixo teor de Mg (menos de 4 mol % de $MgCO_3$) e calcita magnesiana (4-30 mol % de $MgCO_3$, tipicamente entre 11-19 mol % de

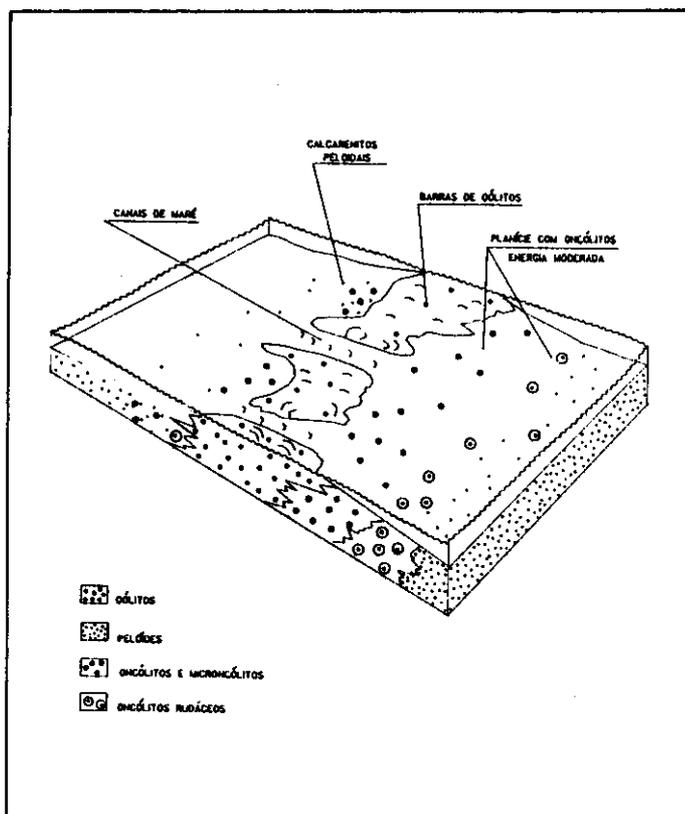


Fig. 3 - Bloco-diagrama ilustrando os principais tipos de ambientes deposicionais dos carbonatos-reservatórios do Macaé (modificado de Franz, 1987).

Fig. 3 - Block diagram illustrating main types of depositional environments for Macaé Formation carbonates (adapted from Franz, 1987).

$MgCO_3$). Essas composições mineralógicas dependem largamente dos grãos esqueletais e não-esqueletais presentes. Investigações têm demonstrado que diferentes grupos de organismos têm características mineralógicas próprias, empregando na composição de seus esqueletos aragonita ou calcita, ou uma combinação de ambas. Assim, a composição mineralógica de sedimentos carbonáticos pode ser enquadrada num sistema de três componentes: aragonita, calcita e calcita magnesiana. Dolomita, que poderia constituir-se num quarto componente, não tem ocorrência significativa como precipitado de águas oceânicas normais ou como constituinte esquelético.

Calcita magnesiana, que ocorre nas partes duras de certos organismos marinhos e como cimento marinho, é a forma mais importante de ocorrência de carbonato de cálcio. Organismos que secretam calcita magnesiana são algas vermelhas, foraminíferos bentônicos, briozoários e equinóides, principalmente.

Aragonita é o carbonato ortorrômbico mais comum, e também ocorre no esqueleto de muitos organismos e nos sedimentos derivados deles. Na Flórida e nas Bahamas, as areias peletais-oolíticas contêm grande quantidade de carbonatos de precipitação físico-química, tendo como principal constituinte mineralógico a aragonita. Também os calcários oolíticos da plataforma continental oeste da Índia são constituídos predominantemente por aragonita (Stehl e Hower, 1961).

Calcita é o constituinte primário dominante em carapaças de foraminíferos planctônicos. Pilkey e Blackweeder (1968) observaram que rochas carbonáticas com mais de 50% de foraminíferos planctônicos tendem a ser ricas em calcita com baixo teor de Mg.

Stehl e Hower (1961) sugerem que sedimentos carbonáticos produzidos em águas marinhas rasas e quentes, por atividade bioquímica ou por uma combinação de processos físico-químicos e bioquímicos, têm uma composição bem definida, na qual a aragonita predomina, e a calcita magnesiana é dominante sobre a calcita com baixo teor de magnésio; já nos sedimentos carbonáticos de águas profundas, o mineral predominante é a calcita, e a calcita magnesiana predomina sobre a aragonita.

Entretanto, para o estudo da composição mineralógica dos sedimentos carbonáticos é necessário considerar que a mineralogia pode ser modificada durante a diagênese. Por comparação com os sedimentos carbonáticos, que estão presentemente se formando nos oceanos, estudam-se os sedimentos em vários estágios do processo de diagênese da rocha. Isto pode ser observado nos recifes das Bahamas, onde o Mg da calcita magnesiana é removido. As areias oolíticas recentes das Bahamas contêm abundante aragonita e pequena quantidade de calcita, enquanto em calcários oolíticos pleistocênicos, a abundância de aragonita diminui e a de calcita aumenta.

Os sedimentos carbonáticos depositados em águas rasas tendem a se constituir predominantemente por minerais carbonáticos meta-estáveis, já os de águas profundas, de calcita estável. Isto é importante na diagênese, pois, essa, tende a ser mais pronunciada no primeiro caso. Segundo Stehl e Hower (1961), a seqüência de estabilidade dos minerais de CaCO_3 que compõem os sedimentos carbonáticos, sob condições naturais, parece ser a seguinte: calcita > aragonita > calcita magnesiana. A partir disso, pode-se deduzir que, com o processo diagenético, o sedimento primeiro tende a perder sua fração de calcita magnesiana, pela perda do Mg, e depois se converte em aragonita. O resultado desse processo é uma rocha constituída somente de calcita.

A Formação Macaé Inferior consiste em calcarenitos oolíticos, oncolíticos e peloidais, depositados em ambiente de águas rasas, quentes e salinas. Relacionando essas rochas às observações recentes, pode-se concluir que, em termos mineralógicos, na época da deposição dos sedimentos da Formação Macaé, os minerais carbonáticos predominantes eram provavelmente aragonita e calcita magnesiana. Entretanto, esses sedimentos sofreram vários processos diagenéticos que certamente modificaram sua mineralogia original.

Foram analisadas amostras de diversas fácies e com diferentes processos diagenéticos. Os difratogramas obtidos podem ser observados nas figuras de 4 a 7. A análise dos difratogramas mostra que as rochas da Formação Macaé Inferior apresentam como mineral predominante a calcita e, secundariamente, a dolomita. A observação de rochas compostas quase que inteiramente por calcita, permite concluir que o processo diagenético de transformação mineralógica foi bastante ativo, ocorrendo possível-

mente durante a passagem dessas rochas por um ambiente freático meteórico.

A formação de dolomita dá-se em subsuperfície, ou através de soluções meteóricas com baixa força iônica (que se enriquecem em Mg durante a dissolução de um precursor de calcita magnesiana), ou por percolação de águas hipersalinas de subsuperfície, com a dolomitização ocorrendo preferencialmente nas zonas de menor permeabilidade, ficando a solução mais tempo em contato com os grãos.

A fração não-carbonática é pouco significativa nas rochas estudadas. O principal mineral não-carbonático presente é o quartzo. Secundariamente, ocorrem feldspatos, micas e argilo-minerais.

7 - GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL

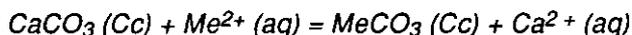
7.1 - Geoquímica de Elementos Menores e Traços

A transição de sedimentos carbonáticos para rocha calcária ocorre através de trocas na textura, mineralogia e química das partículas sedimentares. A estabilização mineralógica é acompanhada por trocas químicas.

Os minerais carbonáticos, como a calcita, aragonita e dolomita, contêm, além das razões de isótopos estáveis, elementos-traços e menores, e mesmo isótopos radio-gênicos. Esses elementos podem ser incorporados aos minerais carbonáticos pelas seguintes formas (McIntire, 1963; Zemann, 1969; *In* Veizer, 1983):

- substituição do cálcio na estrutura do CaCO_3 ;
- ocupação de posição intersticial entre os planos da estrutura;
- ocupação de posições vagas das camadas devido a defeitos na estrutura;
- sorvidos devido a cargas iônicas remanescentes;
- inclusões não-carbonáticas, tais como impurezas, inclusões fluidas, etc.

A incorporação de um elemento-traço divalente (Me^{2+}) na calcita (Cc) pode ser expressa pela seguinte reação (Veizer, 1983):



A constante de equilíbrio é então dada por:

$$K = \left\{ \left(\frac{a_i \text{Ca}^{+2}}{a_i \text{Me}^{+2}} \right)_{\text{aq}} \right\} \times \left\{ \left(\frac{a_i \text{MeCO}_3}{a_i \text{CaCO}_3} \right)_{\text{c}} \right\}$$

onde:

a_i = atividade da espécie ou componente.

O coeficiente de distribuição é definido como:

$$D = \left\{ \left(\frac{x_i \text{MeCO}_3}{x_i \text{CaCO}_3} \right)_{\text{c}} \right\} + \left\{ \left(\frac{m_i \text{Me}^{+2}}{m_i \text{Ca}^{+2}} \right)_{\text{aq}} \right\}$$

onde:

x_i = fração molar do respectivo componente na calcita, e m_i é a molalidade total da espécie dissolvida.

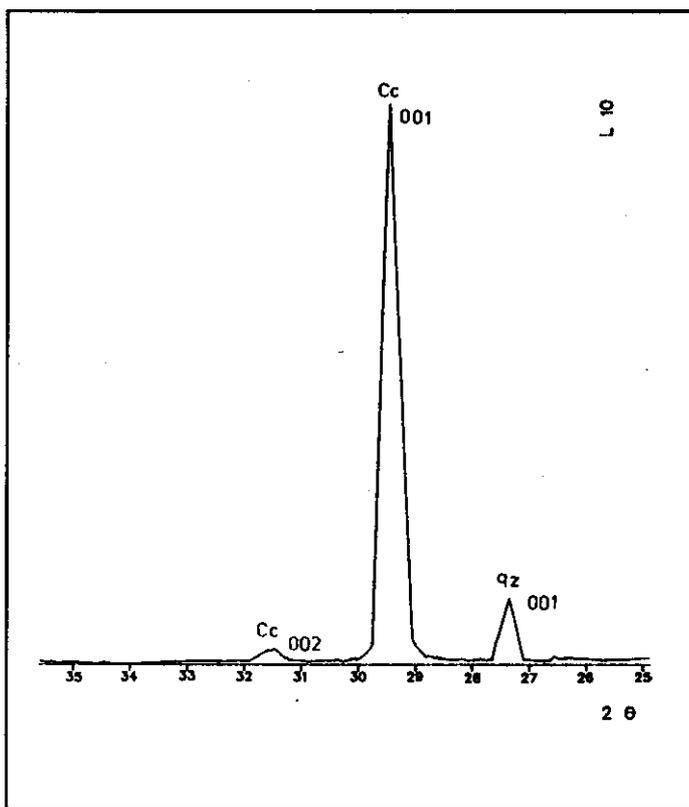


Fig. 4 - Difratograma de raios X. Calcarenito oolítico, sem cimento. 7-PM-5-RJS, p.1 975,00 m.

Fig. 4 - X-ray diffraction pattern. Oolitic calcarenite with no cement. Well 7-PM-5-RJS; depth 1 975.00 m.

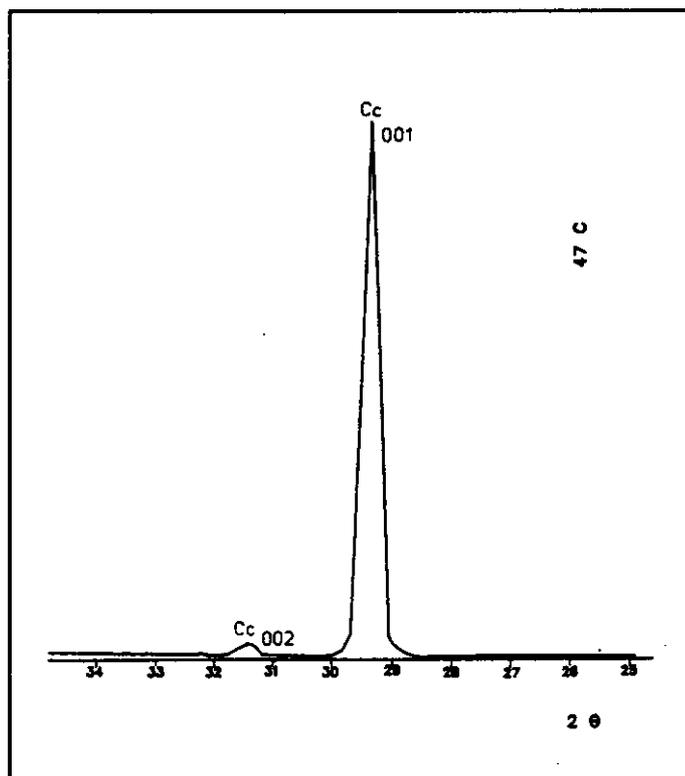


Fig. 5 - Difratograma de raios X. Calcarenito oncolítico bem selecionado com resquícios de franja fibrosa em torno dos grãos. 7-PM-5-RJS, p.2 036,95 m.

Fig. 5 - X-ray diffraction pattern. Well-sorted oolitic calcarenite with remnants of fibrous rim on grains. Well 7-PM-5-RJS; depth 2 036.95 m.

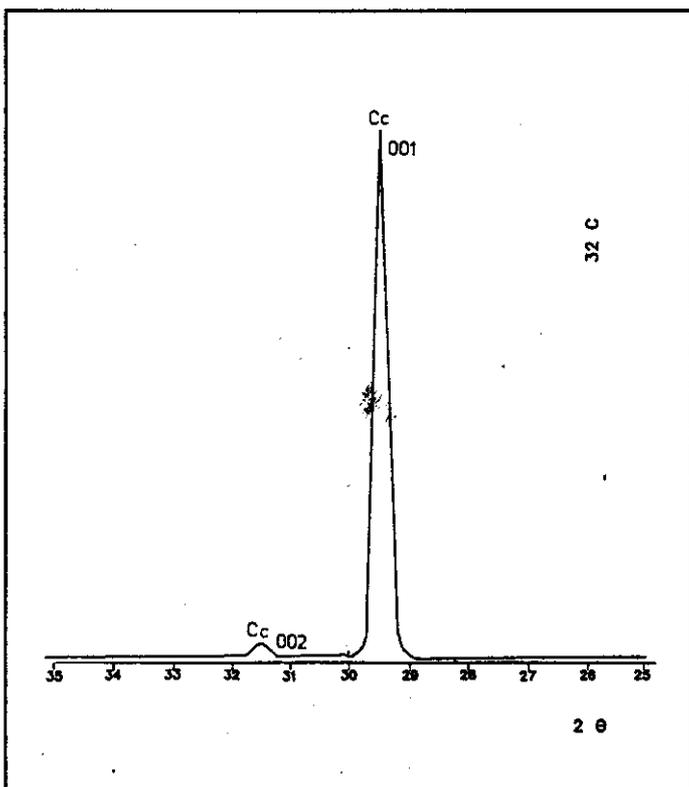


Fig. 6 - Difratograma de raios X. Calcarenito fino microncolítico/peloidal. Cimento em mosaico e matriz neomorfizada. 7-PM-5-RJS, p. 2 007,55 m.

Fig. 6 - X-ray diffraction pattern. Oncolitic calcarenite with dolomitization. Well 7-PM-5-RJS; depth 2 007.55 m.

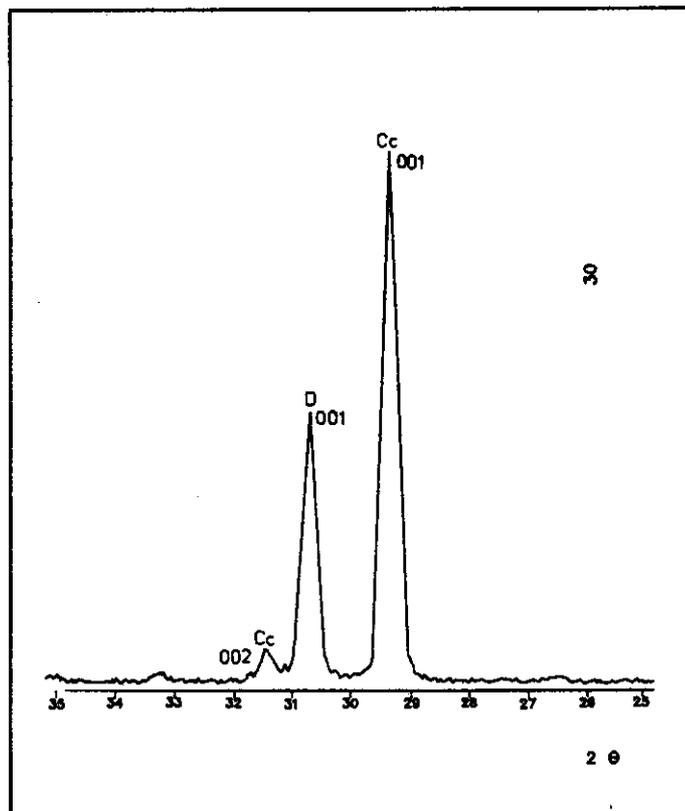


Fig. 7 - Difratograma de raios X. Calcarenito oncolítico com dolomitização. 7-PM-5-RJS, p. 2 101,20 m.

Fig. 7 - X-ray diffraction pattern. Oncolitic calcarenite with dolomitization. Well 7-PM-5-RJS; depth 2 101.20 m.

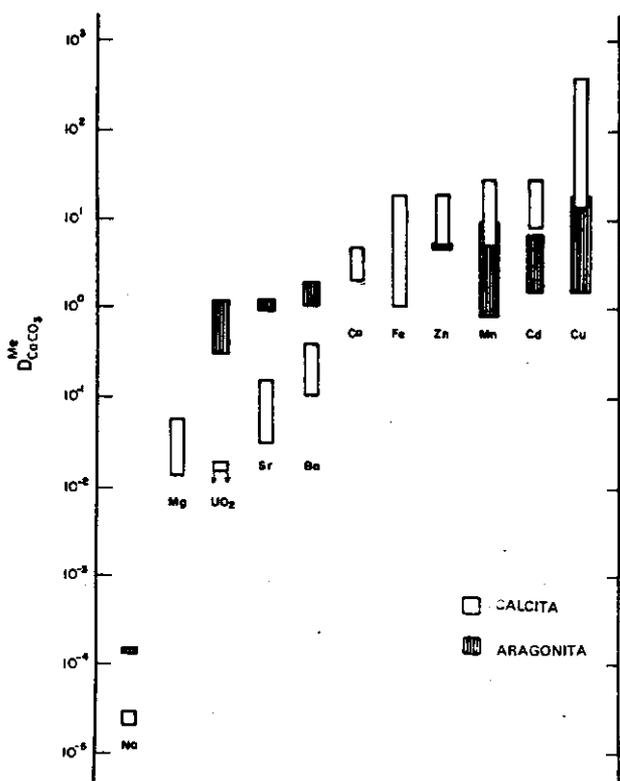


Fig. 8 - Coeficiente de distribuição (B), para calcita e aragonita (Veizer, 1983).

Fig. 8 - Coefficient of distribution (D) for calcite and aragonite (Veizer, 1983).

Na figura 8, são mostrados os coeficientes de distribuição dos principais elementos dos carbonatos. Observa-se que, quando $D > 1$, a concentração do Me na fase sólida é maior do que na água na qual esse sólido está em equilíbrio; o oposto se aplica aos elementos com $D < 1$. O enriquecimento ou empobrecimento de determinado elemento-traço será proporcional ao desvio de D da unidade.

Os valores de D mencionados são considerados incertos, pois levam em conta uma distribuição homogênea. Entretanto, isso não impede a utilização dos elementos-traços no estudo da diagênese dos carbonatos.

A mineralogia dos carbonatos é um fator importante para determinar a concentração de elementos-traços em sua estrutura. As largas celas de aragonita, ortorrômbicas, incorporam preferencialmente cátions maiores do que o cálcio (Sr, Na, Ba), enquanto as pequenas celas romboédricas da calcita favorecem cátions menores (Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd).

7.1.1 - Águas Diagênicas

Os processos de estabilização mineralógica e cimentação dos sedimentos carbonáticos se dão em águas de origem marinha ou meteórica. Sabe-se que as águas meteóricas são normalmente saturadas com respeito à

calcita e insaturadas com respeito à calcita magnesiana e aragonita. Como resultado, tais águas tendem a dissolver os dois últimos minerais e a precipitar calcita diagenética. Este processo de dissolução-reprecipitação ocorre predominantemente abaixo do lençol freático.

A composição química dos vários tipos de águas meteóricas não é bem conhecida, podendo ser muito variada. Contudo, as águas subsuperficiais rasas, que são a solução diagenética mais freqüente, podem, em muitos locais, ser comparáveis quimicamente às águas superficiais meteóricas, particularmente na razão Me/Ca. Assim, é possível utilizar a média das águas superficiais como primeira ordem de aproximação para a química dos fluidos diagenéticos. Essas são geralmente diluídas, podem ser ricas em Ca, mas são comumente deficientes em Na e Mg, quando comparadas às águas marinhas. Localizadamente, a composição química das águas meteóricas pode ser influenciada pela composição dos sedimentos percolados. Em terrenos de mineralogia instável, a dissolução da aragonita e da calcita magnesiana pode modificar a razão Me/Ca das águas. Em média, as razões de Sr/Ca, Mg/Ca e Na/Ca são menores, e as razões de Ba/Ca, Mn/Ca, Zn/Ca, Cu/Ca e Fe/Ca são maiores em águas meteóricas do que em águas marinhas. Pode-se caracterizar que a grande diferença entre a razão Me/Ca das águas oceânicas e a das águas de subsuperfície rasas pode causar um grande deslocamento da composição química da calcita diagenética precipitada.

7.1.2 - Interação Água/Rocha

O processo de dissolução-reprecipitação de calcita magnesiana e aragonita para calcita tende a mudar a composição dos elementos-traços na calcita, que se forma em equilíbrio com a água diagenética, em relação aos minerais originais.

Quando o volume de água diagenética é muito grande, a fase sólida dissolvida não causa alteração significativa na química da água. Esse sistema pode ser caracterizado como de alta razão água/rocha. O caso oposto, de baixa razão água/rocha caracteriza situações onde pequena soma de água é utilizada no processo de dissolução-reprecipitação. Esta água, pela constante interação com o sólido, assume uma composição que é uma consequência do efeito composto de muitas etapas de dissolução-reprecipitação.

Em situações naturais, a estabilização mineralógica da fábrica carbonática original em calcita ocorre comumente sob razão água/rocha de baixa a intermediária, enquanto a precipitação dos cimentos nos poros é comumente de intermediária a alta razão água/rocha.

Deve-se ter em mente que, nas mesmas condições, pode variar o campo da razão água/rocha para cada elemento - traço ou isótopo. Portanto, a calcita precipitada pode conter uma razão Me/Ca comandada pela rocha e, ao mesmo tempo, δO^{18} controlado pela água. Essa dicotomia é por sinal muito comum na diagênese de rochas carbonáticas. Similar discrepância, embora de menor magnitude, pode existir entre vários elementos-traços e entre os elementos-traços e os isótopos de carbono.

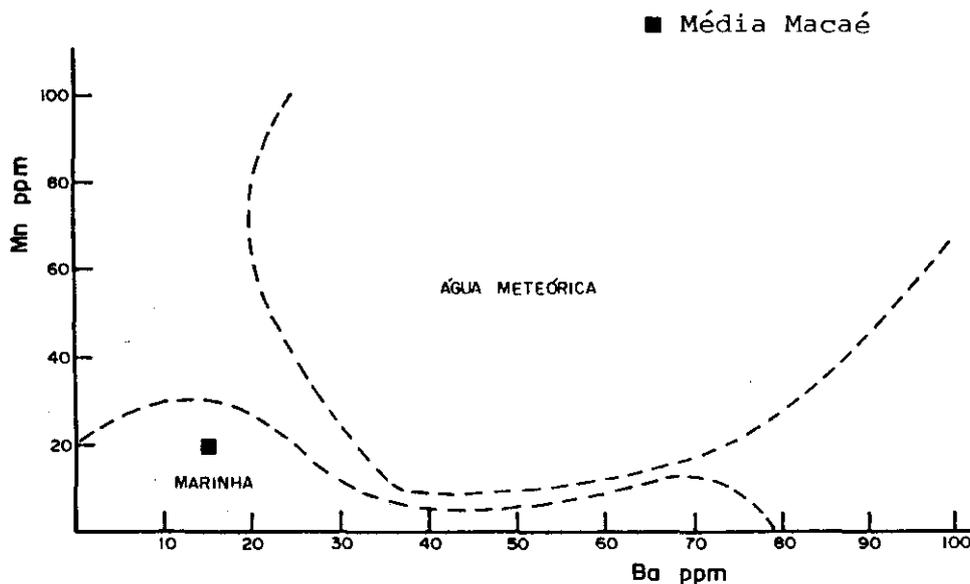


Fig. 9 - Diagrama de Ba versus Mn de sedimentos carbonáticos marinhos e meteóricos (Friedman, 1969).
 Fig. 9 - Barium related to manganese in marine and meteoric carbonate sediments (Friedman, 1969).

A contínua dissolução-reprecipitação dos carbonatos leva a um gradiente na razão Me/Ca da água dos poros. No espaço e no tempo, esse gradiente se direciona para altas razões Me/Ca em elementos-traços com $D < 1$ e baixa razão para aqueles com $D > 1$. Pode-se, então, esperar que, com o avanço dos processos diagenéticos, as concentrações de $Mn > Fe > Zn > Cu$ irão aumentar, e as de $Na > Sr > Mg > Ba$, diminuir. A magnitude deste gradiente depende da velocidade de dissolução-reprecipitação *versus* velocidade de fluxo do fluido. O gradiente geralmente é pequeno para um sistema de fluxo rápido.

Resumindo, pode-se caracterizar que, para um dado grau de alteração diagenética, a magnitude da repartição dos elementos-traços é dependente:

- do desvio do coeficiente de distribuição da unidade;
- da magnitude da diferença na razão Me/Ca das águas marinha e diagenética;
- do índice de soluto (razão água/rocha) do sistema diagenético.

7.1.3 - Distribuição dos Elementos

Foi analisado e interpretado o conteúdo de magnésio, sódio, potássio, estrôncio, bário, ferro, manganês, cobre, zinco e cádmio na fração solúvel em HCl, das rochas carbonáticas-reservatórios da Formação Macaé (tabelas I e II). As rochas analisadas apresentam baixa percentagem de resíduo insolúvel, geralmente menores que 1%, caracterizando calcários bastante "puros".

- Bário

O bário, nas rochas carbonáticas, pode estar presente ou sorvido nas argilas detríticas ou como $BaSO_4$, precipitado durante a diagênese. O mecanismo de incorporação

do Ba nos carbonatos não parece ser o simples resultado de uma discriminação inorgânica, mas, antes, envolveria a tomada de cátions por ânions adsorvidos na superfície de organismos. Na diagênese, o Ba é redistribuído por toda a rocha. Puchelt (1972, *In* Rodgers *et al.* 1982) sugere que a incorporação do Ba depende mais da água e do ambiente do que da química cristalina do mineral envolvido. O Ba apresenta um coeficiente de distribuição na calcita < 1 , sendo que a razão Ba/Ca é maior nas águas meteóricas do que nas marinhas. Assim, a dissolução de uma aragonita ou calcita marinha, em água meteórica, pode causar o aumento ou a diminuição da razão Ba/Ca da solução diagenética.

Friedman (1969) analisou vários grupos de sedimentos e fósseis de ambientes meteóricos e marinhos, identificando duas categorias distintas. Utilizou, para isso, a análise de Ba e Mn (figs. 9 e 10). Segundo os dados apresentados, os sedimentos de origem marinha se caracterizam por valores de Ba, em geral, abaixo de 20 ppm. As análises das rochas em estudo mostram valores de Ba predominantemente menores que 20 ppm, e com extensão restrita dentro da seqüência de rochas, ou seja, mostram um conteúdo de Ba típico de rochas carbonáticas originadas em ambiente marinho. Isso indica que nenhuma troca importante ocorreu na água dos poros através da história diagenética da rocha.

- Cádmio

O Cd é preferencialmente incorporado às pequenas celas romboédricas da calcita, tendendo a enriquecer-se à medida que evolui a diagênese. As amostras estudadas mostram valores muito baixos e homogêneos, o que impossibilita sua utilização no estudo dos processos diagenéticos. Pode-se, entretanto, observar que nenhuma troca importante ocorre no conteúdo de Cd durante a evolução dos processos diagenéticos.

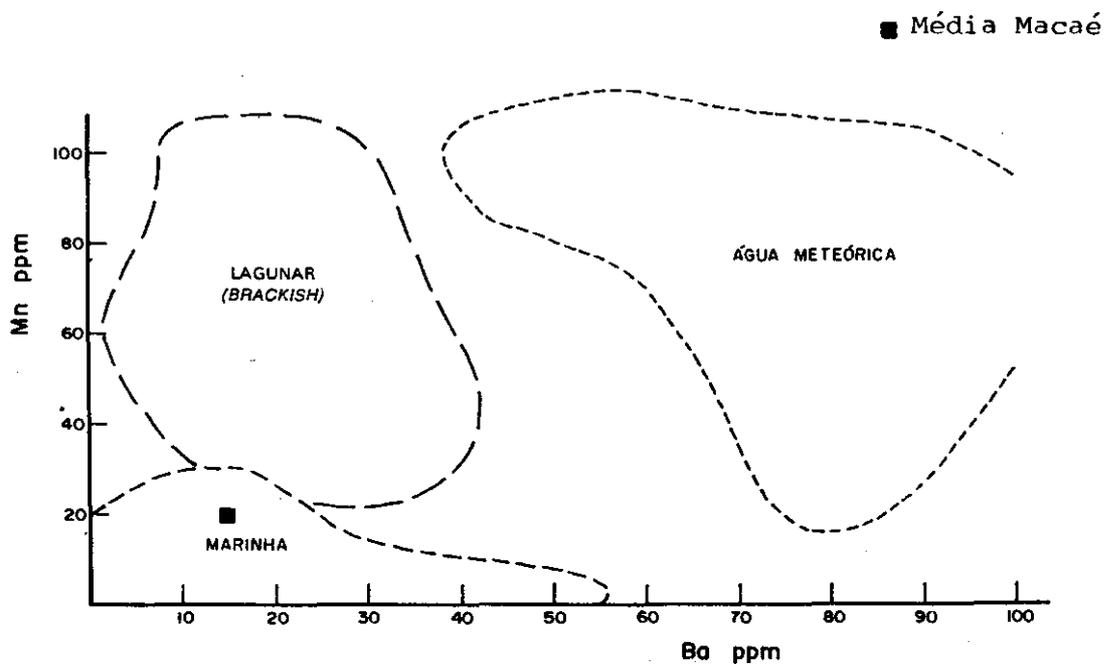


Fig. 10 - Diagrama de Ba versus Mn de sedimentos carbonáticos marinhos, lagunares e meteóricos (Friedman, 1969).
 Fig. 10 - Barium related to manganese in marine, lagoonal and meteoric carbonate sediments (Friedman, 1969).

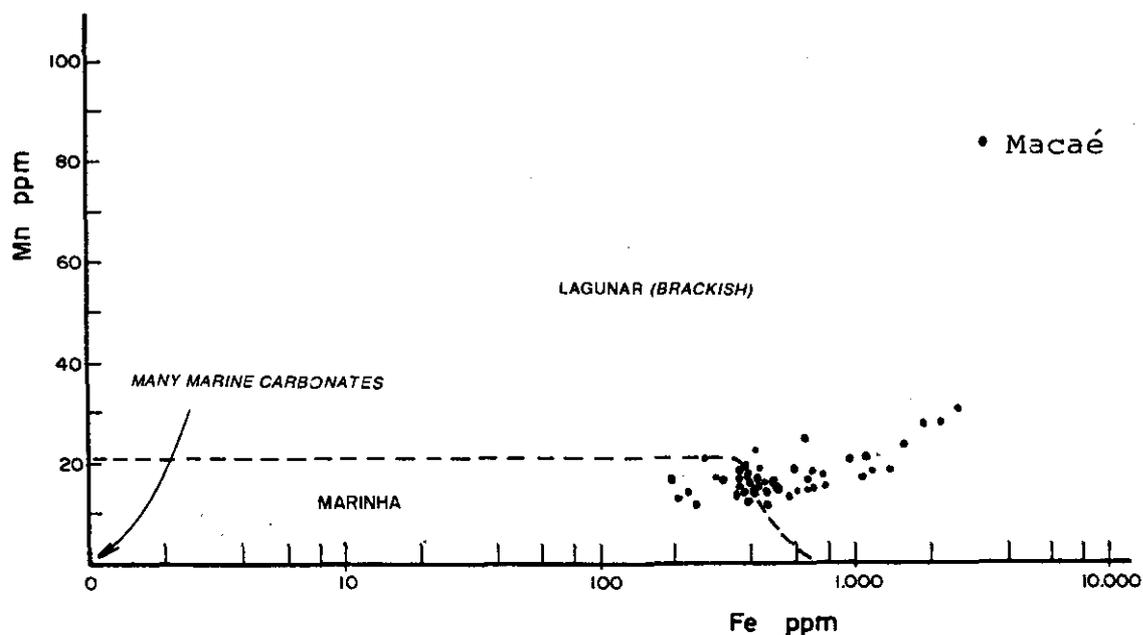


Fig. 11 - Diagrama de Fe versus Mn de sedimentos carbonáticos marinhos e lagunares (Friedman, 1969).
 Fig. 11 - Iron related to manganese in marine and lagoonal carbonate sediments (Friedman, 1969).

- Cobre e Zinco

Os minerais que precipitam em condições marinhas apresentam razões de Cu/Ca e Zn/Ca em equilíbrio. Assim, a interação da água diagenética pode causar enriquecimento e empobrecimento dos elementos.

No processo diagenético de transformação mineralógica, a calcita diagenética formada tende a ter uma composição em equilíbrio com a razão Me/Ca da solução diagenética. O Zn e o Cu apresentam coeficiente de distribuição maior do que a unidade (fig. 8 de Veizer, 1983).

Portanto, durante as transformações diagenéticas, a calcita diagenética precipitada tenderá a ter uma maior concentração de ambos os elementos.

As amostras estudadas apresentam valores de cobre e zinco baixos e homogêneos. Os valores de Cu variam de 2 a 6 ppm, com maior freqüência em 3 ppm; os valores de Zn variam de 4 a 8 ppm, mostrando maior concentração em torno de 5-6 ppm. Os dois elementos têm comportamento similar nas rochas estudadas, ou seja, as amostras com valores mais elevados de Zn apresentam os valores mais elevados de Cu.

Esses valores, baixos e homogêneos, podem indicar águas diagenéticas com baixos valores originais. Segundo Morrow e Mayers (1978), em modelos diagenéticos convencionais envolvendo simples redistribuição de elementos em uma série de eventos de dissolução-reprecipitação, a soma de Zn e Cu no volume da água dos poros percolantes, por meio dos calcários, torna-se constante depois dos primeiros eventos. Assim, o conteúdo destes elementos na calcita precipitada de tal solução pode ser constante e comparativamente baixo.

As transformações da fábrica carbonática original em calcita diagenética ocorre comumente sob baixa a intermediária razão água/rocha. Então, a calcita diagenética precipitada pode ter uma razão Zn/Ca e Cu/Ca comandada pela rocha, sendo o Zn e o Cu liberados pela dissolução dos minerais instáveis na diagênese inicial, incorporados na calcita formada subsequente.

Estudos experimentais de Kitano *et al.* (1976) demonstram que a sorção de ambos os elementos na superfície da calcita e da aragonita depende principalmente da salinidade e da maneira como se forma o mineral, ao invés de a natureza químico-cristalina. Schofield e Nelson (1978) sugerem que, em águas hipersalinas, o Zn e o Cu tenham suas atividades reduzidas.

Os baixos valores de Zn e Cu nas rochas do presente estudo podem sugerir fases mineralógicas originais e diagenéticas com baixa concentração destes elementos, característica de soluções com alta salinidade.

- Manganês e Ferro

O conteúdo de Mn e Fe está relacionado à mineralogia do sedimento original, às condições físico-químicas da água no ambiente de deposição e aos processos diagenéticos. Além disso, Burns e Baker (1987) correlacionam o conteúdo de Fe e Mn com a quantidade de material detrítico, pois os óxidos de Fe e Mn poderiam ser sorvidos como cobertura de grãos detríticos e/ou complexados pela matéria orgânica. A redução microbiana dos sedimentos permitiria que o Fe e Mn fossem incorporados ao mineral carbonático durante a diagênese. Então, segundo os mesmos autores, locais com baixa taxa de sedimentação siliciclástica é baixo conteúdo de mineral detrítico teriam baixo conteúdo de Fe e Mn.

A mineralogia original também parece ser um fator importante na análise do conteúdo do Mn e do Fe. Na estrutura da aragonita, o Mn e o Fe não substituem apreciavelmente o Ca, enquanto muito mais Mn e Fe podem substituir o Ca na estrutura da calcita. Segundo Veizer e Demovic (1974), a calcita marinha original tem cerca de 30 ppm de Mn, enquanto o conteúdo de Mn da calcita diagenética que preenche vazios está ao redor de 520 ppm.

O ambiente de deposição também é um importante fator no estudo da concentração destes elementos. Em geral, águas meteóricas são fracamente ácidas e, portanto, contêm mais Fe e Mn solúvel do que águas marinhas, que são fracamente alcalinas.

Friedman (1969) caracterizou sedimentos distintos de origem marinha, meteórica e lagunar, limitados pelo conteúdo de Fe, Mn e Ba (figs. de 9 a 11). As amostras marinhas

apresentam valores de Mn geralmente menores que 20 ppm, e valores de Fe geralmente menores que 1 000 ppm.

O estado de oxidação do ambiente de deposição também é um fator controlador. O Fe e o Mn são somente incorporados à estrutura cristalina dos carbonatos no estado reduzido. Por isso, as condições de redox do fluido na precipitação e na recristalização têm influência na maior ou menor concentração de ambos os elementos. Baixos valores de Fe e Mn podem ser esperados em águas marinhas rasas e oxidantes.

Segundo Veizer (1983), no processo diagenético, tanto o Fe como o Mn mostram um claro enriquecimento na fração carbonática, causada pelo maior enriquecimento destes nas águas diagenéticas meteóricas. Segundo o mesmo autor, o enriquecimento seria maior para um precursor aragonítico do que para um calcítico, porque o primeiro originalmente tem menos manganês e ferro. Entretanto, segundo Bencini e Turi (1974), o Mn pode ser um bom indicador paleoambiental, melhor que o Sr, pois não sofreria significativa troca durante a diagênese, especialmente durante as transformações mineralógicas.

As amostras estudadas caracterizam-se pelos baixos valores de Fe e Mn. Quando comparadas aos dados de Friedman (1969), mostram uma clara tendência a se localizarem no campo das amostras de origem marinha. Mineralogicamente, os valores apresentados são semelhantes aos encontrados para rochas carbonáticas predominantemente formadas de aragonita e calcita magnesiana.

Sabe-se que a diagênese em sistema aquoso "fechado", onde as transformações mineralógicas ocorrem sem fonte externa de Mn, Fe ou Ca, a calcita diagenética pode conter aproximadamente a mesma soma total de Mn e Fe que o carbonato precursor. Em um sistema com fonte externa, "aberto", a calcita pode ter alta razão Fe/Ca e Mn/Ca relativa à mineralogia original. O suprimento externo de elementos-traços pode ser de soluções que penetrem na rocha, ou pode ser *in situ*, da fase argilosa dentro ou adjacente aos grãos.

Analisando-se rochas com diferentes efeitos diagenéticos, pode-se concluir que os processos diagenéticos foram de pouca importância no conteúdo final de Mn e Fe, pois esses elementos não sofreram trocas no fluido diagenético (sistema fechado), conservando o conteúdo original. Os valores apresentados pelo ferro e manganês podem indicar baixo intemperismo continental, que caracteriza clima árido quando da deposição dos carbonatos da Formação Macaé Inferior. O conteúdo de ferro levemente superior aos sedimentos carbonáticos marinhos, apresentados por Friedman (1969), é interpretado como o somatório do efeito da diagênese e do ambiente deposicional de águas menos oxidantes.

- Sódio e Potássio

Freqüentemente, o conteúdo de álcalis dos calcários tem sido atribuído à presença de grãos não-carbonáticos, impurezas sólidas tais como argilo-minerais ou feldspatos, ou por contaminação de soluções salinas intersticiais.

Heier e Billings (1970b, *In* Rodgers *et al.* 1982) registram o conteúdo de K dos sedimentos e rochas carbonáticas como sendo quase exclusivamente presente na fração não-carbonática, embora Billings e Ragland (1968, *In*: Rodgers *et al.* (1982) registrem uma média de 150 ppm em 16 amostras de carbonatos de recifes "puros".

Normalmente, os sedimentos carbonáticos têm valores de K inferiores aos da água marinha (380 ppm). Isto também é observado nas rochas da Formação Macaé Inferior. Ainda observa-se uma correlação positiva entre os valores de K e Na.

Estudos realizados por Fritz e Katz (1972) e Land e Hoops (1973), sobre rochas carbonáticas, sugerem que o conteúdo de sódio na fração não-silicática pode refletir a salinidade de suas respectivas soluções originais e/ou diagenéticas. Segundo Veizer *et al.* (1977), a distribuição estratigráfica de sódio em 216 amostras de rochas carbonáticas paleozóicas de *Wales Island*, no ártico canadense, refletem a tendência de paleosalinidade estabelecida por critérios petrográficos e paleontológicos. Esses autores sugerem o valor de aproximadamente 230 ppm para o limite entre o ambiente marinho normal e o hipersalino para estas rochas.

A posição do sódio solúvel dentro de rochas carbonáticas não é clara. Três possibilidades têm sido sugeridas:

- substituição na estrutura de CaCO_3 a partir de gradientes de eletropotencial gerados por átomos ligados parcialmente às camadas superficiais de crescimento dos cristálitos, permitindo a entrada de Na nas camadas de CaCO_3 , de modo que subsequente co-variação ocorra entre a concentração de sódio do carbonato resultante e a salinidade da solução em que eles crescem;
- associação com alumino-silicatos, particularmente argilas. Entretanto, as amostras em estudo são formadas por rochas carbonáticas praticamente "puras", com muito baixo resíduo insolúvel;
- inclusões nos carbonatos. A presença de inclusões sólidas e líquidas, particularmente NaCl, pode ser uma promissora alternativa no presente caso. Os altos valores de sódio, combinados com ampla extensão dos dados (300 a 2 000 ppm), podem refletir a presença de inclusões sólidas de NaCl ou a destruição de delgadas inclusões fluidas.

Land e Hoops (1973) observam que ocorre uma diminuição de Na com o avanço da diagênese meteórica. Assumindo-se uma completa transformação mineralógica, e um parcial ou completo equilíbrio da calcita diagenética com a água diagenética, a perda de sódio é bastante pronunciada.

Pode-se concluir, portanto, que o K estaria predominantemente associado a impurezas sólidas e soluções salinas intersticiais. O elevado conteúdo de sódio deve ser provocado por um somatório de todos os processos acima mencionados, sendo o mais importante a presença de inclusões, baseando-se nos altos valores apresentados para o cloro (tabelas I e II). Uma importante observação é que, mesmo amostras onde o processo de cimentação é baixo, os valores de álcalis são elevados. Considerando-se

o baixo resíduo insolúvel e o alto valor de Cl das amostras com diferentes efeitos diagenéticos, pode-se sugerir que as soluções intersticiais apresentavam alta salinidade durante o processo de precipitação, mantendo ainda valores elevados na reprecipitação dos carbonatos.

- Estrôncio

A concentração de Sr na rocha depende do conteúdo original da mineralogia e da natureza e características da solução circundante. O Sr ocorre preferencialmente nas camadas de aragonita.

Isso sugere que diferentes composições mineralógicas, causadas por diferentes condições ambientais, podem ser muito importantes para explicar a concentração de Sr.

A razão Sr/Ca da solução tem um importante papel na determinação da concentração de Sr do mineral carbonático precipitado. O valor médio da razão Sr/Ca da água do mar é de $(0,86 + ou - 0,04) \times 10^{-2}$. Quando a salinidade da água marinha é três a quatro vezes maior do que a normal, gipso e anidrita são precipitados, aumentando a razão Sr/Ca, que alcança valores de $1,2 \times 10^{-2}$. Águas continentais superficiais têm concentração geralmente baixa, em média $0,32 \times 10^{-2}$. Rios com valores maiores ocorrem em zonas áridas. Águas subsuperficiais mostram ampla extensão em Sr, mas a grande maioria tem razão Sr/Ca $< 1 \times 10^{-2}$.

A concentração e distribuição de Sr nas rochas carbonáticas são de interesse devido à grande diferença entre o conteúdo de Sr dos sedimentos carbonáticos modernos e dos calcários análogos antigos. A mineralogia é o fator controlador primário dos sedimentos modernos. Aragonita esquelética ou não-esquelética contém de 8 000 a 10 000 ppm de Sr, com exceção de moluscos aragoníticos, que contém de 1 000 a 4 000 ppm. Geralmente, calcita magnésiana apresenta de 1 000 a 3 000 ppm de Sr e calcita de 1 000 a 2 000 ppm. Conseqüentemente, a maioria dos sedimentos de plataforma rasa, que são predominantemente aragoníticos, apresentam valores de Sr acima de 5 000 ppm. Calcários antigos contêm comumente valores de Sr muito inferiores aos de sedimentos análogos modernos. Contêm poucas centenas e, em alguns casos, até poucas dezenas de partes por milhão de Sr.

O baixo conteúdo de Sr de calcários antigos não pode ser devido à variação da razão Sr/Ca dos oceanos em que esses calcários foram precipitados, pois esta razão tem permanecido constante no Fanerozóico (Lowenstam, 1961). Então, o Sr é perdido durante os processos diagenéticos que atuaram nos calcários. Quando as fases meta-estáveis começam a ser substituídas por calcita diagenética, a concentração de Sr na rocha irá diminuir, sendo dependente da fração meta-estável substituída e da velocidade da reação de dissolução-reprecipitação *versus* a velocidade de movimento de fluidos dos poros através da rocha.

Os calcários antigos exibem um conteúdo de Sr desde valores tão baixos (como 50 ppm) até valores elevados (como 1 000 ppm). Essa variação é controlada pelos seguintes fatores: 1) diferença na mineralogia primária entre as fácies (Veizer e Demovic, 1974); 2) variação da porosidade controlada pela fácies (Cameron, 1968 *In*: Morrow e Mayers,

1978); 3) variação no conteúdo de argila (Bausch, 1968 *In* Morrow e Mayers, 1978). Muitos autores têm notado que os calcários antigos têm uma distribuição aproximadamente bimodal com relação ao conteúdo de Sr. Veizer e Demovic (1974) registraram que o conteúdo de Sr em calcários mesozóicos da Tchecoslováquia tendem a ocorrer em dois grupos: um grupo com baixo Sr, com valores em torno de 100 a 250 ppm e um grupo com alto Sr, com valores em torno de 600 a 700 ppm. Observaram, também, que bancos algais de cores cinza a bege-claro, recifes e calcários biogênicos litorâneos, formam o grupo com baixo Sr, enquanto que, calcários oceânicos profundos, escuros, e calcários lagunares formam o grupo com alto Sr. Essa bimodalidade reflete diferenças mineralógicas originais e efeitos da diagênese. O grupo com alto Sr é formado por sedimentos nos quais predomina a aragonita que, apesar de na diagênese perder muito Sr, mantém os valores elevados, devido aos altos valores iniciais (900 ppm). Também pertencem a este grupo os sedimentos ricos em calcita, pois o efeito diagenético é menos intenso, ocorrendo pouca perda de Sr original (700 a 1 000 ppm). O grupo com baixo conteúdo de Sr é formado por sedimentos onde calcita magnesiana é o mais importante constituinte, sendo, na diagênese, bastante empobrecida (1 000 a 2 000 ppm).

Porosidade e acidez da água subterrânea também parecem ter influência no conteúdo de Sr dos calcários. Carbonatos de margem de plataforma (*grainstones*) podem favorecer uma maior lixiviação de Sr quando comparados aos lamitos. Águas subterrâneas ácidas parecem favorecer uma maior lixiviação de Sr (Morrow e Mayers, 1978). A acidez da água é controlada pela pCO₂, que Wigley (1973) sugere ser gerada pela decomposição bacteriana da matéria orgânica. Então, fácies ricas em matéria orgânica não-carbonática podem desenvolver águas ácidas, que podem acelerar o empobrecimento de Sr.

Um outro fator a ser considerado na concentração de Sr dos carbonatos é o conteúdo de resíduo insolúvel. Entretanto, segundo Veizer *et al.* (1971), o resíduo insolúvel tem pouca influência na concentração de Sr. Segundo esses autores, uma rocha com 4% de resíduo insolúvel, mesmo com uma concentração de 500 ppm, não influenciaria a rocha total mais do que 20 ppm. Nas rochas em estudo, o conteúdo de resíduo insolúvel está por volta de 1%, podendo considerar-se desprezível a sua influência no conteúdo de Sr.

As amostras carbonáticas da Formação Macaé mostram valores entre 200 a 400 ppm de Sr na área de Pampo, enquanto as amostras do Campo de Enchova mostram valores em geral mais baixos do que 200 ppm (tabelas I e II). Essas últimas amostras apresentam a porosidade obliterada por cimento de calcita espática, que deve ter se originado por uma maior permanência no ambiente freático meteórico. Esses valores mais baixos em Sr também parecem refletir atuação mais efetiva do ambiente diagenético meteórico.

A atuação dos processos diagenéticos em condições de razão intermediária água/rocha produz uma rocha com conteúdo de Sr onde a mineralogia original tem influência. As rochas estudadas provavelmente constituíam-se de uma mistura de aragonita e calcita magnesiana. As varia-

ções no conteúdo de Sr nas amostras do Campo de Pampo podem ser provocadas por variação na mineralogia original e/ou pela atuação do processo diagenético. Observa-se (tabela I) que, em profundidades maiores do que 2 000 m, os valores de Sr são menores do que 300 ppm, enquanto que, em profundidades menores, os valores de Sr estão entre 300 e 400 ppm. O efeito mais significativo da diagênese seria uma possível explicação para esta diferença de valores. Outra possibilidade seria uma variação causada pelo aumento da salinidade com a profundidade. Segundo Jacobson e Usdowski (1976 *In* Veizer, 1977), o coeficiente de distribuição de Sr nas calcitas diminui com o aumento da concentração de cátions, assim como com a lenta velocidade de precipitação. Portanto, uma calcita lentamente precipitada em fluidos tipo salmouras pode resultar em baixo Sr no cimento, oóides e na fábrica recristalizada.

O processo de dolomitização, observado em amostras do Campo de Pampo, parece se desenvolver em um sistema fechado com respeito ao Sr, pois não provoca modificações no conteúdo de Sr relativo aos calcários equivalentes.

- Magnésio

A concentração de MgO varia de 0,36% a 4,23%, refletindo processo de alteração diagenética, e a mineralogia original tem uma atuação secundária. Onde ocorre dolomitização, existe uma forte correlação entre o volume de dolomita e a concentração de MgO.

O conteúdo de Mg, juntamente com o de Sr, nas conchas de invertebrados recentes, tem sido correlacionado com a temperatura e a salinidade de seus ambientes deposicionais. Os seguintes fatores controlam o conteúdo de Mg nos invertebrados marinhos e dulcícolas:

- química da água;
- mineralogia esquelética;
- fisiologia do organismo; e
- fatores físico-químicos ambientais.

Análises de sedimentos carbonáticos têm demonstrado que o conteúdo de MgO depende muito da mineralogia carbonática dominante. A concentração de Mg em oólitos das Bahamas é de 650 ppm, enquanto os do Golfo Pérsico têm, em média, 1 330 ppm de Mg. *Grapestones* mostram valores entre 3 000 a 5 000 ppm de Mg, e algas aragoníticas valores entre 400 e 1 000 ppm. Análises de calcitas marinhas (magnesianas) apresentam valores de Mg entre 2,5 a 7,5% (Al-Aasm e Veizer, 1982).

No processo diagenético, a fase mineralógica precipitada pode sofrer um empobrecimento ou enriquecimento de Mg, dependendo do precursor. Quando este for calcita magnesiana, ocorre um empobrecimento de Mg na calcita diagenética; quando for aragonita, pode ocorrer um enriquecimento de Mg, dependendo da composição da água diagenética.

Os valores de MgO das amostras da Formação Macaé podem ser relacionados aos encontrados em rochas formadas por aragonita e calcita magnesiana, que apresentam um equilíbrio pós-deposicional com as águas diagenéticas meteóricas.

TABELA I / TABLE I
ANÁLISES QUÍMICAS - ROCHA TOTAL - CAMPO DE PAMPO
WHOLE-ROCK CHEMICAL ANALYSES - PAMPO FIELD

Prof. (m)	Amostra	Mn(ppm)	MgO(%)	Fe(%)	Na(ppm)	K(ppm)	Sr(ppm)	Ba(ppm)	Zn(ppm)	Cu(ppm)	Cl(ppm)
1926,55	12A	24	0,58	0,08	----	----	----	----	----	----	----
1928,65	61A	17	0,43	----	461	69	280	L20	6	3	----
1931,25	11A	19	0,55	0,06	----	----	----	----	----	----	----
1933,85	54A	15	----	----	540	57	240	L20	6	2	----
1935,30	34A	21	0,56	0,04	----	----	----	----	----	----	----
1938,30	2A	19	0,56	0,26	1247	114	340	120	7	4	----
1940,50	4A	23	0,98	0,28	1468	120	330	130	7	4	----
1942,15	13A	19	0,60	0,18	800	82	320	L20	6	----	700
1945,10	8A	18	0,65	0,13	----	----	----	----	----	----	----
1948,70	16A	17	0,58	0,08	----	----	----	----	----	----	----
1949,65	1A	21	0,93	0,21	800	180	----	----	6	----	500
1954,05	10A	17	0,63	0,09	838	57	----	----	7	3	----
1958,10	49A	16	0,58	0,05	----	----	----	----	----	----	----
1964,60	3A	14	0,65	0,05	----	----	----	----	----	----	----
1967,55	31A	14	0,55	0,07	550	41	260	L20	5	2	----
1972,90	59A	17	----	----	1174	118	330	L20	6	3	----
1975,00	14A	22	0,58	0,06	----	----	----	----	----	----	----
1980,40	33A	15	0,51	0,08	520	37	280	L20	5	2	----
1980,55	19A	19	0,55	0,04	----	----	----	----	----	----	----
1981,00	37A	14	0,55	0,05	660	41	310	L20	5	3	----
1982,45	46A	25	0,60	0,33	1519	86	340	91	7	3	1100
1983,50	9A	25	0,58	0,36	1400	80	----	----	8	----	3100
1984,80	20A	29	0,79	0,36	----	----	----	----	----	----	----
1989,15	21A	24	0,42	0,27	1755	82	400	130	8	6	----
1995,95	6A	18	0,63	0,08	----	----	----	----	----	----	----
1997,55	48A	16	0,66	0,09	798	61	420	L20	6	3	----
2007,55	32A	14	0,46	0,05	484	33	290	L20	5	2	----
2009,15	44A	19	0,50	0,07	----	----	----	----	----	----	----
2013,20	57A	21	----	----	1059	82	280	L20	6	3	----
2014,35	45A	17	0,53	0,06	----	----	----	----	----	----	----
2024,40	15A	15	0,41	0,06	510	49	230	L20	5	3	----
2025,80	43A	21	0,70	0,10	----	----	----	----	----	----	----
2027,10	27A	16	0,51	0,08	940	49	290	L20	5	3	----
2032,55	53A	17	----	----	830	82	280	L20	6	3	----
2036,95	47A	15	0,41	0,05	610	37	270	L20	5	4	----
2040,70	50A	20	0,43	0,05	----	----	----	----	----	----	----
2046,25	38A	17	0,43	0,04	586	69	220	L20	6	3	----
2048,15	52A	17	----	----	482	33	250	L20	5	3	----
2058,80	51A	16	----	----	502	45	210	L20	5	3	----
2060,80	42A	14	0,36	0,03	352	41	210	L20	5	2	----
2071,45	58A	19	0,94	0,14	1541	53	250	26	8	5	1600
2076,60	41A	12	0,37	0,04	408	41	200	L20	6	3	----
2084,40	5A	13	0,35	0,06	500	37	220	L20	5	3	----
2091,40	35A	15	0,41	0,05	----	----	----	----	----	----	----
2101,20	30A	18	4,23	0,08	980	82	300	L20	5	2	----
2112,70	26A	22	1,13	0,14	900	100	220	L20	6	----	1250
2115,65	7A	21	1,50	0,10	800	100	260	L20	6	----	----
2121,15	23A	13	0,39	0,05	1302	61	220	L20	4	2	----
2125,05	28A	18	0,82	0,07	2000	120	230	24	6	----	2850

Obs.: tracejados = não foram analisados para o elemento; L = abaixo do limite.

TABELA II / TABLE II
ANÁLISES QUÍMICAS - ROCHA TOTAL - CAMPO DE ENCHOVA
WHOLE-ROCK CHEMICAL ANALYSES - ENCHOVA FIELD

Prof. (m)	Amostra	Mn(ppm)	MgO(%)	Fe(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	Sr(ppm)	Ba(ppm)	Zn(ppm)	Cl(ppm)
2428,35	F-EN	21	0,80	0,08	0,10	0,25	210	24	05	250
2428,50	EN-01	20	0,53	0,08	0,12	0,15	230	29	10	550
2430,10	G-EN	19	0,84	0,04	0,07	0,04	160	L20	04	50
2476,45	EN-07	21	0,08	0,03	0,13	0,05	140	L20	17	900
2486,35	EN-08	21	0,70	0,13	0,18	0,05	190	25	11	1100
2499,70	M-EN	21	0,13	0,04	0,10	0,04	130	L20	06	300

Obs.: L = abaixo do limite.

TABELA III / TABLE III
EFEITO RELATIVO DOS COMPLEXANTES
(TLIG, 1985)
RELATIVE EFFECT OF COMPLEXING AGENTS
(TLIG, 1985)

	Log das Constantes de Estabilidade						
	La	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
LnF ⁺²	3,60	3,99	4,02	4,09	4,32	4,48	4,51
LnCl ⁺²	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,70	0,75
LnCl ⁺²	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29
LnSO ⁺⁴	3,64	3,64	3,67	3,59	3,64	3,58	3,52
Ln(SO ₄) ⁺²	5,29	5,10	5,20	5,41	5,15	5,20	5,30
LnCO ⁺³	6,16	6,72	6,86	6,83	6,93	7,60	7,57
Ln(CO ₃) ⁺⁵	13,05	13,95	14,00	14,15	14,85	15,69	15,64
Ln(OM) ⁺	15,00	16,00	16,30	16,50	17,38	19,39	19,65

A calcita magnesiânica libera o Mg para a solução durante as transformações mineralógicas. Segundo Schofield e Nelson (1978), os íons Mg⁺² perdidos pela calcita magnesiânica podem ter importante contribuição para a dolomitização.

7.2 - Comportamento dos Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras (ETR), ou lantanídeos, são um grupo de 15 elementos (Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio), com números atômicos variando de 57(La) a 71(Lu). As terras raras com números atômicos menores do que o Európio(Eu) são

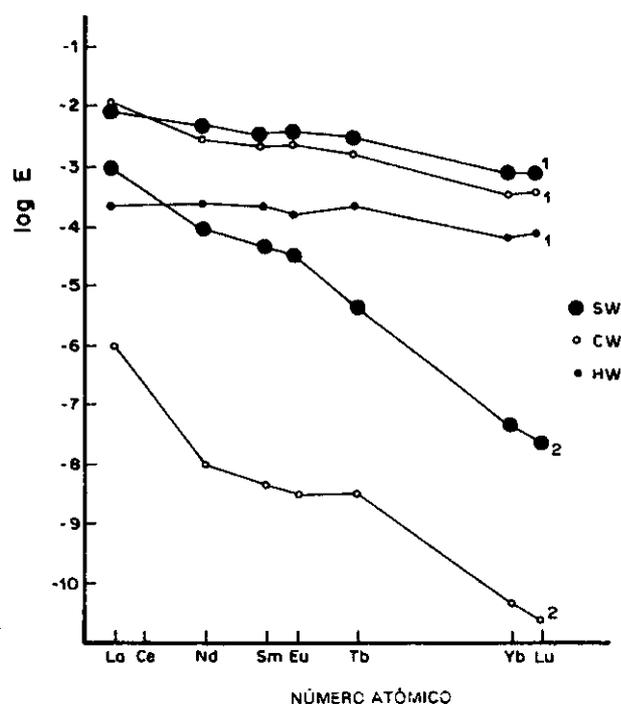


Fig. 12 - Log E versus número atômico, tomando-se como exemplo três soluções-modelos. SW: marinha, CW: meteórica, HW: hidrotermal; (1) sem matéria orgânica, (2) com matéria orgânica.
 Fig. 12 - Log E related to atomic number, taking as example three model solutions: (SW) marine; (CW) meteoric; (HW) hydrothermal. (1) with no organic matter; (2) with organic matter.

denominadas de terras raras leves(TRL), enquanto que as de número atômico maior são as terras raras pesadas(TRP). Os ETR são trivalentes, na maioria das condições geológicas, com exceção principalmente do Európio e Cério, que podem ocorrer como +2 e +4, respectivamente.

Na geoquímica dos ETR, três premissas são admitidas: 1) a substituição é diadócica; 2) o mineral precipitado está em equilíbrio saturado relativo à composição da solução; 3) os ETR são complexados na solução por íons ligantes R (F, Cl, SO₄, CO₃, M.O.) em excesso.

TABELA IV / TABLE IV
ANÁLISES QUÍMICAS - ROCHA TOTAL - AMOSTRAS DO CAMPO PAMPO -
FASE SOLÚVEL - ELEMENTOS TERRAS RARAS
WHOLE-ROCK CHEMICAL ANALYSES, PAMPO FIELD SAMPLES, SOLUBLE PHASE, RARE-EARTH ELEMENTS

Prof. (m)	Amostra	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu	Soma	Fácies
1928,65	61A	1700	4200	3200	0,860	0,130	0,700	0,130	0,037	10957	CAR onc.gross. mal selec.
1933,85	54B	1800	4000	3000	0,720	0,120	0,560	0,150	0,033	10403	CAR onc.gross. mal selec.
1938,30	2B	2800	5300	3400	1000	0,140	0,700	0,160	0,037	13537	CAR onc./oolit.
1940,50	4B	1570	1760	1840	0,210	0,053	0,200	0,032	0,003	5668	CAR fino microonc.
1954,05	10B	1080	1380	1590	0,270	0,063	0,230	0,024	0,004	4641	CAR fino c / rudáceos
1967,55	31B	2100	5200	4050	0,860	0,150	0,780	0,170	0,035	13345	CAR fino c / rudáceos
1972,90	59A	1300	5150	3600	1010	0,140	0,600	0,190	0,034	12024	CAR fino microonc.
1980,40	33B	1920	4100	2900	0,760	0,120	0,500	0,130	0,028	10458	CAR onc./oolit.
1981,00	37B	1850	3260	2100	0,500	0,082	0,450	0,130	0,020	8392	CAR onc./oolit.
1982,45	46B	2170	4800	3420	0,800	0,110	0,570	0,130	0,035	12035	CAR onc.
1989,15	21B	1490	1760	1590	0,260	0,060	0,210	0,034	0,007	5411	CAR onc./oolit.
1997,55	48B	1300	3310	2810	0,700	0,110	0,500	0,150	0,030	8910	CAR onc./oolit.
2007,55	32B	1220	2700	1900	0,430	0,075	0,330	0,050	0,022	6727	CAR fino c / rudáceos
2013,20	57B	1906	3856	2829	0,660	0,105	0,430	0,130	0,024	9940	CAR fino c / rudáceos
2024,40	15B	1240	1900	2090	0,370	0,059	0,230	0,031	0,011	5931	CAR onc. gross. mal selec.
2027,10	27B	1720	3700	2700	0,710	0,110	0,560	0,140	0,032	9672	CAR onc.
2032,55	53B	1930	4250	2800	0,750	0,120	0,560	0,180	0,030	10620	CAR onc. gross. mal selec.
2036,95	47B	1270	3000	2000	0,610	0,088	0,400	0,120	0,023	7511	CAR onc.
2046,25	38B	1900	3950	2400	0,620	0,100	0,500	0,140	0,025	9635	CAR onc.
2048,15	52B	1500	2720	2000	0,480	0,080	0,420	0,130	0,022	7352	CAR onc.
2061,80	62A	1270	2900	2100	0,540	0,094	0,410	0,130	0,025	7469	CAR onc.
2071,45	58A	1100	3000	2500	0,680	0,094	0,510	0,040	0,050	7974	CAR onc.
2076,60	41B	1120	2800	1900	0,550	0,081	0,400	0,130	0,023	7004	CAR fino microonc.
2084,40	5B	1050	1560	2120	0,530	0,085	0,320	0,040	0,011	5716	CAR onc.
2101,20	30B	1920	3200	2000	0,380	0,069	0,330	0,049	0,020	7959	CAR onc. gross. mal selec.
2102,85	60A	1270	3000	2550	0,680	0,100	0,530	0,130	0,027	8287	CAR onc. gross. mal selec.
2104,90	40B	1900	4000	2800	0,710	0,110	0,520	0,120	0,030	10190	CAR onc. gross. mal selec.
2121,15	23B	1270	2800	1950	0,530	0,086	0,480	0,130	0,023	7269	CAR fino c / rudáceos

O efeito relativo dos agentes complexantes sobre a incorporação de ETR no mineral depende do fator "E", que é definido por:

$$E = 1/1 + \sum_{i=1}^{i=n} \beta_i (Ri^{x-})^{n_i}$$

onde:

β_i e (Ri^{x-}) são, respectivamente, a constante de estabilidade do complexante e a atividade do ligante no líquido. Assim, o aumento da relativa e total molalidade do ligante correspondente diminui "E" e, conseqüentemente, o ETR é mantido em solução.

Os ligantes inorgânicos e orgânicos são os principais fatores que governam a incorporação no mineral. Na figura

12 resume-se o fator "E" para cada tipo de fluido. Observa-se que o valor do fator "E" diminui do La ao Lu, mostrando uma tendência dos ETRP de formarem complexantes.

O uso de ETR para reconstrução de ambientes de sedimentação tem sido discutido por vários autores, sendo o ambiente marinho o mais estudado. As águas oceânicas modernas geralmente exibem forte deficiência em Ce, e são enriquecidas em ETRP, em relação aos ETRL.

O comportamento do Ce pode ser explicado pelo estado tetravalente que possui, sendo por isso removido da solução por partículas sólidas, tais como oxi-hidróxido de Fe e Mn. O conteúdo mais elevado de ETRP nas águas oceânicas atuais é explicado por uma lixiviação preferencial destas, de regiões continentais ricas em matéria orgânica, que agiria como complexante de ETRP preferencialmente às ETRL (fig. 12; tabela III).

7.2.1 – Terras Raras nos Carbonatos da Formação Macaé Inferior

Foi analisado o conteúdo e a distribuição dos ETR na fração solúvel e insolúvel em HCl das rochas carbonáticas da Formação Macaé Inferior. Dados de ETR normalizados com relação aos folhelhos (NASC) foram utilizados, e os valores correspondentes registrados *versus* o número atômico. A distribuição dos ETR para fase solúvel pode ser observado na figura 13. Na tabela IV, mostra-se o conteúdo dos ETR na fase solúvel, caracterizando-os petrograficamente e relacionando os efeitos diagenéticos atuantes.

Buscou-se uma análise dos efeitos diagenéticos e da utilização dos ETR para caracterização ambiental. Baseou-se no fato de o carbonato ser um produto biológico e químico muito comum em vários ambientes, que possui uma distribuição de ETR que reflete as condições ambientais de sua formação.

Na análise das diferentes fácies que marcam diferentes níveis de energia deposicional dos sedimentos carbonáticos, pode-se verificar que não existe uma dependência entre o comportamento dos ETR e as fácies deposicionais.

Amostras submetidas a diferentes efeitos diagenéticos não mostram significativa variação no conteúdo e distribuição dos ETR da rocha total. Nem mesmo a dolomitização, bem pronunciada na amostra 30B, altera o comportamento geral dos ETR. Segundo Tlig (1985), o conteúdo total dos dolomitos são mais baixos do que os do calcário original, mas não ocorre mudança na forma de distribuição e no comportamento dos ETR.

A distribuição dos ETR nas rochas em estudo apresenta como característica geral uma não-deficiência (ou leve deficiência) em Ce, quando comparados aos seus vizinhos (La e Nd), e uma distribuição homogênea dos ETR. As pequenas diferenças que ocorrem podem ter sido provocadas nos processos iniciais de diagênese, com a interação das soluções intersticiais e do carbonato, podendo ser fonte de ETR tanto a fase carbonática como a não-carbonática. Segundo Elderfield e Sholkovitz (1987), os ETR apresentam certa mobilidade nos processos iniciais da diagênese.

O comportamento do Ce tem sido discutido e usado como indicador de *redox* de paleo-oceanos. Em águas oceânicas, com condições mais estagnantes, larga fração de Ce irá se comportar como outros lantanídeos trivalentes. Com a água oceânica, com condições oxidantes, uma pequena fração de Ce irá ser trivalente e a maior parte tetravalente, o que resulta na deficiência de Ce no oceano e, em consequência, nos carbonatos.

Baseando-se nisso, quando se analisa o comportamento do Ce nas amostras estudadas, pode-se concluir que as condições de *redox* do mar Macaé não eram as mesmas que as atuais, caracterizando águas mais restritas, com pouca circulação da água oceânica. Esta dedução é reforçada pelo trabalho de Wang *et al.* (1988) que, a partir da análise de anomalias de Ce sugere que, somente a partir de 58 M.a., as águas oceânicas sobre *Walvis Ridge* alcançaram condições de *redox* similares às do oceano atual.

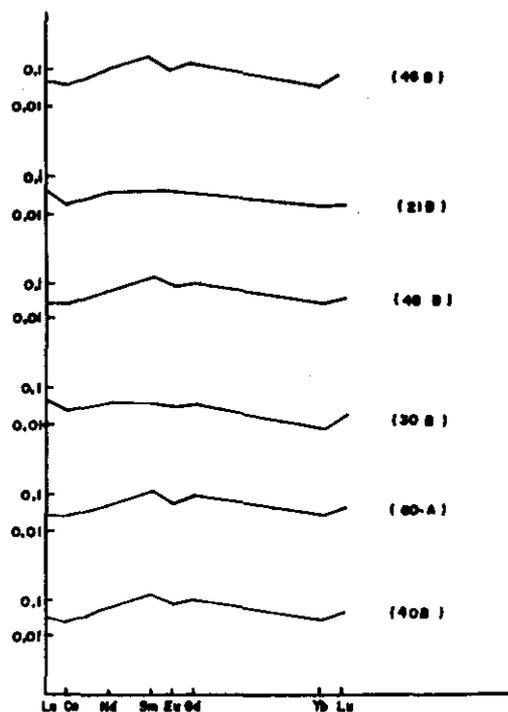


Fig. 13 - Distribuição dos ETR - Fase solúvel. Amostras: (46B) PM-5-CAR onc., p.1 982,45 m; (21B) PM-5-CAR onc./ool., p.1989,15 m; (48B) PM-5 CAR onc./ool., p.1 997,55 m; (30B) PM-5-CAR onc. gros./mal selecionado e dolomitizado, p.2 101,20 m; (60A) P-M5-CAR onc. gros./mal selecionado p.2 102,85 m; (40B) P-M5-CAR onc. grosseiro e mal selecionado, p. 2 104,90 m.

Fig. 13 - Distribution of rare-earth elements, soluble phase. Samples: (46B) Well PM-5-CAR, oncolitic, depth 1 982.45 m; (21B) Well PM-5-CAR, oncolitic/oolitic, depth 1 989.15 m; (48B) Well PM-5-CAR, oncolitic/oolitic, depth 1 997.55 m; (30B) Well PM-5-CAR, poorly sorted, coarse oncolitic and dolomitized, depth 2 101.20 m; (60A) Well PM-5-CAR, poorly sorted, coarse oncolitic, depth 2 102.85 m; (40B) Well PM-5-CAR, poorly sorted, coarse oncolitic, depth 2104.90 m.

Outra característica dos carbonatos marinhos atuais é o enriquecimento dos TRP em relação aos TRL, provocado pela lixiviação preferencial dos TRP por íons complexantes, principalmente matéria orgânica. Nos carbonatos da Formação Macaé Inferior, os TRP não apresentam enriquecimento em relação aos TRL. Isto é provocado, possivelmente, pela contribuição ao ambiente marinho de águas continentais com baixo conteúdo de complexantes, principalmente matéria orgânica, não apresentando por isso diferenças na contribuição de ETR para as águas marinhas, como é bem caracterizado na figura 12. Essa observação permite sugerir a presença de clima árido, no tempo de deposição das rochas da Formação Macaé Inferior. Esta interpretação corrobora com Lima (1985 *In*: Dias-Brito, 1987), que sugere clima quente e árido vigente na época.

7.3 – Isótopos de Oxigênio e Carbono

A incorporação dos isótopos de oxigênio e carbono nos minerais carbonáticos é governada pelo fator de fracionamento (α):

$$R_s = (\alpha) s-w \cdot R_w$$

onde:

R é a razão da relativa abundância dos isótopos de oxigênio e carbono, o subscrito s representa a fase carbonática sólida e w a fase aquosa. Os valores de (α) variam em três casas decimais (= 1 000x). Conseqüentemente, a diferença na razão isotópica (α) $s-w$ é melhor expressa por 1000 (‰).

$$(\alpha) s-w = ((\alpha) s-w - 1) \times 10^3$$

Considerações técnicas, contudo, mostram vantagem em comparar o R do componente químico estudado com um padrão onde o R é conhecido, expressando-se as diferenças medidas como (δ):

$$(\delta) s = [(R_s/R_{padr\tilde{a}o}) - 1] \times 10$$

Similarmente, (δ) w representa a diferença isotópica (em ‰) entre a água e o padrão.

Os fatores que controlam a composição isotópica de oxigênio e carbono nos carbonatos podem ser agrupados sob as seguintes categorias:

- composição isotópica da água;
- fracionamento isotópico dos organismos formadores dos carbonatos e seus volumes no sedimento carbonático;
- trocas isotópicas na diagênese e seletiva dissolução e precipitação de carbonatos nos sedimentos e rochas consolidadas.

7.3.1 – Isótopos Estáveis das Rochas da Formação Macaé Inferior

A composição isotópica da água envolvida na precipitação é o principal fator controlador. Deste modo, $CaCO_3$ precipitado de águas marinhas e continentais mostram diferenças isotópicas.

Segundo Keith e Weber (1964), a composição δC^{13} , que separa amostras marinhas das de água doce, é por volta de -2‰ (fig. 14), pois 85% das amostras marinhas analisadas mostraram valores de δC^{13} maiores do que este, enquanto 84% das amostras de água doce apresentaram valores menores.

A análise isotópica das rochas em estudo pode ser observada na tabela V. As rochas da Formação Macaé analisadas apresentam valores positivos para δC^{13} , variando de 3,4 partes por 1 000 a 4,8 partes por 1 000 (no Campo de Pampo) e de 2,7 partes por 1 000 a 3,4 partes por 1 000 (no Campo de Enchova). Locando-se estes valores no gráfico de Keith e Weber (1964, fig. 14), verifica-se que as amostras se posicionam no campo caracterizado como de composição isotópica dos sedimentos marinhos.

TABELA V / TABLE V
ANÁLISES QUÍMICAS -
ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO
CHEMICAL ANALYSES OF
CARBON AND OXYGEN ISOTOPES

Isótopos Estáveis de Carbono e Oxigênio					
Prof. (m)	Amostras	δO^{18}	δC^{13}		Fácies
1942,15	13B	-1,64	3,75	CAR	Onc./ool.
1949,85	1B	-1,74	4,31	CAR	Microonc.
1983,50	9B	-1,82	4,37	CAR	Ool.
2040,70	50B	-2,49	4,79	CAR	Onc. gross./mal sel.
2078,55	18B	-2,39	3,80	CAR	Onc./ool.
2088,70	25B	-2,43	3,49	CAR	Onc. gross./mal sel.
2112,70	26B	-2,58	3,69	CAR	Microonc.
2115,65	7B	-2,58	4,16	CAR	Microonc.
2123,20	22B	-2,56	3,46	CAR	Microonc. c./onc. disp.
2125,05	28B	-2,54	3,74	CAR	Microonc. c./onc. disp.
2428,35	F-EN	-4,22	3,33	CAR	Onc.
2428,50	FN-01	-3,86	3,38	CAR	Onc./Microonc.
2430,10	G-EN	-4,83	2,95	CAR	Ool./onc.
2476,45	EN-07	-4,66	2,70	CAR	Ool.
2488,35	EN-06	-4,13	3,27	CAR	Onc.
2499,70	M-EN	-4,16	2,86	CAR	Onc./Microonc.

Obs: As primeiras dez amostras pertencem ao Campo de Pampo, e as seis últimas ao Campo de Enchova.

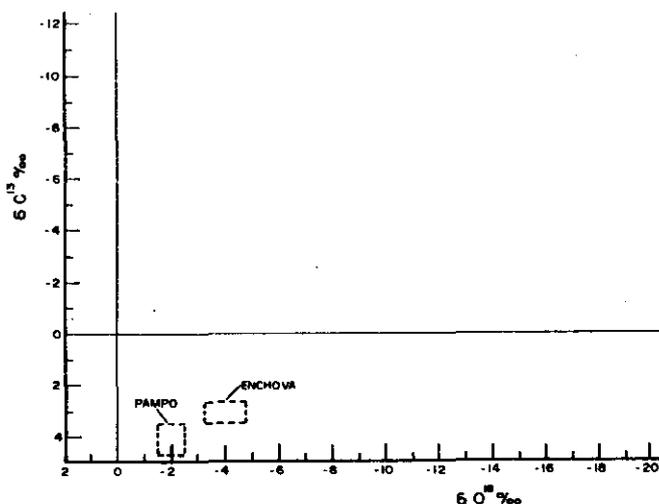


Fig. 14 - Composição isotópica de carbono e oxigênio de carbonatos e fósseis marinhos e meteoríticos (Keith e Weber, 1964).

Fig. 14 - Carbon and oxygen isotopic composition for marine and meteoric carbonates and fossils (Keith and Weber, 1964).

A diferença no conteúdo de δC^{13} entre os carbonatos marinhos e os de água doce é atribuída à contribuição de δC^{13} deficiente de plantas terrestres e húmus, que é adicionado ao sistema dulcícola, mas que tem relativamente menor influência no ambiente marinho.

Outra maneira utilizada para discriminar calcários marinhos e de água doce, principalmente para amostras do Jurássico ao Recente, é dada pela equação de Keith e Weber (1964):

$$Z = a (\delta^{13}\text{C} + 50) + b (\delta^{18}\text{O} + 50)$$

onde:

$$a = 2,048$$

$$b = 0,498$$

Calcários com Z acima de 120 são classificados pelos autores como marinhos, e aqueles com Z abaixo como de água doce. Os com Z aproximadamente 120 são indeterminados. Utilizando-se esta metodologia para a verificação do tipo de ambiente de deposição dos calcários da Formação Macaé, chegou-se a valores acima de 120. Portanto, também por essa metodologia, conclui-se que o ambiente de deposição dos carbonatos da Formação Macaé é marinho.

Além da discriminação entre ambiente marinho e dulcícola, a composição isotópica de oxigênio e carbono pode ser usada, segundo Rao e Green (1983), para diferenciar carbonatos de águas marinhas quentes e frias. Essa diferença isotópica pode ser expressa pelos seguintes padrões:

- os valores de δO^{18} dos carbonatos de águas rasas e quentes são enriquecidos ao redor de +1,7‰, relativos à calcita, devido ao conteúdo mineralógico. Apresentam valores isotópicos próximos ao conteúdo da aragonita e calcita magnesiana, enquanto que os sedimentos de águas frias apresentam valores próximos à calcita, porque são predominantemente formados por ela.
- um certo enriquecimento de δO^{18} é dado pela evaporação da água oceânica em ambientes deposicionais quentes, com salinidade comumente acima do normal. Existe um leve empobrecimento de δO^{18} devido à ascensão de águas profundas com baixa salinidade em ambientes de plataforma com águas frias;
- carbonatos de plataforma fria têm apreciável contribuição de carbono orgânico de águas profundas ascendentes.

Na figura 15, estão locados sedimentos marinhos de vários estudos, sendo estabelecido o campo dos carbonatos de águas rasas-quentes. Plotando-se os dados isotópicos dos carbonatos da Formação Macaé Inferior, observa-se que os valores de δC^{13} concentram-se dentro deste campo. O δO^{18} apresenta, em algumas amostras do Campo de Pampo, um leve deslocamento e, no Campo de Enchova, as amostras são mais negativas. Esse fenômeno possivelmente é provocado pela atuação dos eventos diagenéticos em águas meteóricas, que tendem a ser mais negativas, ou pela formação de cimento em águas profundas mais aquecidas. Franz (1987) sugere, por estudos petrográficos, um tempo de exposição maior no ambiente meteórico das amostras do Campo de Enchova. Apesar disto, pode-se concluir que os carbonatos estudados se formaram em águas rasas e quentes, com base nos dados isotópicos, conforme já mencionados por Spadini *et al.* (1988). Dados paleontológicos de Dias-Brito (1982) e de elementos-traços corroboram com essa interpretação.

Na diagênese, a associação carbonática marinha original de aragonita, calcita magnesiana e calcita, é convertida em calcita diagenética estável, por meio de um processo de dissolução e reprecipitação durante o qual a

fase dissolvida se mistura com a água dos poros, provocando uma reorganização isotópica. Similarmente, a abundância de carbono nos carbonatos é controlada por condições termodinâmicas e pelo fator de fracionamento entre diferentes espécies aquosas, e a fase sólida carbonática. Contudo, a abundância absoluta dentro de um dado sistema diagenético depende do suprimento de carbono. Se somente recristalização interna ocorre (sem adição de carbono novo), então o δC^{13} primário é o fator controlador, tendo pouca troca do δC^{13} sido observada. Entretanto, se carbono externo for adicionado ao sistema pode provocar grande variação na razão $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$.

A análise dos valores de δO^{18} e δC^{13} dos carbonatos da Formação Macaé Inferior (principalmente nas amostras de Pampo) mostra valores muito próximos aos de constituintes e sedimentos marinhos. Além disso, segundo Mouldovanki e Lohmann (1984), valores próximos de -2,00‰ de δO^{18} e +4,00‰ de δC^{13} podem representar a composição original de carbonatos marinhos do Cretáceo Inferior. Isso parece indicar que poucas trocas ocorreram no conteúdo isotópico através da história diagenética. O subsequente reequilíbrio da fábrica inicial ocorreu em um sistema relativamente "fechado" isotopicamente, com pouca ou nenhuma adição de carbono e oxigênio. No campo de Enchova, o processo de cimentação na forma de mosaico é bastante efetivo, podendo ser a causa dos valores mais baixos de δC^{13} relativamente às amostras do Campo de Pampo. Isto é reforçado pelos valores relativamente mais negativos de δO^{18} e menor conteúdo de Sr na rocha total. O efeito da diagênese nos valores de δO^{18} pode ser observado na figura 16. O aumento da diagênese provoca um empobrecimento em δO^{18} . Pode-se inferir, a partir dessa observação, que a fonte do cimento que ocorre nos carbonatos da Formação Macaé são as próprias rochas da formação, sem ingresso de fonte externa.

Além da caracterização ambiental, a determinação da temperatura dos oceanos antigos pode ser possível pela medida do conteúdo de δO^{18} das conchas calcíticas fósseis. Buscou-se aqui uma análise de paleotemperatura para a água do ambiente de formação das rochas carbonáticas da Formação Macaé Inferior, utilizando-se a equação de Schackleton e Kennet, (1975 *In* Rao e Green, 1983): $T (\text{C}) = 16,9 - 4,38 (*) + 0,10 (*)^2$.

Para isto, as seguintes considerações foram assumidas, baseando-se nos valores de isótopos encontrados, que são similares aos dos sedimentos marinhos de plataformas rasas e quentes:

- a composição isotópica da água do antigo oceano é similar ao presente;
- a salinidade não afeta significativamente o conteúdo de δO^{18} ;
- não existe efeito vital sobre o fracionamento durante a formação da concha;
- é pouco expressiva a alteração dos isótopos de oxigênio no processo diagenético, principalmente nas amostras de Pampo.

Determinou-se, então, que a temperatura das águas, quando da deposição dos carbonatos da Formação Macaé Inferior, deveria ser de aproximadamente 26 °C.

8 - DIAGÊNESE

8.1 - Generalidades

Os processos diagenéticos são responsáveis pela transformação dos sedimentos carbonáticos em rochas litificadas, e pelas transformações que ocorrem posteriormente.

Dois ambientes diagenéticos são importantes na diagênese das rochas carbonáticas: 1) superficial ou próximo à superfície; 2) de subsuperfície.

8.1.1 - *Diagênese Superficial*

Longman (1980) considera quatro ambientes diagenéticos atuando na superfície ou próximo dela: a) vadoso; b) marinho; c) meteórico; d) mistura. A zona vadosa é a que ocorre acima do lençol freático, onde água e ar estão presentes nos poros. A água pode estar entre os grãos (retida por forças capilares) ou sob os grãos, como "gotas pendentes". A água da zona vadosa é geralmente meteórica (chuva), mas pode ser marinha, principalmente em sedimentos carbonáticos de intermaré. A zona freática é a que ocorre abaixo do lençol freático, onde somente água está presente nos poros. A água do ambiente freático pode ser meteórica, marinha ou uma mistura de ambas.

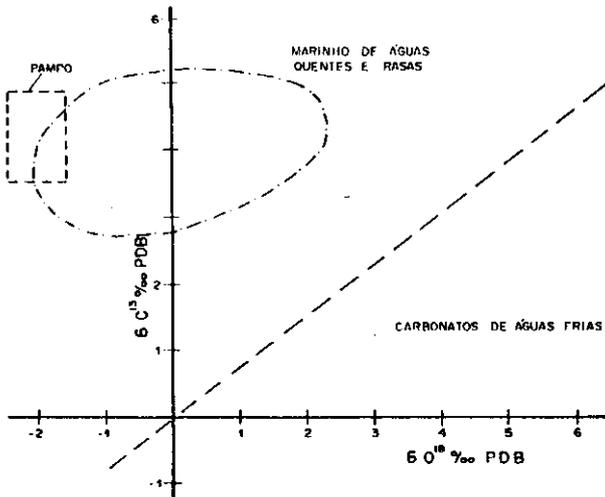


Fig. 15 - Variação isotópica de carbono e oxigênio em sedimentos marinhos de águas quentes e frias (Rao e Green, 1983).

Fig. 15 - Isotopic variation of carbon and oxygen in warm-water and cold-water marine sediments (Rao and Green, 1983).

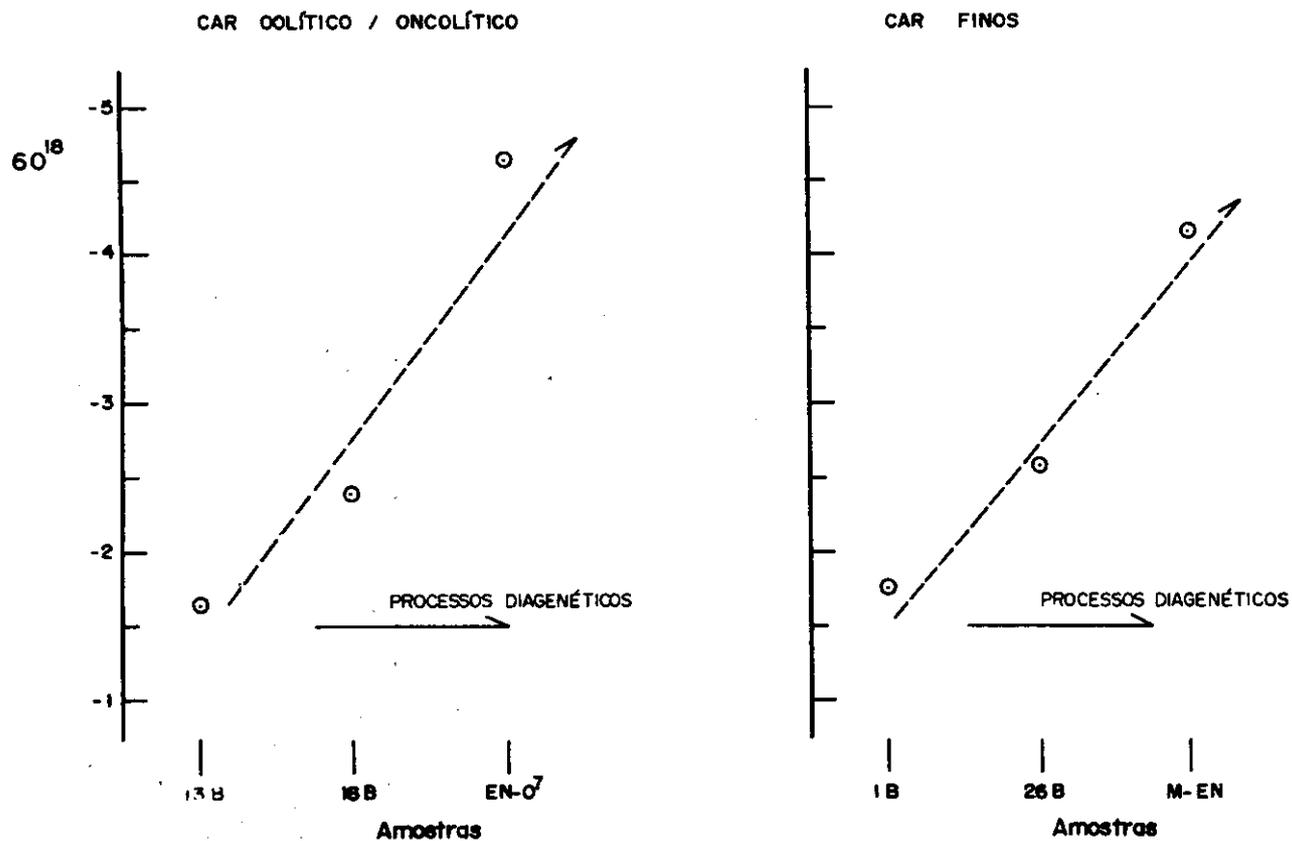


Fig. 16 - Comparação entre o avanço dos processos diagenéticos e a razão O^{18}/O^{16} das amostras do Macaé.

Fig. 16 - O^{18}/O^{16} ratio for Macaé Formation samples related to advance of diagenetic processes.

8.1.2 – Diagenese de Subsuperfície

Corresponde a qualquer alteração nos sedimentos que ocorrem abaixo da zona de circulação de água superficial, e acima da zona de início do metamorfismo. A diagenese de subsuperfície engloba uma série de processos, incluindo compactação mecânica, compactação química, cimentação, substituição e outros processos neomórficos, dissolução e fraturamento.

A compactação mecânica é responsável por cerca de 1/3 a 1/2 de redução de porosidade necessária para transformarsedimentos suportados por matriz em calcários litificados. A perda de água e a reorientação mecânica dos grãos produzem um arcabouço estável, capaz de resistir a pressões de soterramento adicionais. Em sedimentos de granulometria grossa, suportados por grãos, a compactação mecânica é pouco importante. Em função de seu arcabouço, praticamente não ocorre diminuição de porosidade por perda de água. A reorientação dos grãos pode, localizadamente, produzir um arcabouço bastante denso, com redução do espaço poroso. Porém, na maioria dos casos, a deformação dos grãos (plástica ou rúptil) é necessária para haver redução significativa da porosidade.

A compactação química ou dissolução por pressão é o segundo fator na redução de porosidade em subsuperfície. O termo "compactação química" foi introduzido por Lloyd (1977), para descrever a perda de porosidade em calcários sem a adição de material carbonático novo ou alóctone. Três tipos de feições de compactação química são comuns nas rochas carbonáticas: dissolução inter- ou intra-granular, soluções de suturas e estilólitos.

Feições de dissolução inter- e intra-granular ocorrem no contato dos grãos, e nas partes dos grãos onde a pressão litostática é concentrada. Soluções de suturas representam discretas superfícies de dissolução que se estendem por meio de muitos grãos. Geralmente se formam em calcários de grãos finos e em rochas carbonáticas ricas em argilas. Estilólitos são similares à dissolução de

suturas, mas têm maior amplitude. Normalmente se formam em rochas carbonáticas grosseiras e/ou descontinuidades litológicas de seções carbonáticas. Estilólitos formam-se comumente durante os estágios finais da diagenese, mas antes da perda completa da porosidade da rocha.

Todos os tipos de superfície de dissolução são marcados por uma concentração de material insolúvel, escuro: argila, matéria orgânica, óxido de ferro etc. A pressão de sobrecarga necessária para produzir significativa dissolução por pressão é ainda pouco conhecida. Neugebauer (1973) apresentou dados experimentais mostrando que, sob condições favoráveis de transferência de solução, a pressão é ineficiente em profundidades menores do que 300 m; de pouca significância em profundidades menores do que 1 000 m; e extremamente importante em profundidades entre 2 000 m e 4 000 m.

Outro importante fator controlador da compactação é a química da água. Neugebauer (1973) sugeriu que águas meteóricas (pobres em Mg) aceleram os efeitos da dissolução por pressão quando comparadas com águas marinhas ou fluidos dos poros derivados do mar.

Reservatórios carbonáticos, nos quais há entrada de hidrocarbonetos, podem preservar a porosidade no soterramento profundo.

O cimento associado com águas subsuperficiais é comumente de textura poiquilótópica, geralmente formado por calcita ferrosa.

São grossos e poiquilóticos devido ao lento crescimento e relativo baixo nível de supersaturação. O Mn pode ser um importante elemento, mas o Fe é mais comum, pois estas águas tendem a ser reduzidas (Harris *et al.* 1985). Cimentos calcíticos formados durante a diagenese de soterramento podem ser livres de ferro em virtude da ausência de fonte do mesmo.

Dissolução de cimentos, formados inicialmente por fluidos subsuperficiais, pode ser um importante evento diagenético. Esse evento depende da fábrica, tamanho dos grãos e estabilidade mineralógica, como também do pH e salinidade do fluido de subsuperfície.

TABELA VI / TABLE VI
ANÁLISES QUÍMICAS DE CIMENTOS E GRÃOS
CHEMICAL ANALYSES OF CEMENTS AND GRAINS

Constituinte	Amostra	Prof. (m)	MgO (%)	SrO (%)	MnO (%)	FeO (%)	Na ₂ O (%)	Cl (%)
Franja Fibrosa	(6156) - PM - 5	1942,15	11,92	n.d.	0,09	n.d.	4,84	0,18
Franja Rombroédrica	(6158) - PM - 5	1981,00	0,80	n.d.	----	----	----	----
	(6159) - PM - 5	2036,95	2,94	n.d.	0,14	1,14	1,36	0,35
	(6152) - PM - 5	2091,40	1,42	n.d.	n.d.	0,23	1,45	0,37
Mosaico Espático	(6158) - PM - 5	1981,00	1,32	n.d.	----	----	----	----
	(6159) - PM - 5	2036,95	3,81	n.d.	0,51	0,92	n.d.	0,15
	(6162) - EN - 17	2476,45	1,76	n.d.	0,13	n.d.	1,86	----
Mosaico Intragrão	(6162) - EN - 17	2476,45	1,55	n.d.	n.d.	0,22	0,72	----
Mosaico Grosseiro	(6150) - PM - 2	2120,20	0,01-1,3	n.d - 0,4	----	n.d - 0,4	----	----
Oncólitos	(6156) - PM - 5	1942,15	8,12	n.d.	n.d.	n.d.	7,00	----
	(6152) - PM - 5	2091,40	0,06-4,1	n.d.	n.d.	n.d - 0,4	1,54	----
	(6162) - EN - 17	2476,45	1,40-1,6	n.d.	n.d.	0,25	n.d.	----

8.2 – Diagenese da Formação Macaé

Os processos diagenéticos inferidos pela observação de lâminas delgadas no estudo dos poços 7-PM-5-RJS e 7-EN-17-RJS são diversos, como arrolados a seguir.

8.2.1 – Estabilização Mineralógica

Nos campos de Pampo e Enchova, as trocas mineralógicas constituíram-se em importantes processos diagenéticos. Os sedimentos que, provavelmente, consistiam predominantemente de minerais meta-estáveis (aragonita e calcita magnesiana) passam para uma rocha constituída por calcita diagenética.

A calcita magnesiana é um mineral importante nos esqueletos marinhos, e como cimento precipitado em ambiente marinho. Numerosos estudos têm demonstrado que, durante a diagênese de águas meteóricas, o Mg da calcita magnesiana desta fase é perdido. Essa reação de dissolução natural depende fortemente do estado de saturação da solução e da microestrutura esquelética, como também de inibidores químicos, tais como íons fosfatos. A conversão para calcita diagenética pode deixar a textura original inalterada a nível de microscopia petrográfica. Assim, a reação de estabilização é como uma reação de microdissolução-reprecipitação, envolvendo calcitização do material original. Essas reações podem ocorrer lentamente, mesmo quando a calcita magnesiana está em contato com a água marinha.

A aragonita ocorre nas partes duras de organismos, oólitos, lamas calcárias e em cimentos. No ambiente marinho, muitas espécies químicas favorecem a precipitação de aragonita, e também servem como inibidores da reação aragonita-calcita. O mais significativo destes inibidores é o Mg; mas fosfato, sulfato, matéria orgânica e metais pesados podem desempenhar também este papel. No ambiente freático meteórico, é comum a transformação de aragonita para calcita.

Relacionando as amostras estudadas às atuais, com características petrográficas semelhantes, pode-se concluir que a mineralogia original da Formação Macaé deveria

ser predominantemente formada por aragonita e calcita magnesiana, minerais meta-estáveis que, no processo diagenético, se transformam em calcita. Os dados mineralógicos, a partir da difração de raios X, mostram que este processo de transformação mineralógica foi bastante efetivo, e ocorreu, possivelmente, quando da passagem das rochas por um ambiente diagenético freático meteórico. Os dados de elementos-traços e isótopos indicam que o processo de estabilização diagenética ocorreu em um sistema relativamente "fechado", embora o grau de "fechamento" dependa de condições locais. Como consequência, a associação de carbonatos meta-estáveis exerceu grande controle na composição da solução diagenética e, por isso, na composição da fase estável precipitada. A porosidade não se modificou durante as transformações mineralógicas.

Análise de grãos de oncólitos, submetidos a diferentes eventos diagenéticos, mostra a variação química que ocorre com o avanço da diagênese. A amostra 6156 (tabela VI), menos afetada diageneticamente, apresenta os maiores valores de magnésio e sódio nos grãos de oncólitos. Com o avanço dos eventos diagenéticos atuantes, possivelmente um tempo de exposição maior no ambiente freático meteórico, o magnésio e o sódio foram empobrecidos, enquanto o ferro foi relativamente enriquecido nos grãos.

8.2.2 – Cimentação

A cimentação ocorrida na Formação Macaé Inferior é predominantemente carbonática, ocorrendo em franja (fibrosa ou romboédrica), em mosaico equigranular e como cimento sintaxial sobre organismos.

– Cimento em Franja

Cimento sob a forma de franja ao redor dos grãos é pouco desenvolvido no reservatório de Enchova e, quando ocorre, é uma franja romboédrica restrita às fácies melhor selecionadas. No Campo de Pampo, a cimentação na forma de franja é bastante comum, e ocorre de duas formas: fibrosa e romboédrica.

A franja fibrosa ocorre principalmente nas fácies de maior energia (foto 9). Por vezes, é observada somente como resquícios. Segundo Burgess (1978), a franja fibrosa pode ser indicativa de que a mesma se formou a partir de aragonita ou de calcita magnesiana. A natureza e orientação dos cristais sugerem crescimento em ambiente salino, rico em Mg, onde o desenvolvimento dos romboedros de calcita foram inibidos por envenenamento de íons estranhos (Folk, 1974) ou pelo desenvolvimento de carga diferencial sobre as faces dos cristais (Lahann, 1978). Este cimento indica influência marinha próxima à superfície.

Segundo Tucker (1981), calcitas fibrosas em calcários antigos podem ter sido calcitas magnesianas com aparente perda de Mg, por modificações durante a diagênese, ou podem ser aragonita substituída por calcitização. Muitas incertezas ainda existem com respeito à mineralogia precursora de cimentos substituídos por calcita fibrosa. A distinção pode se basear na análise de elementos-traços.

TABELA VII / TABLE VII
ANÁLISES QUÍMICAS DE DOLOMITAS
CHEMICAL ANALYSES OF DOLOMITES

Elementos	Amostras		
	(1)	(2)	(3)
Ca	58,80	55,50	55,92
Mg	38,16	40,54	42,56
Na	1,48	2,59	1,33
Fe	0,62	0,59	0,13
Mn	0,00	0,00	0,06
Sr	0,00	0,00	0,01

Obs: valores em %.

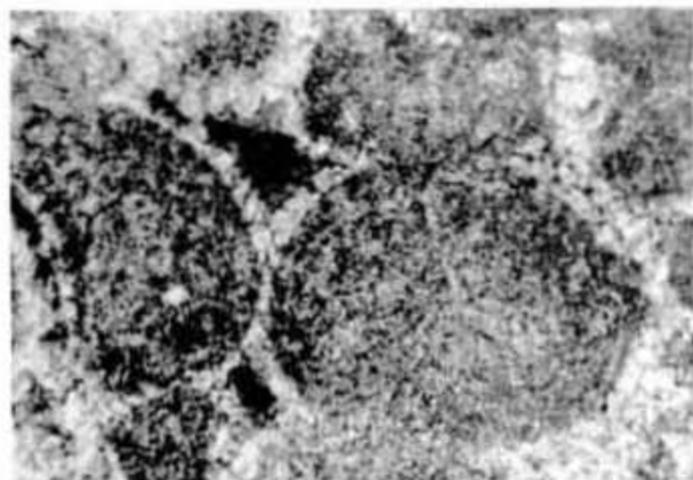


Foto 4 - CAR oncolítico. Detalhe da franja romboédrica. PM 5-RJS, p. 2 096,60 m

Photo 4 - Oncolitic carbonate. Detail of rhombohedral rim. Well PM 5-RJS, depth 2 096.60 m.

A análise em microsonda eletrônica das amostras da Formação Macaé mostra um significativo conteúdo de MgO (tabela VI) e falta de Sr detectável, sugerindo um precursor de calcita magnésiana. Esse cimento pode ser caracterizado como tipicamente de natureza marinha.

A franja romboédrica ocorre preferencialmente nas fácies de maior energia (fotos 4, 10 e 11). Segundo Longman (1980), o primeiro cimento da zona freática meteórica pode nuclear os cristais, produzindo uma margem calcítica de romboedros sobre a superfície dos grãos. Segundo Farias *et al.* (1986), este fato também pode ser interpretado como sendo a recristalização da franja fibrosa em ambiente meteórico ou em subsuperfície. O hábito romboédrico dos cristais do cimento sugere que a precipitação ocorreu em água com baixa salinidade, muito provavelmente meteórica. Apresenta valores de Mg e Na empobrecidos, e um leve enriquecimento de Fe relativo à franja fibrosa. Isso é provocado pela interação entre a água em ambiente freático meteórico e a rocha percolada. Na amostra 6159, os valores de Mg são mais elevados do que nas demais, o que é interpretado por uma maior permeabilidade, e provocaria uma influência maior da rocha no fluido diagenético.

- Cimento em Mosaico Equigranular

Constituído por cristais romboédricos que obstruem total ou parcialmente os poros (fotos 5, 12 e 13), esse mosaico espático reflete um processo bastante ativo no Campo de Enchova, ocorrendo em todas as fácies e obliterando a porosidade intergranular. No Campo de Pampo, ocorre geralmente nas fácies mais finas, e por vezes aparece precedido por uma delgada franja romboédrica.

Segundo Longman (1980), a contínua cimentação na zona freática meteórica pode resultar num mosaico que preenche os poros, o que também pode ocorrer em ambiente de subsuperfície. Spadini e Paumer (1983) caracterizam esse cimento como originado em ambiente freático meteórico porque o arcabouço da Formação Macaé Inferior não mostra efeitos significativos de soterramento. Os valores de elementos menores e traços deste cimento acompa-

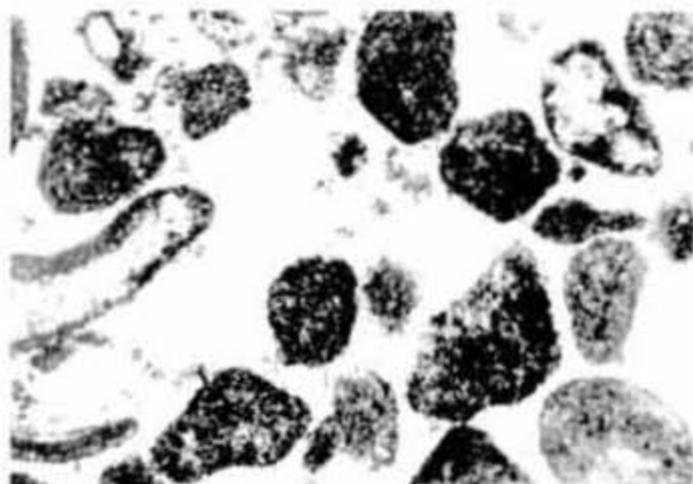


Foto 5 - CAR oncolítico. Mosaico fino e grosso de calcita. PM 5-RJS, p. 2 040,60 m

Photo 5 - Oncolitic carbonate. Fine and coarse calcite mosaic. Well PM 5-RJS, depth 2 040.60 m.

nham os valores apresentados pela franja romboédrica (tabela VI), sugerindo que tenham se formado em condições semelhantes, e reforçando a hipótese de formarem-se em ambiente freático meteórico.

Um cimento em mosaico grosso (foto 5) desenvolve-se posteriormente, obliterando a porosidade. A análise química desse cimento (tabela VI) não mostra variação significativa em relação ao cimento em mosaico, e à franja romboédrica, sugerindo que a solução diagenética tenha sofrido pequena variação com a profundidade, ou que esse cimento seja um processo mais avançado no ambiente freático meteórico.

- Cimento Sintaxial em Organismos Fósseis

É comum, tanto no Campo de Pampo como no de Enchova, a ocorrência de cimento sintaxial em torno de esqueletos de organismos, podendo ser observado em todas as fácies. São em pequena proporção, pois os equinóides e outros animais são constituintes menores do arcabouço. Os organismos melhor documentados, que apresentam crescimento sintaxial, são equinóides, embora tenham sido também reconhecidos sobre foraminíferos, moluscos e corais. Devido ao grande núcleo cristalino e à ausência de um competitivo crescimento, o desenvolvimento é mais rápido nos equinodermas do que em outros grãos. Segundo Burgess (1978), o cimento sintaxial é indicativo apenas de cimentação precoce. Para Longman (1980), o crescimento sintaxial forma-se preferencialmente em ambiente meteórico, podendo também formar-se em ambiente vadoso e diagenético de subsuperfície profunda.

8.2.3 - Dissolução

A dissolução de minerais é observada em todas as fácies. No Campo de Enchova, a dissolução dos grãos forma a porosidade móldica. No Campo de Pampo, atua nos grãos e no cimento fibroso das fácies grossas, na matriz e nos grãos das fácies finas.

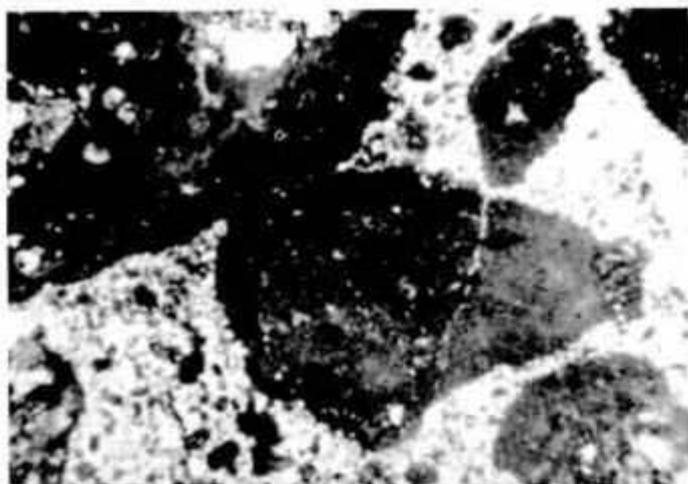


Foto 6 - CAR oncolítico, com microncolitos e pelóides. Dolomitização (branco). PM-5-RJS, p.2 101,20 m.

Photo 6 - Oncologic carbonate with micro-oncolites and peloids. Dolomitization (white). Well PM-5-RJS, depth 2 102,20 m.

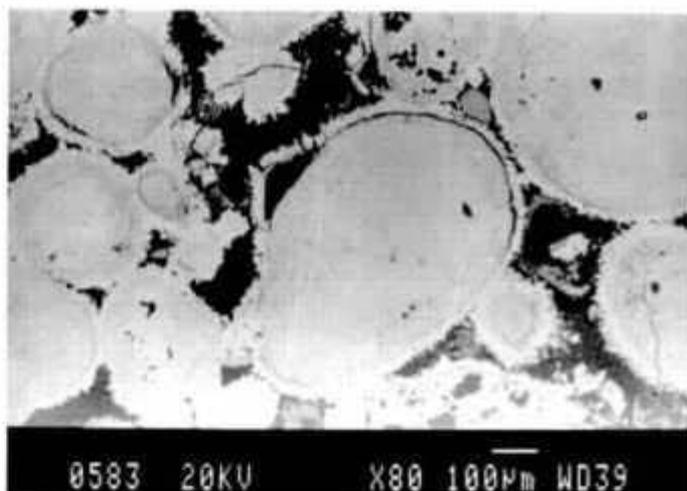


Foto 9 - MEV - Cimento em franja fibrosa. PM-5-RJS, p.1 942,00 m.

Photo 9 - Cement in form of fibrous rim. Well PM-5-RJS, depth 1 942,00 m.

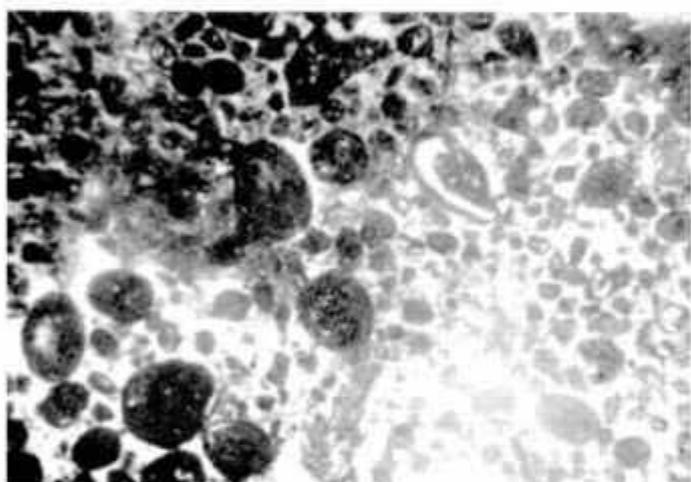


Foto 7 - CAR oncolítico. Cimento em mosaico e bioturbação. PM-5-RJS, p.2 024,40 m.

Photo 7 - Oncologic carbonate. Cement in mosaic, bioturbation. Well PM-5-RJS, depth 2 024,40 m.

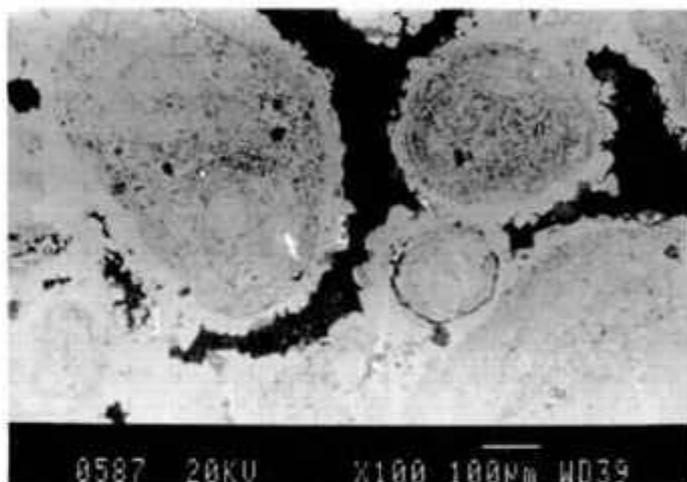


Foto 10 - MEV - Cimento em franja rombóideca. PM-5-RJS, p.2 036,95 m.

Photo 10 - Cement in form of rhomboidal rim. Well PM-5-RJS, depth 2 036,95 m.

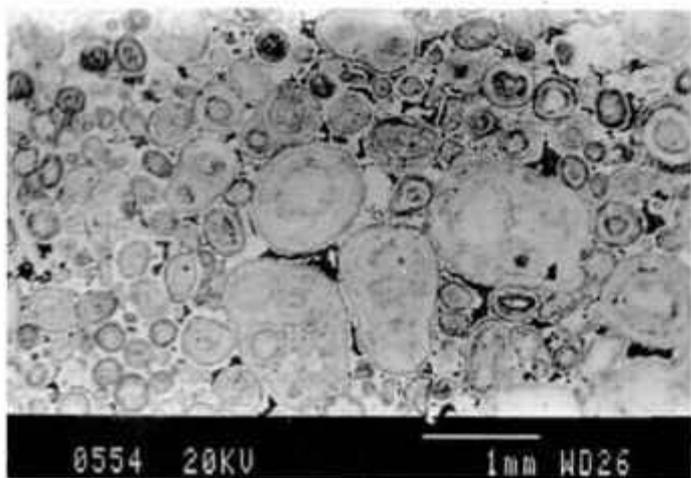


Foto 8 - CAR oncolítico/oolítico. PM-5-RJS, p.1 981,00 m.

Photo 8 - Oncologic/oolitic carbonate. Well PM-5-RJS, depth 1 981,00 m.



Foto 11 - MEV - Detalhe da franja. PM-5-RJS, p.2 061,80 m.

Photo 11 - Detail of rim. Well PM-5-RJS, depth 2 061,80 m.

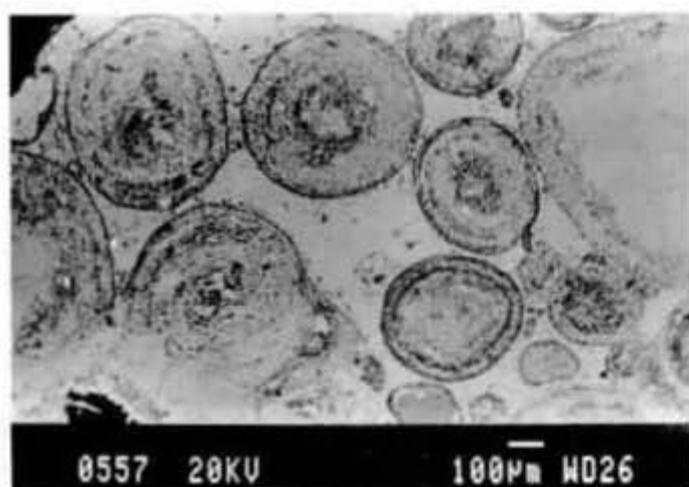


Foto 12 - MEV - Mosaico de calcita. PM 5-RJS, p. 1 981,00 m.
 Photo 12 - Calcite mosaic. Well PM 5-RJS, depth 1 981,00 m.

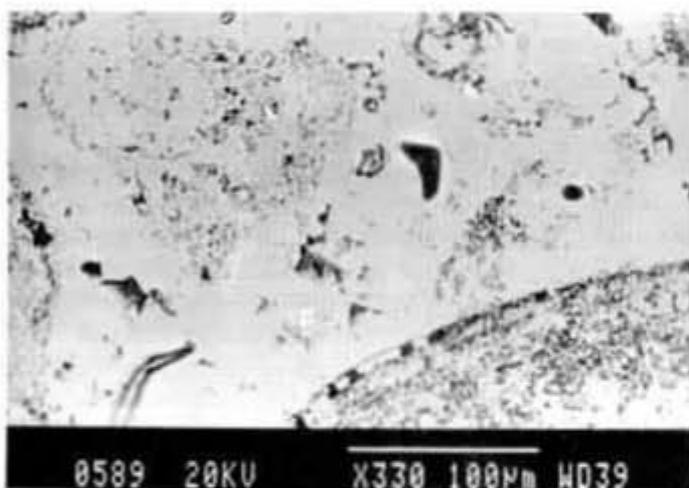


Foto 13 - MEV - Detalhe do mosaico de calcita. PM 5-RJS, p. 2 036,95 m.
 Photo 13 - Detail of calcite mosaic. Well PM 5-RJS, depth 2 036,95 m.

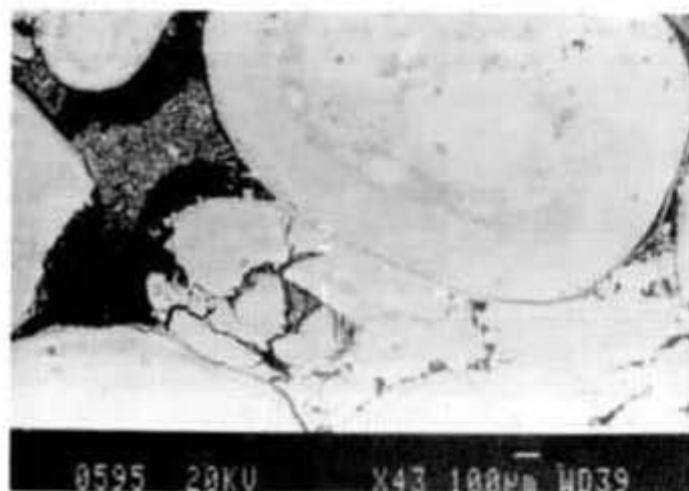


Foto 14 - MEV - Grão de oncólito sofrendo efeito da compactação.
 PM 5-RJS, p. 2 091,40 m.
 Photo 14 - Oncolite grain undergoing effect of compaction. Well
 PM 5-RJS, depth 2 091,40 m.

A dissolução de carbonatos é um evento típico no ambiente vadoso meteórico, podendo ser provocada por dois fatores: a) por insaturação das águas das chuvas com respeito a CaCO_3 , devido ao CO_2 atmosférico; b) CO_2 produzido na zona de solo, aumentando a P CO_2 na água. Também, é um importante processo diagenético na zona vadosa marinha. Na zona freática meteórica, em muitos locais, a água é insaturada de CaCO_3 , produzindo dissolução da mesma maneira que na zona vadosa. Outro importante ambiente de ocorrência de dissolução é o de subsuperfície profunda. Segundo Falkenheim *et al.* (1981), o principal processo de dissolução nos calcários Macaé ocorreu em ambiente vadoso meteórico.

8.2.4 - Micritização

Nos carbonatos dos campos de Enchova e Pampo, a micritização ocorre como envelopes bem desenvolvidos ao redor de fragmentos de conchas de moluscos, e como substituição total de oncólitos, oólitos e pelóides, destruindo a estrutura interna destes grãos, dificultando sua caracterização e a diferenciação entre os diversos tipos.

Este processo envolve atuação de algas endolíticas. Estas algas perfuram os grãos, e as perfurações são posteriormente preenchidas por micrita. O processo pode dar-se apenas na parte mais externa dos grãos, gerando um envelope micritico, ou atuar centripetamente através de sucessivas perfurações-preenchimento até a completa micritização do grão. Embora a micritização orgânica em um ambiente submarino seja de grande importância, micritização por outros processos deve também ocorrer, podendo ser uma feição submarina, de subsuperfície ou subaérea (Burgess, 1978).

8.2.5 - Compactação

Nos calcarenitos oolíticos não-cimentados, os contatos planos são as feições que evidenciam os efeitos da compactação (foto 14). Contatos suturados são observados em algumas fácies oncolíticas. Os estilólitos ocorrem abaixo do contato óleo/água, desenvolvendo-se preferencialmente nas rochas cujo arcabouço é suportado por grãos. Nas fácies com matriz micritica, abaixo do contato óleo/água, ocorrem superfícies de dissolução. Os processos relacionados à diagênese de subsuperfície são pouco efetivos nos calcários da zona de óleo.

8.2.6 - Neomorfismo

Nas fácies de menor energia, a matriz micritica está parcial ou totalmente substituída por microespato. O neomorfismo ocorre também em fragmentos de moluscos, transformando os minerais instáveis em calcita espática grosseira. Este espato neomórfico pode ser reconhecido por limites intercrystalinos curvados ou irregulares, pelo tamanho do grão (5-6 micra), pela uniformidade dos grãos e pela presença de áreas mais escuras (devido à inclusão

de argila e matéria orgânica na lama carbonática). Parece que dois fatores afetam a formação de microesparito: o conteúdo de argila e os íons Mg na micrita. Folk (1974) sugere que essa formação seja inibida por uma capa de íons Mg, expelido da calcita magnesiana, e que se localiza ao redor dos cristais micríticos. Esse autor advoga que os íons podem ser removidos por águas meteóricas ou sorvidos nas argilas, ficando a calcita micrítica livre para crescer como microesparito.

8.2.7 – Dolomitização

Pouco expressiva nos calcários estudados, a dolomitização ocorre predominantemente nas fácies de baixa energia, usualmente como romboedros distribuídos irregularmente ou concentrados ao longo de estilólitos (foto 6). A conversão de CaCO_3 em dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) pode tomar lugar logo depois de o sedimento ser depositado (penecontemporânea), durante os estágios iniciais da diagênese (sigenética) ou, longo tempo depois da deposição, usualmente após a cimentação, durante os últimos estágios diagenéticos (epigenética).

A dolomita é um mineral de alto ordenamento, constituída por Ca e Mg em camadas isoladas, alternando com íons carbonatos. Devido às dificuldades de ordenamento requeridas para a sua cristalização, pode formar-se mais facilmente por lenta cristalização, sendo favorecida em soluções diluídas, onde poucas impurezas (elementos) interrompem o ordenamento preciso de suas camadas (Folk e Land, 1975). As águas subsuperficiais mostram composição variada, mas são principalmente meteóricas com razão Mg/Ca em torno de 1:2 (razão molar 0,8 Mg e 1 Ca). Esta razão é interpretada como sendo o ponto em que, sob condições subsuperficiais, a calcita e a dolomita são estáveis. Conseqüentemente, a precipitação de uma ou de outra fase pode ocorrer com pequena variação na composição.

A dolomita também pode formar-se em condições hipersalinas, quando a razão Mg/Ca excede 5:1 (Folk e Land, 1975). Nesse caso, onde ocorre alta concentração de íons, a cristalização da dolomita é dificultada, precipitando dolomita com baixo ordenamento. Essa dolomita apresenta, caracteristicamente, excesso de cálcio em relação ao magnésio, e é conhecida como protodolomita. As dolomitas estudadas na Formação Macaé são formadas por cristais pequenos, apresentam excesso de cálcio e elevado teor de sódio (tabela VII), sugerindo formação em soluções salinas. No Campo de Enchova, a presença de halita (Franz, 1987) corrobora com a idéia de condições hipersalinas para a água de subsuperfície responsável pela formação de dolomita.

8.2.8 – Bioturbação

Na Formação Macaé Inferior, a bioturbação é observada por uma aglutinação de pelóides e micrita da mucilagem das algas (foto 7), formando crostas submarinas espessas no topo dos ciclos de *shoaling-upward* (Spadini e Paumer, 1983).

8.3 – Evolução dos Processos Diagenéticos

São estabelecidos dois estágios diagenéticos: a) eodiagênese, correspondendo às alterações sofridas pelos sedimentos sob a atuação de processos relacionados a ambientes superficiais; b) mesodiagênese, relacionada às mudanças diagenéticas que ocorreram em condições mais profundas.

– Eodiagênese

Os carbonatos da Formação Macaé depositaram-se em ambiente marinho, e neste iniciaram sua história diagenética. Nesse ambiente, os grãos aloquímicos sofreram a atuação intensa da micritização, causada provavelmente por algas. A cimentação é caracterizada por uma franja fibrosa em torno dos grãos, que dados químicos sugerem ter um precursor de calcita magnesiana.

Oscilações do nível do mar causaram esporádicas exposições subaéreas, marcadas principalmente por feições de dissolução, que atuam nos grãos e também no cimento fibroso. Cimentação em zona vadosa é de difícil distinção, pois é obscurecida pela cimentação posterior. Franz (1987) observou cimento em menisco, em lâminas delgadas provenientes do Campo de Enchova.

A passagem por um ambiente freático meteórico está marcada por uma completa transformação mineralógica, que se processa em sistema relativamente "fechado", como é indicado pelos dados químicos de elementos-traços e isótopos. Em conseqüência, a associação de carbonatos meta-estáveis exerce controle na composição do fluido diagenético. Neomorfismo de grãos e da matriz, e recristalização da franja fibrosa são possivelmente importantes processos ocorridos nesse ambiente. Cimento sintaxial nos esqueletos dos organismos e franja romboédrica podem ter sido produzidos nesta zona, tendo como principal fonte de cimento as transformações mineralógicas. A cimentação em mosaico espático é bastante desenvolvida no Campo de Enchova, e pouco no Campo de Pampo. Pode ter sido produzida tanto no ambiente meteórico quanto em subsuperfície. A contínua cimentação na zona freática meteórica pode permitir que a franja romboédrica se transforme em um mosaico que preenche os poros. Isto dependeria do tempo de permanência da água meteórica nos poros. Os valores de elementos-traços, muito semelhantes entre a franja romboédrica e o mosaico espático, sugerem esta interpretação. O avanço dos processos diagenéticos observados petrograficamente é acompanhado quimicamente. A análise de grãos de oncólitos mostra que o magnésio e o sódio são relativamente empobrecidos, enquanto o ferro é enriquecido nas amostras onde o efeito diagenético é mais marcante. Segundo Franz (1987), a grande diferença de cimentação entre os campos de Pampo e Enchova pode sugerir diferenças de cotas, pois áreas estruturalmente mais altas seriam mais favoráveis ao desenvolvimento de lentes de água doce nos períodos de rebaixamento do nível do mar. A sugestão de períodos mais expressivos de desenvolvimento de água doce nas rochas do Campo de

Enchova é reforçada pelos valores menos positivos de δC^{13} e mais negativos de δO^{18} , relativamente ao Campo de Pampo. Além disso, o empobrecimento de Sr é maior nas amostras da área de Enchova do que na área de Pampo. Esse empobrecimento é interpretado por um efeito mais atuante da água no ambiente meteórico. Outra possibilidade para explicar os diferentes níveis de cimentação entre os Campos de Enchova e de Pampo seria a de que tenha havido a entrada de óleo nos reservatórios mais precocemente no Campo de Pampo.

As rochas mais finas, com menor permeabilidade, desenvolveram primariamente cimentação em mosaico, obliterando a porosidade na área de Pampo. Isto poderia ser explicado por um tempo maior de permanência da água meteórica nos poros.

- Mesodiagênese

Em subsuperfície, a dissolução por pressão (compactação química) libera $CaCO_3$ e proporciona a formação de cimento em poros relativamente próximos. A cimentação calcítica de textura poiquilótópica obliterando a porosidade parece ser um importante processo em subsuperfície, mas que, quimicamente, não pode ser caracterizado.

Outras feições da diagênese de subsuperfície são a dissolução e a cimentação de fraturas. No Campo de Enchova, é comum ocorrerem fraturas alargadas por dissolução, e cimentadas total ou parcialmente.

Parece razoável deduzir que a entrada do óleo tenha inibido a continuação dos processos diagenéticos. Abaixo da zona de contato óleo/água, os processos diagenéticos continuaram ativos após a entrada do óleo. O desenvolvimento de intensa rede de estilólitos e acentuada diminuição da porosidade total das rochas são o resultado dos últimos eventos diagenéticos.

A dolomitização deve estar relacionada a soluções hipersalinas, associada a sedimentos peloidais finos, apresentando cálcio em excesso e elevado teor de sódio. O fato de estar restrita a fácies de baixa energia pode se dever à menor permeabilidade destas zonas, permitindo com isso que a solução permaneça mais tempo em contato com os grãos. Provavelmente, ocorreram duas etapas de dolomitização: uma que se distribuiu irregularmente na rocha, mais precoce; e outra, mais tardia, que se desenvolveu preferencialmente nas fraturas e estilólitos.

9 – CONCLUSÕES

9.1 – Ambiente Depositional

A Formação Macaé representa episódio de margem continental aberta em fase de mar estreito.

Petrograficamente, consiste em calcarenitos oncolíticos, peloidais e oolíticos, com intercalações de calcissilitos. Essas fácies foram depositadas em altos

estruturais, com os diferentes tipos de sedimentos caracterizando uma deposição em sistemas de bancos (*shoal*). Representam uma deposição em um mar epicontinental similar ao atual Golfo Pérsico. Os valores de MgO encontrados nas rochas da Formação Macaé Inferior são similares aos encontrados em sedimentos recentes característicos de plataforma.

Os valores muito baixos de resíduo insolúvel indicam uma baixa contribuição continental. O conteúdo de Mn e Fe, e a distribuição das terras raras são interpretados como indicativos de clima árido. Nos reservatórios carbonáticos da Formação Macaé, os TRP não são enriquecidos em relação aos TRL, o que é devido, provavelmente, à contribuição ao ambiente marinho de águas continentais com baixo conteúdo de complexantes.

Dados petrográficos analisados sugerem que a deposição da Formação Macaé Inferior ocorreu em ambiente marinho raso, de águas quentes, pois ocorrem calcarenitos de grãos com envoltório micrítico, oólitos e pelóides. Os teores de bário, ferro e manganês, locados nos gráficos de Friedmam (1969), e o conteúdo de isótopos estáveis, principalmente δC^{13} , são similares aos encontrados também nos sedimentos depositados em ambiente marinho de águas rasas e quentes. Valores de δO^{18} indicam que as águas do ambiente deposicional apresentavam temperatura próxima a 26 °C.

A alta salinidade do ambiente deposicional é sugerida pelo elevado conteúdo de álcalis e cloro das rochas da Formação Macaé Inferior. Também os baixos valores de Zn e Cu podem indicar condições de alta salinidade. Ainda, os valores elevados de δC^{13} das amostras em estudo reforçam esta interpretação, pois alto conteúdo de C^{13} é uma característica de ambientes hipersalinos.

As pequenas diversidade e quantidade de foraminíferos podem caracterizar uma deposição em ambiente restrito. O conteúdo de Ce das rochas da Formação Macaé Inferior mostra um comportamento similar ao dos lantanídeos trivalentes, indicando que as condições do mar Macaé eram diferentes das condições atuais do oceano, caracterizando mares restritos com pouca circulação das águas.

9.2 – Diagênese

Na Formação Macaé Inferior, importante processo diagenético é a micritização que envolve algas endolíticas. Cimento como franja fibrosa sugere crescimento em ambiente salino, rico em Mg, onde o desenvolvimento dos romboedros de calcita são inibidos pelo efeito de envenenamento de íons estranhos ou pelo desenvolvimento de carga diferencial sobre as faces dos cristais. Valores de microsonda mostram um significativo conteúdo de MgO e falta de estrôncio detectável, sugerindo um precursor de calcita magnesiana.

A passagem dos sedimentos pelo ambiente vadoso é marcada por intensa dissolução.

No ambiente freático meteórico as trocas mineralógicas foram um importante processo diagenético. Por

analogia, com sedimentos recentes, pode-se inferir que, na época de deposição, a mineralogia dominante da Formação Macaé Inferior era aragonita e calcita magnesianas. A observação de rochas hoje compostas inteiramente por calcita leva à conclusão de que o processo diagenético de transformação mineralógica foi bastante efetivo. Dados químicos de elementos menores e traços indicam que este processo ocorreu em um sistema relativamente "fechado", embora o grau de fechamento dependa de condições locais. Como consequência, a associação de carbonatos meta-estáveis exerceu um forte controle na composição da solução diagenética e, por isso, na composição da fase estável precipitada. Nesse ambiente, também ocorreu neomorfismo, cimentação sintaxial em organismos e, possivelmente, franja romboédrica em torno dos grãos. O hábito rômboico dos cristais do cimento sugere que a precipitação ocorreu em águas de baixa salinidade, provavelmente meteóricas, pois apresentam valores de Mg e Na empobrecidos, e valores de Fe enriquecidos com relação ao cimento fibroso. Isso é um reflexo da interação da água do ambiente meteórico e a rocha percolada.

A contínua cimentação na zona freática meteórica pode resultar em um mosaico que preenche os poros. Análise de microsonda mostra que os valores químicos desse cimento acompanham os valores da franja romboédrica, sugerindo sua formação nas mesmas condições diagenéticas.

O conteúdo de estrôncio encontrado nas amostras depende da mineralogia original e do efeito diagenético. A análise das fácies oolíticas indicam condições intermediárias de índice de soluto para o estrôncio. As amostras do Campo de Enchova apresentam valores de Sr inferiores aos encontrados no Campo de Pampo. Isso pode ser provocado por um tempo maior de exposição aos fluidos do ambiente freático meteórico. Valores menos positivos de δC^{13} e mais negativos de δO^{18} das amostras do Campo de Enchova, relativas às do de Pampo, parecem reforçar esta interpretação.

Os processos diagenéticos não mostram significativa variação no conteúdo e distribuição das terras raras. Nem mesmo a dolomitização altera o comportamento geral das terras raras.

Os valores de δO^{18} sofrem um leve empobrecimento nas amostras com maior efeito de diagênese, o que não ocorre com os valores de δC^{13} . Pode-se, então, considerar um sistema praticamente fechado, sem fonte isotópica externa, sugerindo que a fonte para cimentação é predominantemente constituída pelos próprios carbonatos da bacia.

A dolomitização parece que se formou em sub-superfície, em condições de alta salinidade. A calcita magnesiana pode ter sido importante fonte de magnésio para a formação de dolomita.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra. M. Helena Hessel pela leitura crítica e diversas sugestões que auxiliaram na clareza do texto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-AASM, I., VEIZER, J. Chemical stabilization of low-mg calcite: an example of brachiopods. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, Ok., v.52, n.4, p.1101-1109, 1982.
- AZEVEDO, R. L. M., GOMIDE, J., VIVIERS, M.C., HASHIMOTO, A. T. Bioestratigrafia de Cretáceo marinho da Bacia de Campos, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.17, n. 2, p 147-153, 1987.
- BENCINI, A., TURI, A. Mn distribution in the mesozoic carbonate rocks from Hima Valley, Northern Apennines. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v.44, n. 3, p. 774-782, 1974.
- BURGESS, C.J. The development of a lower Jurassic carbonate tidal flat Central High Atlas, Morroco, 2: diagenetic history. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v.48, n. 3, p.777-794, 1978.
- BURNS, S.J., BAKER, P.A. A geochemical study of dolomite in the Monterey Formations, California. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK, v.57, n.1, p. 128-139, 1987.
- CRAIG, H. Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v.12, n.1, p. 133-149, 1957.
- DIAS-BRITO, D. Evolução paleoecológica da Bacia de Campos durante a deposição dos calcilitos, margas e folhelhos da Formação Macaé (Albiano - Cenomaniano). *Boletim Técnico da PETROBRÁS*, v.25, n.2, p.84-97, 1982.
- DIAS-BRITO, D. A Bacia de Campos no Mesocretáceo: uma contribuição à paleoceanografia do Atlântico Sul primitivo. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 162-167, 1987.
- DUNHAM, R.J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. (ed.) *Classification of carbonate rocks*. Tulsa, OK: American Association of Geological Memoir, 1968. p. 108-121 (AAPG memoir, 1).
- DUTRA, C. V. Método para a determinação de traços e subtraços de terras raras em rochas por espectrometria de plasma (ICP): aplicação em petrogênese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais...* Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984. v. 4, p. 4792-4805.
- ELDERFIELD, H., SHOLKOVITZ, E. R. Rare earth elements in the pore water of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, Amsterdam, v. 28, p. 208-288, 1987.
- FALKENHEIN, U.F.H., FRANK, M.R., CAROZZI, A.V. *Petroleum geology of the Macaé formation (Albian-Cenomanian), Campos Basin, Brazil - Carbonate microfacies - depositional and models natural and experimental porosity*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES/DINTEP, 1981.140 p. (Relatório DINTEP, 11).
- FARIAS, R. T., MENEZES, A. C. L., SPADINI, A. R. *Estudo faciológico e de reservatório dos calcários Macaé no poço 7-PM-5-RJS*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES/SUPEG/DIGER, 1986. Relatório interno.
- FOLK, R.L. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 44, n. 1, p. 40-53, 1974.
- FOLK, R. L., LAND, L.S. Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. *AAPG Bulletin*, Tulsa, OK., v. 59, n. 1, p. 60-68, 1975.

- FRANZ, E.P. *Análise da geologia de reservatório dos carbonatos da Formação Macaé do Campo de Enchova - Bacia de Campos, Brasil*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 120 p. Dissertação de mestrado.
- FRIEDMAN, G.M. *Trace elements as possible indicators in carbonate sediments*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologist and Mineralogist, 1969. p 193-198. (SEPM Special Publication, n. 14).
- FRTZ, P., KATZ, A. The sodiun distribution of dolomite cristals. *Chemical geology*, Amsterdan, v.72, p. 170-194, 1972.
- GOMES C.B., FORMOSO, M.L. TRESCASES, J.J., DUTRA, C.V. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blucher, 1984. 218 p.
- HARRIS, P.M., KENDALL, C.G.S.C., LERCHE, I. *Carbonate cements*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologist and Mineralogist, 1985. p. 79-95. (SEPM Special Publication, n. 36).
- KEITH, M.L., WEBER, J.N. Carbon and oxygen isotopic composition of selectal limestones and fossils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v. 28, p. 1787-1816, 1964.
- KITANO, Y., NOBUKO, K., YOSHIOKA, S. Absorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal*, Tokyo, v. 10, p.175-179, 1976.
- LAHANN, R.W. A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. *Journal of Sedimentary Petroleum*, Tulsa, OK., v. 48, p. 337-344, 1978.
- LAND, L.S., HOOPS, G.K. Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solution. *Journal of Sedimentary Petroleum*, Tulsa, OK., v. 43, p. 614-617, 1973.
- LLOYD, R.M. Porosity reduction by chemical compaction stable isotope model. *AAPG Bulletin*, Tulsa, OK., v. 61, n. 5, p. 809, 1977.
- LONGMAN, M.W. Carbonate diagenetic textures from Near-surface diagenetic environments. *AAPG Bulletin*, Tulsa, OK., v. 64, n. 4, p. 461-487, 1980.
- LOWENSTAM, H. A. Mineralogy, O¹⁸ / O¹⁶ ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing os the history of the oceans. *Journal of Geology*, Chicago, v. 69, p 241-260, 1961.
- MEISTER, E. M., GUARDADO, L. R., BELTRAMI, C. V. *Carta estratigráfica da Bacia de Campos*. Rio de Janeiro: PETROBÁS. DEPEX, 1983. 3p. (Comunicação Interna).
- MORROW, D.W., MAYERS, I. R. Simulation of limestone diagenesis: a model based on strontion depletion. *Canadian Journal of Earth Science*, v.15, n. 3, p. 376-396, 1978.
- MOULDOVANKI, E.P., LOHMANN, K.C. Isotopic and petrographic record of phreatic diagenesis: lower Cretaceous Sligo and Cupido formation. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 54, n. 3, p. 972-989, 1984.
- NEUGEBAUER, J. Fossil-diagenese Nr. 3: the diagenetic problem of chalk. The role of pressure solution and pure fluid. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 42, n. 1, p. 183-194, 1973.
- PILKEY, O.H., BLACKWEEDER, B.W. Mineralogy of the sand size carbonate fraction of some recent marine terrigenous and carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petroleum*, Tulsa, OK., v.38, n. 3, p. 799-810, 1968.
- RAO, C.P., GREEN, D.C. Oxygen and carbon - isotope composition of cold shallow - marine carbonates of Tasmania, Austrália. *Marine Geology*, Amsterdan, v. 53, p. 117-129, 1983.
- RODGERS, K. A., EASTON, A.J., DOWNES, C.J. The chemistry of carbonate rocks of Niuc Island, South Pacific. *Journal of Geology*, Chicago, v. 90, p. 645-662, 1982.
- SCHALLER, H. Estratigrafia da Bacia de Campos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. *Anais...* Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia, 1973. v. 3, p. 247-258.
- SCHOFIELD, J.C., NELSON, C.S. Dolomitization and Quartenary climate of Niue Island, Pacific Ocean. *Pacific Geology*, Tokio, v. 13, p. 37-48, 1978.
- SPADINI, A.R., ESTEVES, F.R., DIAS-BRITO, D., AZEVEDO, R.L.M. *et al.* The Macaé Formation, Campos Basin, Brazil: its evolution in the context of the initial history of the South Atlantic. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 261-272, 1988.
- SPADINI, A.R., PAUMER, L.M. *Os reservatórios Macaé no Campo de Pampo: o meio poroso e sua relação com as fácies deposicionais e a diagênese*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/CENPES, 1983. Relatório interno.
- STEHL, F.G., HOWER, J. Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 31, n.3, p. 358-371, 1961.
- TAKAKI, T., RODRIGUES, R. Isótopos estáveis do carbono e oxigênio dos calcários como indicadores paleoambientais - Bacia de Campos, Santos e Espírito Santo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...* Rio de Janeiro: Sociedade de Geologia, 1984. p. 4750-4762.
- TLIG, S. The SR and rare earth element (REE) behaviour during diagenesis of limestones in various environmental conditions. *Sedimentology*, Oxford, v. 32, p. 897-907, 1985.
- TUCKER, M. E. *Sedimentary petrology an introduction limestones*. New York: John Wiley & Sons, 1981. p. 96-157.
- VEIZER, J., DEMOVIC, R., TURAN, J. Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 5, n. 1, p. 5-22, 1971.
- VEIZER, J., DEMOVIC, R. Strontium as a tool in facies analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v.44, n. 1, p. 93-115, 1974.
- VEIZER, J., Diagenesis of Pre-Quaternary carbonates as indicated by tracer studies. *Journal of Sedimentary Petrology*, Tulsa, OK., v. 47, n. 2, p.565-581, 1977.
- VEIZER, J., LEMIEUX, J., JONES, B., GIGLING, M.R. Sodium: paleosalinity indicator in ancient carbonate rocks. *Geology*, Boulder, Co., v. 5, n. 2, 177-179, 1977.
- VEIZER, J. Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: ARTHUR, M. A. et al. (ed.) *Stable isotope in sedimentary geology*. Dallas, TX: SEPM, 1983. (SEPM Short Course, Notes 10).
- WANG, X., HU, Y.L., SCHMITT, R. A. Geochemistry of sediments on the Rio Grande Rise and the redox evolution of the South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v.52, n. 1, p. 201-208, 1988.
- WIGLEY, P. The distribution of strontium in limestones on Barbuda, West Indies. *Sedimentology*, Oxford, v. 20, n. 2, p.295 - 304, 1973.

EXPANDED ABSTRACT

The present study deals with the carbonate rocks of the Macaé Formation, Campos Basin. This basin is located in the northern part of the continental shelf, off the state of Rio de Janeiro, extending from Vitória to Cabo Frio highs.

Deposited in the Albian, the carbonates of the Macaé Formation consolidated the inauguration of marine sedimentation in the region. The different lithologies were deposited in structural highs, characterizing deposition in shoal systems. Oolitic facies, which displayed greater energy, occupy the central parts of shoals, while oncolitic facies were deposited on the flanks under conditions of moderate energy. The peloids were formed in partially protected regions, probably at the back of oolitic bars. The morphology of the rudaceous oncolites is quite irregular, indicating that they were formed in less agitated waters than the regular oncolites. The calcisiltites are believed to have been deposited below the wave base.

The carbonate mineral is low-magnesian calcite. Non-carbonate minerals do not exceed 1% of the total, with quartz predominating.

The transition from carbonate sediments to calcareous rock occurred through changes in the texture, mineralogy, and chemistry of the sedimentary particles.

The barium, copper, zinc, iron, manganese, potassium, sodium, strontium, magnesium, rare-earth, and stable isotope ($C-^{13}$, $C-^{12}$, $O-^{18}$, $O-^{16}$) contents of the carbonate rocks of this formation were analyzed and interpreted, based on the fraction soluble in hydrochloric acid. Barium was present or absorbed in detrital clays or found as $BaSO_4$, precipitated during diagenesis.

The low, homogenous values, for copper and zinc contents may indicate diagenetic waters with low original values. According to Morrow and Mayers (1978), in conventional diagenetic models involving the simple redistribution of elements in a series of dissolution-precipitation events, total zinc and copper in the volume of water percolating through the limestones becomes constant following initial events.

Iron and manganese contents were found to be low. When compared by means of graphic representation with data from Friedman (1969), these elements clearly indicated a marine origin. Mineralogically, the detected values are similar to those found in carbonate rocks formed primarily of aragonite and magnesian calcite.

It is known that when diagenesis takes place in a closed aqueous system, where mineralogical transformations occur without any outside source of manganese, iron, or calcium, the diagenetic calcite may contain roughly the same total sum of manganese and iron as the precursor carbonate. In an open system, where an outside source is available, the calcite may display high Fe/Ca and Mn/Ca ratios as compared with original mineralogy. The outside supply of trace elements may consist of solutions that penetrate the rock or may be in situ, coming from the clayey phase inside or adjacent to the grains.

Based on analysis of rocks with different diagenetic effects, it was concluded that diagenetic processes were of minor importance as far as final manganese and iron

content, for these elements underwent no exchanges in the diagenetic fluid (closed system), conserving instead their original values. Detected iron and manganese contents may indicate low continental weathering, thus characterizing an arid climate at the time of deposition. The fact that iron content is slightly higher than that of the marine carbonate sediments studied by Friedman (1969) is interpreted as a summation of the effects of diagenesis and of the less oxidizing depositional environment.

Potassium content is believed to be primarily associated to solid impurities and interstitial saline solutions. The high sodium content is believed to have been prompted by the summation of a number of processes, the most important of which being the presence of inclusions, based on the high chlorine values detected. It is important to note that even in the samples where little cementation has occurred, alkali values are high. Considering the low insoluble residue and high chlorine values detected in samples displaying different diagenetic effects, it can be suggested that the interstitial solutions presented high salinity during the process of precipitation, maintaining this high salinity during re-precipitation of the carbonates.

Strontium content ranges from 200 to 400 ppm in the area of the Pampo Field, while Enchova Field samples generally display values below 200 ppm. In the latter case, pore space has been obliterated by sparry calcite cement, believed to be the result of spending a longer period of time in an environment of meteoric waters. The lower strontium values likewise seem to reflect more effective action by the meteoric diagenetic environment. The action of diagenetic processes under conditions of intermediate water/rock ratios produces rock whose strontium content is controlled by original mineralogy. The studied rocks probably consisted of a mixture of aragonite and magnesian calcite. The variations in strontium content observed in the Pampo Field may have been caused by variation in the original mineralogy and/or by the action of the diagenetic process. At depths of over 2000 m, strontium values are under 300 ppm, while at lesser depths they range from 300 to 400 ppm. A more significant effect of diagenesis is one possible explanation for this difference. Another possibility is that increases in salinity with depth led to these variations. The coefficient of distribution of strontium in the calcites decreases as the concentration of cations increases and velocity of precipitation decreases. Therefore, calcite slowly precipitated in briny fluids can result in a low strontium content in the cement, ooids, and recrystallized fabric.

The dolomitization observed in Pampo Field samples appears to have taken place in a closed system for strontium, since this process prompted no alteration in strontium content in relation to equivalent limestones. The concentration of manganese oxide varies from 0.36% to 4.23%, reflecting the process of diagenetic alteration, with original mineralogy having a secondary action. Where dolomitization occurred, there is a strong correlation between the dolomite volume concentration. A general characteristic of the homogenous distribution

of rare earth elements in the studied rocks is the non-depletion or slight depletion of cerium as compared to lanthanum and niobium.

Cerium behavior has been used as an indicator of the redox potential of paleo-oceans. On this basis, it can be concluded that redox potential in the Macaé sea was not the same as present-day conditions, characterizing instead more restricted waters, with little circulation of oceanic waters.

Another characteristic of the current marine carbonates is enrichment of the HREE in relation to the LREE, caused by preferential leaching of the former by complexing, mainly organic matter. The distribution observed in this study suggests that continental waters with a low complexing agent content, especially organic matter, contributed to the marine environment. This corroborates the interpretation that the climate at the time of deposition was warm and arid.

From the study of isotopes it can be concluded that few changes in isotopic content occurred during diagenetic history. In other words, the subsequent re-equilibrium of the initial fabric occurred in a relatively closed system

for isotopes, with little or no carbon addition. Oxygen values vary in accordance with the greater action of the diagenetic events in the meteoric environment. Isotopic values characterize these samples as sediments that were deposited in a warm-water marine environment.

The diagenetic process began in a marine environment, where allochems underwent intense micritization, and cementation occurred in the form of fibrous cement, probably of magnesian calcite. Dissolution is observed in all facies. The period of meteoric waters is marked by a complete mineralogical transformation, neomorphism of grains and matrix, and recrystallization of the fibrous rims. Syntaxial cement and rhombohedral rims developed in this environment.

Cementation in mosaic form may have been produced by the continuous cementation in of the zone of meteoric waters. Plane and suture contacts are features that provide evidence of the effects of compaction. The stylolites occur below the oil/water contact.

Dolomitization is only slightly expressive in the studied limestones, occurring primarily in low-energy facies.