

**CARBONATOS RESERVATÓRIO DA FORMAÇÃO MACAÉ,  
BACIA DE CAMPOS, RJ, BRASIL.  
PARTE I – CONTRIBUIÇÃO À GEOQUÍMICA DOS CARBONATOS**

L.E.S. Robaina<sup>1</sup>, M.L.L. Formoso<sup>2</sup>, A.R. Spadini<sup>3</sup>

1. Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Porto Alegre, RS

2. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

3. CENPES-PETROBRÁS, Rio de Janeiro, RJ

## ABSTRACT

The Macaé Formation represents the episode of Open Continental Margin, narrow sea stage, of the Brazilian shelf tectono-sedimentary evolution.

The chemical values of minor and trace elements and isotopic values in the bulk samples are similar to other sediments originated in hot water shallow marine shelves. This restricted environment with high salinity is evidenced by the low specific diversity of foraminifers and high contents of alkalis and chlorine in the bulk samples. The content of  $\delta C^{13}$ , around +4, agrees with this idea.

The Macaé Formation carbonates were deposited in marine environments, just starting their diagenetic changes. In the marine environment the allochemical grains underwent an intense micritization and the cementation occurs as fibrous fringe around the grains.

The passage through a fresh water phreatic environment is marked by a complete mineralogical transformation, neomorphism, syntaxial cementation in echinoids and probable rhombohedral fringe. The continuous cementation in fresh water phreatic zone can occur because the rhombohedral fringe has been transformed into a mosaic that fulfill the pores. The less positive values of  $\delta C^{13}$  and the more negative values of  $\delta O^{18}$ , besides the lower Sr content of Enchova's samples, led to this interpretation.

## RESUMO

A Formação Macaé, objeto deste estudo, representa o episódio de Margem Continental Aberta, fase de mar estreito, da evolução tectono-sedimentar da Plataforma Brasileira.

Os valores de elementos químicos menores, traço e isotópicos apresentados na análise de rocha total são similares aos apresentados por sedimentos originados em plataformas marinhas rasas. Ambiente restrito com salinidade elevada fica demonstrado pela baixa diversidade de foraminíferos e valores elevados de álcalis e cloro em rocha total. Conteúdo de  $\delta C^{13}$  ao redor de +4 reforça esta idéia.

Os carbonatos da Formação Macaé se depositaram em ambiente marinho, iniciando, neste, sua história diagenética, representada pela micritização e a cimentação na forma de franja fibrosa em torno dos grãos.

A passagem por um ambiente freático meteórico está marcada por uma completa transformação mineralógica, neomorfismo, cimentação syntaxial em equinóides e, possivelmente, franja romboédrica. A contínua cimentação na zona freática meteórica pode resultar do fato da franja romboédrica transformar-se em um mosaico que preenche os poros. Os valores menos positivos de  $\delta C^{13}$  e mais negativos de  $\delta O^{18}$ , além do baixo conteúdo de Sr das amostras do Campo de Enchova, conduzem a esta interpretação.

## INTRODUÇÃO

A Formação Macaé é uma seqüência carbonática depositada durante o Albiano-Cenomaniano, na Bacia de Campos, costa afora do Rio de Janeiro, Brasil (Fig. 1).

A partir de testemunhos de sondagem dos carbonatos reservatório dos poços PM-5-RJS e EN-17-RJS, fez-se uma análise petrográfica em lâminas delgadas para identificação dos constituintes e dos processos diagenéticos atuantes nas rochas.

A mineralogia carbonática foi identificada através de difratometria de raios-X, usando-se tubo de cobre, velocidade de meio grau ( $2\theta$ ) por minuto, entre o intervalo de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $35^\circ$ .

Com base nos dados petrográficos e mineralógicos, procedeu-se a análise química de rocha total para elementos menores

e traço, em 60 amostras, nos laboratórios da GEOSOL e da UFRGS, segundo técnicas recomendadas por Gomes (1984).

As amostras foram atacadas por HCl e, na fase solúvel, determinou-se por Absorção Atômica e Espectrometria de Plasma os elementos magnésio, ferro, manganês, zinco, cobre, sódio, estrôncio e bário (Tabelas 1 e 2).

As amostras analisadas apresentam baixa percentagem de resíduo insolúvel, geralmente menores que 1%, caracterizando calcários bastante "puros".

Análises de isótopos de carbono e oxigênio, em rocha total, foram realizadas na PETROBRÁS, usando a técnica padrão de determinação (Craig, 1957). Todos os valores isotópicos, tanto para carbono co-

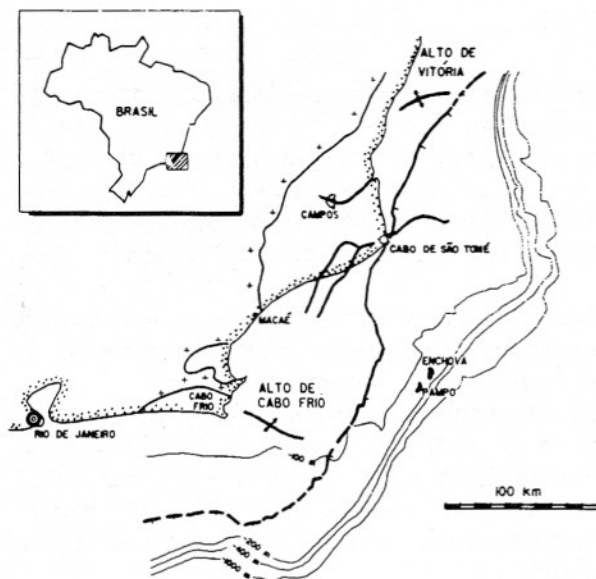


Figura 1 - Mapa de localização da Bacia de Campos.

mo para oxigênio, são apresentados em desvio por mil em relação aos padrões PDB e SMOV.

## CONSIDERAÇÕES GEOLÓGICAS

A Formação Macaé representa as fases iniciais do estágio oceânico, durante o Albiano-Cenomaniano, da Bacia de Campos (Fig. 2).

Devido a evidências de inconformidades regionais, diferenças litológicas e de história deposicional, esta unidade litológica foi dividida por Falkenhein et al. (1981) em Membro Macaé Inferior e Membro Macaé Superior. A seqüência carbonática da unidade Macaé Inferior representa uma deposição em um oceano epicontinental, similar ao Golfo Pérsico. As fácies foram depositadas em altos estruturais, com as diferentes litologias, caracterizando uma deposição em sistemas de baixios (shoals), na qual as fácies oolíticas de maior energia ocupam a parte central, enquanto as fácies oncolíticas são depositadas nos flancos dos baixios, em condições de energia moderada (Fig. 3).

Análise dos difratogramas evidencia que a calcita é o mineral predominante e, secundariamente, a dolomita.

A observação de rochas compostas inteiramente por calcita leva a concluir que o processo diagenético de transformação mineralógica foi bastante ativo, possivel-

mente durante a passagem destas rochas pelo ambiente freático meteórico.

A cimentação é outro importante processo diagenético, predominantemente carbonática, ocorrendo nas seguintes formas:

Cimento em franja - em forma de franja ao redor dos grãos, é pouco desenvolvido no reservatório de Enchova e, quando ocorre, constitui franja romboédrica restrita às fácies melhor selecionadas. A cimentação em forma de franja é bastante comum e ocorre de forma fibrosa ou romboédrica.

Calcita fibrosa em calcários antigos pode representar calcita magnesiana modificada durante a diagênese com perda de Mg, ou pode resultar da calcitização da aragonita.

Romboedros calcíticos sobre a superfície dos grãos pode ser o primeiro cimento da zona freática meteórica. Segundo Farias et al. (1986), pode ser interpretado como recristalização da franja fibrosa em ambiente meteórico ou em subsuperfície.

Cimento em mosaico - constituído por cristais romboédricos que obstruem total ou parcialmente os poros.

Este mosaico espático é 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. Em alguns locais, aparece precedido por franja romboédrica delgada. Spadini & Paumer (1983) caracterizam como originado em ambiente freático meteórico, pois o arcabouço não mostra efeitos de soterramento significativo.

Cimento sintaxial em equinóides - é comum tanto no Campo de Pampo como no de Enchova. Pode ser observado em todas as fácies.

A dissolução é observada em todas as fácies. Segundo Falkenhein (1981), o principal processo de dissolução no Calcário Macaé se daria em ambiente vadoso meteórico.

Micritização ocorre ao redor de fragmentos de conchas de moluscos e em substituição total aos oncolitos, oólitos e pelóides.

Nos calcarenitos oolíticos, não cimentados, os contatos planos evidenciam o efeito da compactação, enquanto que contatos saturados são também observados em algumas fácies oncolíticas. Os estilólitos ocorrem abaixo do contato petróleo/água.

Nas fácies de menor energia, a matriz

Tabela 1 – Análises químicas - rocha total - Campo de Pampo.

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	260	L20	6	3	-
1931,25	11A	19	0.55	0.06	-	-	-	-	-	-	-
1933,85	54A	15	-	-	548	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	796	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	-
2025,60	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	14	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	1	2	-
2125,05	28A	18	0.82	0.07	2000	120	230	24	6	-	2650

- não foram analisados para o elemento; L - abaixo do limite



Tabela 2 – Análises químicas - rocha total - Campo de Anchova.

Prof. (m)	Amostra	Mn (ppm)	MgO (%)	Fe (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Zn (ppm)	Cl (ppm)
2428,35	F-EN	21	0.80	0.08	0.10	0.25	210	24	5	250
2428,50	EM-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	4	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	6	300

L - abaixo do limite

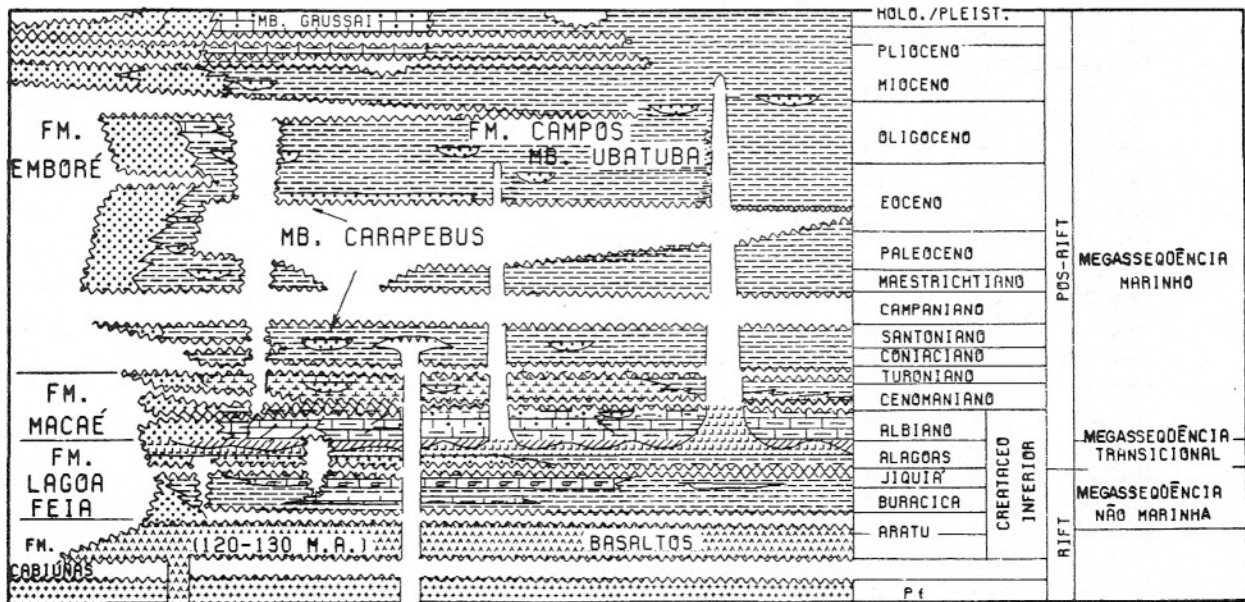


Figura 2 – Coluna estratigráfica da Bacia de Campos (modificada de Guardado et al., 1989).

micrítica está parcial ou totalmente substituída por microespato.

A dolomitização é pouco expressiva nos calcários estudados, ocorrendo principalmente nas fácies de baixa energia.

### GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL

A transição de sedimentos carbonáticos para rocha calcária ocorre através de mudança de textura, mineralogia e química das partículas sedimentares.

A mineralogia dos carbonatos é um fator importante para determinar a concentração de elementos traço em sua estrutura. As largas celas de aragonita, ortorrômbicas, incorporam, preferencialmente, cátions

maiores que o cálcio (Sr, Na, Ba), enquanto, as pequenas celas romboédricas da calcita favorecem a concentração de cátions menores (Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd).

Sabe-se que as águas meteóricas são comumente saturadas em calcita e insaturadas em calcita magnesianas e aragonita. Como resultado, tais águas tendem a dissolver os dois últimos minerais e precipitar calcita diagenética. Este processo de dissolução-reprecipitação se dá predominantemente abaixo do lençol freático, onde a passagem da calcita magnesianas e aragonita para calcita tende a mudar a composição dos elementos traço na calcita, que se forma em equilíbrio com a água diagenética, em relação à dos minerais originais.

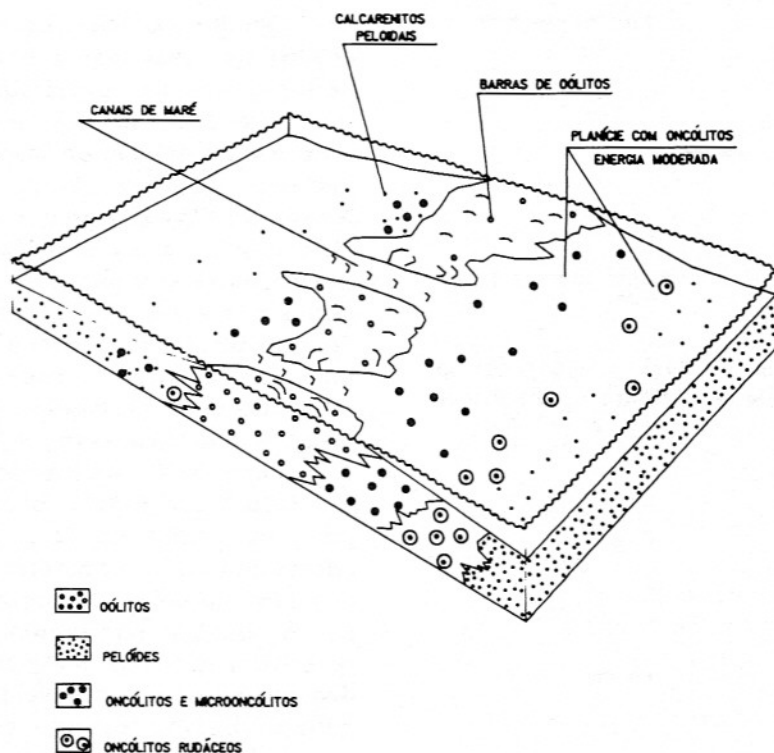


Figura 3 – Bloco diagrama ilustrando os principais tipos de ambientes presentes na área de Enchova na época de deposição dos carbonatos que hoje constituem as rochas - reservatório de Macaé.

Esta água, pela constante interação com minerais carbonáticos, assume uma composição que é uma consequência do efeito composto de muitas etapas de dissolução-reprecipitação.

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 Mg/Ca comandada pela rocha e, ao mesmo tempo,  $\delta O^{18}$  controlado pela água. Esta dicotomia é por sinal muito comum na diagênese de rochas carbonáticas. Similar discrepância, embora de menor magnitude, pode existir entre os vários elementos traço e entre os elementos traço e os isótopos de carbono.

### Distribuição dos Elementos

**Bário** - O bário nas rochas carbonáticas pode estar adsorvido nas argilas detríticas ou como  $BaSO_4$ , precipitado durante a diagênese. O mecanismo de incorporação do Ba nos carbonatos não parece ser um simples resultado de uma discriminação inorgânica, mas antes, envolveria a troca de cátions por ânions adsorvidos na superfície de organismos. Na diagênese, o Ba é re-

distribuído por toda a rocha. Puchelt (1972, in Rodgers et al., 1982) indica que a incorporação do Ba depende mais da água e do ambiente que da química cristalina do mineral envolvido. Friedman (1969) analisou vários grupos de sedimentos e fósseis de ambientes meteóricos e marinhos, caracterizando dois campos distintos. Utilizou para isso análise de Ba e Mn (Figs. 4 e 5). 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 (Tabelas 1 e 2) 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. Isto indica, que nenhuma mudança importante ocorreu na água intersticial através da história diagenética da rocha.

**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 o enriquecimento ou o empobrecimento dos elementos.

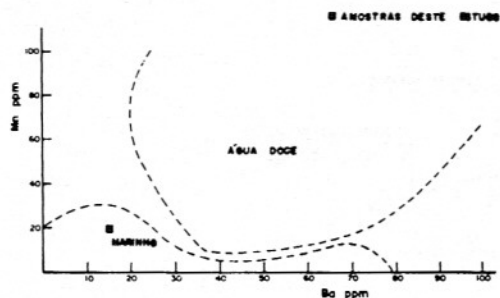


Figura 4 - Diagrama de bário x manganês de sedimentos carbonáticos marinhos e meteóricos (Friedman, 1969).

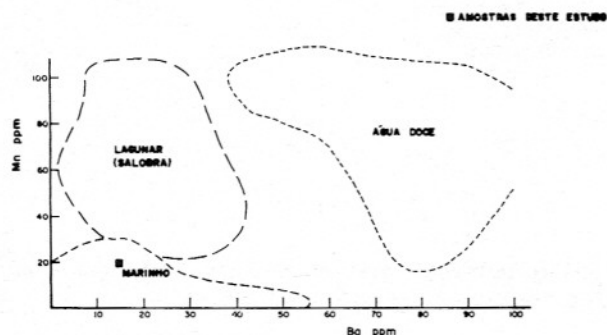


Figura 5 - Diagrama de bário x manganês de sedimentos carbonáticos marinhos, lagunares e meteóricos (Friedman, 1969).

No processo diagenético de transformação mineralógica, a calcita diagenética formada, tende a ter uma composição em equilíbrio com a razão Mg/Ca da solução diagenética. O Zn e o Cu apresentam coeficientes de distribuição maior que a unidade, 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 (Tabelas 1 e 2), sugerindo a atuação de águas diagenéticas com baixas concentrações originais. Segundo Morrow & Meyers (1978), em modelos diagenéticos convencionais envolvendo simples redistribuição de elementos em uma série de eventos de dissolução-reprecipitação, a soma de Zn e Cu nas águas intersticiais de calcários torna-se constante depois dos primeiros eventos. Assim, o conteúdo destes elementos na calcita precipitada desta solução pode ser constante e, relativamente, baixo.

Estudos experimentais de Kitano et al. (1976) mostram que a adsorção de ambos os elementos na superfície da calcita e da aragonita depende, principalmente, da salinidade e da origem do mineral, ao invés da natureza químico-cristalina. Schofield & Nelson (1978) sugerem que, em salmouras hipersalinas, o Zn e também o Cu têm reduzidas suas atividades.

**Manganês e Ferro** - O conteúdo de Mn e Fe está relacionado com a mineralogia original do sedimento, condições físico-químicas da água no ambiente de deposição e processos diagenéticos. Além disso, Burns & Baker (1987) correlacionam os teores de Fe e Mn à quantidade de material detrítico, pois, os óxidos de Fe e Mn poderiam ser adsorvidos 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 diagenese. Então, segundo os autores, locais com baixa taxa de sedimentação siliciclástica e baixa frequência de mineral detrítico apresentariam teores reduzidos 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. Além disso, o potencial de oxirredução do ambiente de deposição é um fator controlador. O Fe e o Mn são incorporados na estrutura cristalina dos carbonatos somente em estado reduzido; por isso, o potencial de oxirredução 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, causado pela maior concentração destes nas águas diagenéticas meteóricas. Ainda segundo o autor, o enriquecimento seria maior para um mineral precursor aragonítico que calcítico, porque o primeiro contém, originalmente, menos manganês e ferro. Entretanto, segundo Bencini & Turi (1974), o Mn pode ser um bom indicador paleoambiental, melhor que o Sr, pois não sofreria significativa mudança durante a diagenese, especialmente durante as transformações mineralógicas.



As amostras estudadas caracterizam-se por baixos valores de Fe e Mn (Tabelas 1 e 2). Quando se compara com os dados de Friedman (1969), as Figuras 4, 5 e 6 mostram uma clara tendência de se localizarem no campo das amostras de origem marinha. Mineralogicamente, os valores apresentados são semelhantes aos encontrados para rochas carbonáticas formadas predominantemente de aragonita e calcita magnesiana.

Sabe-se que, em um sistema aquoso "fechado", onde as transformações mineralógicas ocorram 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 "aberto", com fonte externa, a calcita pode ter alta razão Fe/Ca e Mn/Ca relativa à mineralogia original. O suprimento externo de elementos traço pode ser ligado a soluções externas que penetram na rocha, ou ser associado à fase argilosa "in situ" 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 das rochas carbonáticas em estudo, por estes elementos não sofrerem trocas com o fluido diagenético (sistema fechado), conservando os teores originais. Os valores apresentados pelo ferro e manganês podem indicar baixo intemperismo continental, caracterizando clima árido quando da deposição dos carbonatos da Formação Macaé Inferior. O teor de ferro levemente superior aos sedimentos carbonáticos marinhos, apresentados por Friedman (1969), é interpretado como resultante do efeito da diagênese e do ambiente deposicional de águas menos oxidantes.

**Sódio e Potássio** - Frequentemente, o conteúdo de álcalis dos calcários tem sido atribuído à presença de grãos de impurezas sólidas não carbonáticas, tais como argilominerais ou feldspatos, ou por contaminação por soluções salinas intersticiais.

Heier & Billings (1970b, in Rodgers et al., 1982) registram o conteúdo de K dos sedimentos e rochas carbonáticas como estando presente, quase exclusivamente, na fração não-carbonática. Estudos iniciais, realizados por Fritz & Katz (1972) e Land & Hoops (1973), sobre rochas carbonáticas, sugerem que o conteúdo de sódio na fração não-silicática pode refletir a salinidade de suas respectivas soluções originais

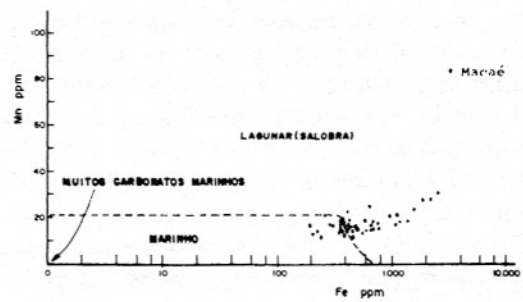


Figura 6 - Diagrama de ferro x manganês de sedimentos carbonáticos marinhos e lagunares (Friedman, 1969).

e/ou diagenéticas.

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

1. substituição na estrutura de  $\text{CaCO}_3$  - devido ao gradiente de eletropotencial gerado por átomos ligados parcialmente às camadas superficiais de crescimento dos cristalitos, permitindo a entrada de Na nas camadas de  $\text{CaCO}_3$ , de modo que subsequente covariância ocorre entre a concentração de sódio do carbonato resultante e a salinidade da solução na qual eles crescem;
2. associado com aluminossilicatos - uma parte de sódio é sem dúvida associada à fração não-carbonática das rochas, particularmente aos argilominerais. Pode-se supor que elevada proporção de sódio da fração não-carbonática tenha sido lixiviada de fácies com alto conteúdo de resíduo insolúvel. Entretanto, as amostras em estudo são formadas por rochas carbonáticas praticamente "puras", com muito baixo teor de resíduo insolúvel;
3. inclusões nos carbonatos - a presença de inclusões sólidas e líquidas, particularmente NaCl, pode ser uma promissora alternativa. Então, os altos valores de sódio combinados com ampla extensão dos dados (300 a 2000 ppm) podem refletir a presença de inclusões sólidas de NaCl ou ser reflexo da destruição de delgadas inclusões fluidas.

Land & Hoops (1973) observaram 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.

A partir desta discussão, pode-se con-



cluir que o K estaria predominantemente associado a impurezas sólidas e soluções salinas intersticiais. O elevado conteúdo de sódio deve ser provocado por uma somatória de todos os processos, sendo mais importante a presença de inclusões, baseando-se nos altos valores apresentados para o cloro (Tabelas 1 e 2). Uma importante observação é que, mesmo em amostras onde o processo de cimentação é baixo, os valores de álcalis são elevados. Considerando-se o baixo teor de resíduo insolúvel e o alto teor 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 característica da solução circundante.

O Sr ocorre, preferencialmente, nas camadas de aragonita. Isto 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  $(0,86 \pm 0,04) \times 10^{-2}$ . Quando a salinidade da água marinha for 3 a 4 vezes maior que a salinidade 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  $0,32 \times 10^{-2}$ . Águas subsuperficiais mostram ampla extensão em Sr, mas a grande maioria tem razão Sr/Ca menor que  $1 \times 10^{-2}$ .

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

movimento de fluidos intersticiais, através da rocha.

Muitos autores têm notado que os calcários antigos têm uma distribuição aproximadamente bimodal com relação ao conteúdo de Sr. Essa bimodalidade reflete diferenças mineralógicas originais e o efeito da diagênese. O grupo de teor alto de Sr é formado por sedimentos em que predomina a aragonita que, apesar de na diagênese perderem muito Sr, mantêm os valores elevados devido a altos valores iniciais (9000 ppm). Também pertencem a este grupo sedimentos ricos em calcita, pois o efeito diagenético é menos intenso, ocorrendo pouca perda de Sr original (700-1000 ppm). O grupo com baixo conteúdo de Sr é formado por sedimentos onde a calcita magnesiana é o mais importante constituinte, sendo na diagênese bastante empobrecido o conteúdo original (1000-2000 ppm).

Porosidade e acidez da água subterrânea também parecem ter influência no conteúdo de Sr dos calcários. Carbonatos de margem da plataforma (grainstones) podem favorecer uma maior lixiviação de Sr quando comparados nos lamitos. Águas subterrâneas ácidas parecem favorecer uma maior lixiviação de Sr (Morrow & Mayers, 1978). A acidez da água é controlada pela  $pCO_2$ , 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 em 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 muito pouca influência na concentração de Sr. Segundo os autores, uma rocha com 4% de resíduo insolúvel, mesmo com uma concentração de 500 ppm de Sr, não influenciaria a rocha total em mais que 20 ppm. Nas rochas em estudo, o conteúdo de resíduo insolúvel é inferior a 1%, podendo considerar-se desprezível a sua influência no conteúdo de Sr.

As amostras carbonáticas estudadas mostram valores entre 200 a 400 ppm de Sr, área de Pampo, enquanto as amostras do Enchova mostram valores, em geral, mais baixos que 200 ppm (Tabelas 1 e 2). As amostras, no Campo de Enchova, apresentam a porosidade obliterada por cimento de calcita espática, que deve ter se origi-

nado por uma maior permanência em 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, a julgar pelos constituintes originais da rocha. As variações no conteúdo de Sr nas amostras do Campo de Pampo podem ser provocadas por variação na mineralogia original e/ou na atuação do processo diagenético. Observa-se (Tabela 1) que, em profundidades maiores que 2000 m, os valores de Sr são menores que 300 ppm enquanto que, em profundidades menores, os valores estão entre 300 e 400 ppm. O efeito mais marcante 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 & Usdowski (1976, in Veizer, 1977), o coeficiente de partição de Sr na calcita diminui com o aumento da concentração de cátions, como também, com a lenta velocidade de precipitação; portanto, uma calcita lentamente precipitada em fluido tipo salmoura pode resultar em baixo Sr no cimento, óides e na fábrica recristalizada.

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

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

Análises de rochas e sedimentos carbonáticos têm demonstrado que o conteúdo de MgO depende muito da mineralogia carbonática dominante.

No processo diagenético, a fase mineralógica precipitada pode sofrer um empobrecimento ou enriquecimento de Mg, dependendo do precursor. Quando o precursor for calcita magnesiana, ocorre um em-

pobrecimento de Mg na calcita diagenética e quando o precursor for aragonita, pode ocorrer um enriquecimento de Mg, dependendo da composição da água diagenética.

Os valores de MgO apresentados pelas amostras da Formação Macaé podem ser associados a valores apresentados por rochas formadas por aragonita e calcita magnesiana, que apresentam um equilíbrio pós-deposicional com águas diagenéticas meteóricas.

A calcita magnesiana libera o Mg para a solução durante as transformações mineralógicas. Segundo Schofield & Nelson (1978), os íons  $Mg^{+2}$  perdidos pela calcita magnesiana podem ter importante contribuição para a dolomitização.

## ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO E CARBONO

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

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

Nos carbonatos, 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 & Weber (1964), a composição  $\delta C^{13}$ , que separa amostras marinhas das de água doce, é por volta de -2%.

As amostras da Formação Macaé analisadas apresentam valores positivos de  $\delta C^{13}$ , variando de 3,4% a 4,8% no Campo de Pampo e, de 2,7% a 3,4% no Campo de Enchova (Tabela 3), apresentando composição isotópica típica dos sedimentos marinhos (Fig. 7).

A diferença no conteúdo de  $\delta C^{13}$  entre os carbonatos marinhos e de água doce é atribuída a uma variável contribuição de  $\delta C^{13}$  deficiente de plantas terrestres e húmus que são adicionados ao ambiente de água doce, mas que têm, relativamente, menor influência no ambiente marinho.

Além da discriminação entre ambiente marinho e de água doce, a composição isotópica de oxigênio e carbono pode ser

Tabela 3 – Isótopos estáveis de carbono e oxigênio.

Prof. (m)	Amostras	O <sup>18</sup>	C <sup>13</sup>	Fácies
1942,15	13B	-1,64	3,75	CAR Oncolítico/oolítico
1949,65	1B	-1,74	4,31	CAR Microoncolítico
1983,50	9B	-1,82	4,37	CAR Oolítico
2040,70	50B	-2,49	4,79	CAR Onc. gross./nal sel.
2078,55	18B	-2,39	3,80	CAR Oncolítico/oolítico
2086,70	25B	-2,43	3,49	CAR Oncol. gross./nal sel.
2112,70	26B	-2,58	3,69	CAR Microoncolítico
2115,65	7B	-2,58	4,16	CAR Microoncolítico
2123,20	22B	-2,56	3,46	CAR Microonc. c/oncol. disp.
2125,05	28B	-2,54	3,74	CAR Microonc. c./oncol. disp.
2428,35	F-EN	-4,22	3,33	CAR Oncolítico
2428,50	FN-01	-3,86	3,38	CAR Oncolítico/microonc.
2430,10	G-EN	-4,83	2,95	CAR Oolítico/oncolítico
2476,45	EN-07	-4,66	2,70	CAR Oolítico
2486,35	EN-08	-4,13	3,27	CAR Oncolítico
2499,70	M-EN	-4,16	2,86	CAR Oncolítico/microonc.

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

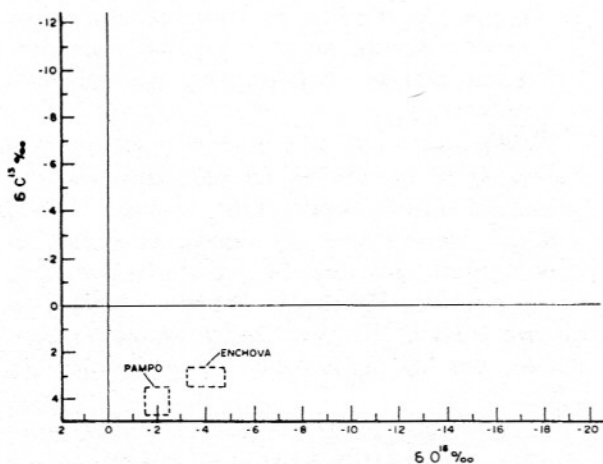


Figura 7 – Composição isotópica de carbono e oxigênio de carbonatos (Keith & Weber, 1964).

usada, segundo Rao & Green (1983), para diferenciar carbonatos de águas marinhas quentes e águas marinhas frias.

A diferença isotópica de carbonatos marinhos de águas quentes e frias pode ser expressa pelos seguintes padrões (Rao & Green, op. cit.):

(a) os valores de  $\delta O^{18}$  dos carbonatos de águas rasas e quentes são enriquecidos ao redor de +1,7%, quando determina-

dos na fração calcítica. Estes apresentam valores isotópicos próximos ao conteúdo da aragonita e calcita magnésiana, enquanto os sedimentos de águas frias, apresentam valores próximos à calcita, porque são predominantemente formados de calcita;

- (b) a ocorrência de um certo enriquecimento de  $\delta O^{18}$  devido à salinidade comumente acima do normal pela evaporação da água oceânica em ambientes deposicionais quentes, enquanto existe um leve empobrecimento de  $\delta O^{18}$  devido à ascensão de águas profundas com baixa salinidade em ambiente de plataforma com águas frias;
- (c) carbonatos de plataforma de água fria têm apreciável contribuição de carbono orgânico de águas profundas ascendentes.

Os dados isotópicos dos carbonatos locados no gráfico da Figura 8 mostram que a composição de  $\delta C^{13}$  se concentra dentro deste campo, enquanto, a do  $\delta O^{18}$  apresenta, em algumas amostras do Campo de Pampo, um leve deslocamento e, nas do Campo de Enchova são mais negativas. Isto é possivelmente provocado pela atuação dos eventos diagenéticos em águas meteóricas, que tendem a ser mais negativas.



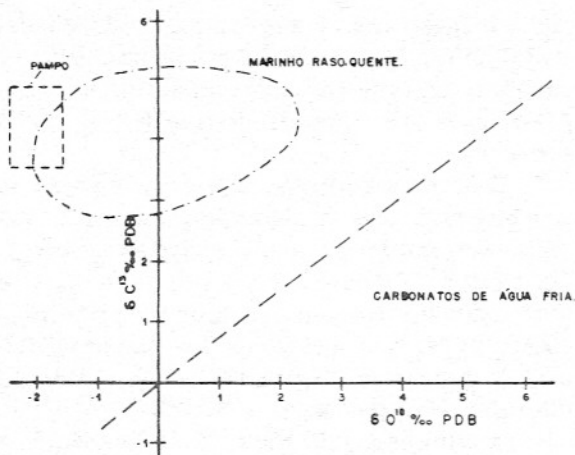


Figura 8 - Variação isotópica de carbono e oxigênio em sedimentos marinhos de água quente e de água fria (Rao & Green, 1983).

A análise dos valores de  $\delta O^{18}/\delta C^{13}$  dos carbonatos da Formação Macaé Inferior (principalmente as amostras de Pampo), mostram valores muito próximos a de constituintes e sedimentos marinhos. Isso parece indicar que poucas trocas ocorreram

no conteúdo isotópico através da história diagenética, ou seja, 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  $\delta C^{13}$ , relativos às amostras do Campo de Pampo. Isto é reforçado pelos valores relativamente mais negativos de  $\delta O^{18}$  e menor conteúdo de Sr na rocha total. O efeito da diagênese nos valores de  $\delta O^{18}$  pode ser observado na Figura 9, onde o aumento da diagênese provoca um empobrecimento em  $\delta O^{18}$ .

Pode-se inferir, a partir dessa observação, que a fonte do cimento que ocorre nos carbonatos da Formação Macaé são as próprias rochas do Macaé, sem ingresso de fonte externa.

### CONCLUSÕES

A margem continental brasileira é caracterizada por quatro episódios sucessivos de evolução das margens continentais do

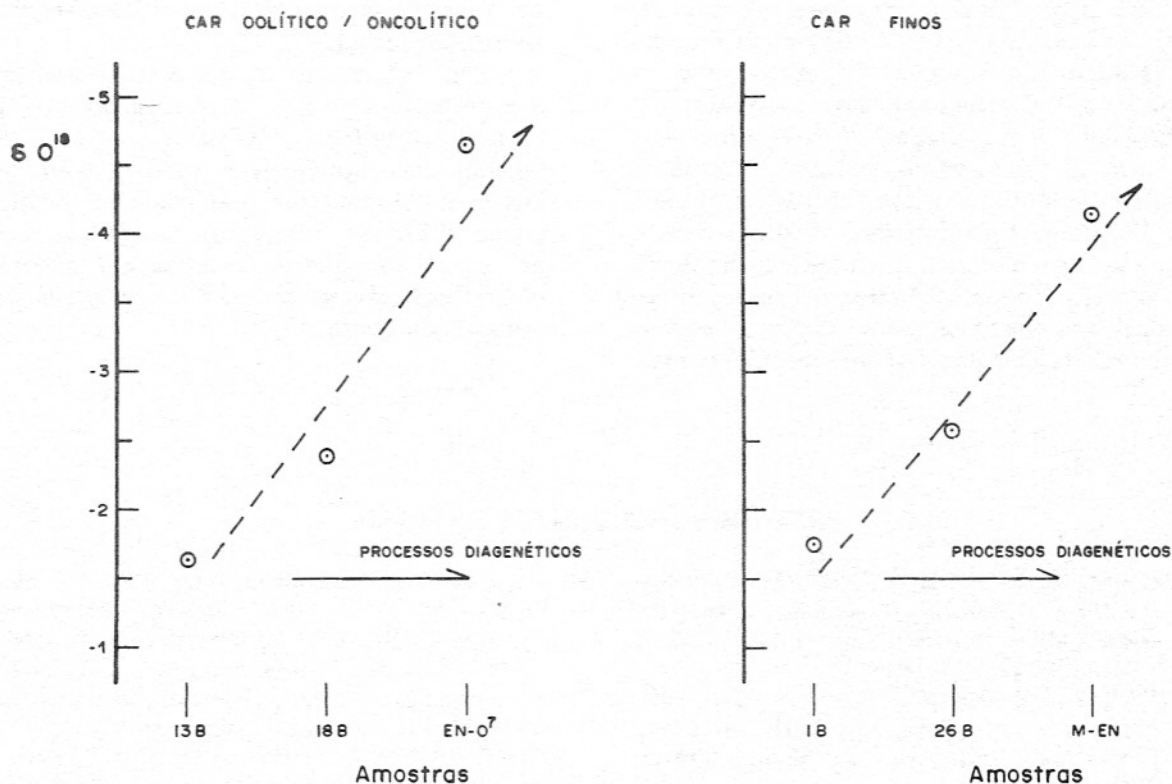


Figura 9 - Comparação entre o avanço dos processos diagenéticos e a razão  $O^{18}/O^{16}$  das amostras do Macaé Inferior.

tipo Atlântico. A Formação Macaé representa o episódio de margem continental aberta, fase de mar estreito.

Representam uma deposição em oceano epicontinental, similar ao Golfo Pérsico. Os valores de MgO encontrados nas rochas do Macaé Inferior são similares aos encontrados para sedimentos característicos de plataforma.

A presença de clima quente e árido é bem representada pelos dados geoquímicos. Os valores muito baixos de resíduo insolúvel indicam uma baixa contribuição continental. O conteúdo de Mn e de Fe são interpretados como indicativo de clima árido. Franz (1987) sugere, por estudos petrográficos, um tempo de exposição maior em ambiente meteórico das amostras de Enchova. Apesar disto, pode-se concluir que os carbonatos deste estudo se formaram em águas rasas e quentes. Os dados paleontológicos (Dias-Brito, 1982), isotópicos (Spadini et al., 1988) e de elementos traço, deste estudo, corroboram com essa interpretação.

Na diagênese, a assembléia carbonática marinha original composta por aragonita, calcita magnesiana e calcita é convertida em calcita diagenética estável através do 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 o 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 (sem adição de carbono novo) tomar lugar, então o  $\delta C^{13}$  primá-

rio é o fator controlador, tendo sido observada pouca troca do  $\delta C^{13}$ . Entretanto, se carbono externo for adicionado ao sistema, pode provocar grande variação na razão  $C^{13}/C^{12}$ .

Dados paleontológicos e petrográficos demonstram que a deposição ocorreu em ambiente marinho raso de águas quentes. Os teores de bário, ferro e manganês e o conteúdo de isótopos estáveis, principalmente  $\delta C^{13}$ , são similares aos encontrados nos sedimentos depositados em ambiente marinho de águas rasas e quentes.

A elevada salinidade é indicada pelo elevado conteúdo de álcalis, concomitante com os elevados valores de cloro das rochas da Formação Macaé Inferior. Os baixos valores de Zn e Cu podem sugerir, segundo Schofield & Nelson (1978), condições de alta salinidade. Os valores de  $\delta C^{13}$  reforçam esta interpretação.

O conteúdo de estrôncio depende da mineralogia original e do efeito diagenético. As amostras do Campo de Enchova apresentam valores de Sr inferiores aos encontrados no Pampo. Isso pode ser provocado por um tempo maior de exposição aos fluidos do ambiente freático meteórico. Valores menos positivos de  $\delta C^{13}$  e mais negativos de  $\delta O^{18}$  das amostras de Enchova, em relação às de Pampo, parecem reforçar esta interpretação.

Os valores de  $\delta O^{18}$  sofrem um leve empobrecimento nas amostras com maior efeito de diagênese. Os valores de  $\delta C^{13}$  não apresentam significativa modificação, podendo-se considerar um sistema praticamente fechado, sem fonte isotópica externa, sugerindo que a fonte para a cimentação, predominantemente, são os próprios carbonatos da bacia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENCINI, A. & TURI, A. (1974) Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Hima Valley, Northern Apennines. *J. Sedim. Petrol.*, **44**(3): 774-782.
- BURNS, S.J. & BAKER, P.A. (1987) A geochemical study of dolomite in the Monterey Formation, California. *J. Sedim. Petrol.* **57**(1): 128-139.
- CRAIG, H. (1957) Isotopic standards of carbon and oxygen and corrections factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**: 133-149.
- DIAS-BRITO, D. (1982) Evolução paleoecológica da Bacia de Campos durante a deposição dos calcilitos, margas e folhelhos da Formação Macaé (Albiano-Cenomaniano). *Bolet. Téc. Petrobrás*, **25**(2): 84-97.
- DIAS-BRITO, D. (1987) A Bacia de Campos no Mesocretáceo: uma contribuição à paleoceanografia do Atlântico Sul primitivo. *Rev. Bras. Geoc.*, **17**(2): 162-167.
- DICKSON, J.A.D. & COLEMAN, M.L. (1980)

- Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestones diagenesis. *Sedimentology*, **27**: 107-118.
- ESTEVEES, F.R.; SPADINI, A.R.; SAITO, M. (1987) A sedimentação albo-turoniana (Formação Macaé) da Bacia de Campos. 1º Simp. Geol. Reg. RJ-ES, Rio de Janeiro, 27-42.
- FALKENHEIN, U.F.H.; FRANK, M.R.; CAROZZI, A.V. (1981) Petroleum geology of the Macaé formation (Albian-Cenomanian), Campos basin, Brazil - Carbonate microfacies - depositional and models - natural and experimental porosity. CENPES/DINTEP, Petrobrás, Rio de Janeiro, nº 11, 140p.
- FARIAS, R.T. de; MENEZES, A.C.L.; SPADINI, A.R. (1986) Estudo faciológico e de reservatório dos calcários Macaé no poço 7-PM-5-RJS. CENPES/SUPEG/DIGER, Petrobrás, Relatório Interno, 41p.
- FRANZ, E.P. (1987) Análise da geologia de reservatório dos carbonatos da Formação Macaé do Campo de Enchova-Bacia de Campos, Brasil. Ouro Preto, Univ. Fed. Ouro Preto, Dissertação de mestrado, 120p.
- FRIEDMAN, G.M. (1969) Trace elements as possible indicators in carbonate sediments. *S.E.M.P.* nº 14, 193-198.
- FRITZ, P. & KATZ, A. (1972) The sodium distribution of dolomite crystals. *Chem. Geology*, **72**: 170-194.
- GOMES, C.B. (1984) Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. São Paulo, Edgar Blücher, Pró-minério, 218p.
- KEITH, M.L. & WEBER, J.N. (1964) Carbon and oxygen isotopic composition of skeletal limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1787-1816.
- KITANO, Y.; NOBUKO, K.; YOSHIOKA, S. (1976) Absorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journ.*, **10**: 175-179.
- LAND, S. & HOOPS, G.K. (1973) Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Jour. Sed. Petrology*, **43**: 614-617.
- LOWENSTAM, H.A. (1961) Mineralogy, O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing of the history of the oceans. *J. Geol.*, **69**: 241-260.
- MORROW, W. & MAYERS, I.R. (1978) Simulation of limestone diagenesis - a model based on strontium depletion. *Can. J. Earth Sci.*, **15**(3): 376-396.
- RAO, C.P. & GREEN, D.C. (1983) Oxygen - and carbon - isotope composition of cold shallow - marine carbonates of Tasmania, Australia. *Marine Geology*, **53**: 117-129.
- RODGERS, K.A.; EASTON, A.J. & DOWNES, C.J. (1982) The chemistry of carbonate rocks of Niue Island, South Pacific. *J. Geology*, **90**: 645-662.
- SCHALLER, H. (1973) Estratigrafia da Bacia de Campos. 27º Congr. Bras. Geol., Aracaju, **3**: 247-258.
- SCHOFIELD, J.C. & NELSON, C.S. (1978) Dolomitization and Quaternary climate of Niue Island, Pacific Ocean. *Pacific Geology*, **13**: 37-48.
- SPADINI, A.R.; ESTEVES, F.R.; DIAS-BRITO, D.; AZEVEDO, R.L.M.; RODRIGUES, R. (1988) The Macaé Formation, Campos Basin, Brazil: its evolution in the context of the initial history of the South Atlantic. *Rev. Bras. Geoc.*, **18**(3): 261-272.
- SPADINI, A.R. & PAUMER, L.M. (1983) Os reservatórios Macaé no Campo de Pampo: o meio poroso e sua relação com as fácies deposicionais e a diagênese. PETROBRÁS/CENPES, relatório interno, 53p.
- TAKAKI, T. & RODRIGUES, R. (1984) Isótopos estáveis do carbono e oxigênio dos calcários como indicadores paleoambientais - Bacia de Campos, Santos e Espírito Santo. *Anais 33º Congr. Bras. Geol.*, Rio de Janeiro, 4750-4762.
- VEIZER, J. (1977) Diagenesis of Pre-Quaternary carbonates as indicated by tracer studies. *J. Sedim. Petrol.*, **47**(2): 565-581.
- VEIZER, J. (1983) Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. *Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists (SEMP), Short Course*, No. 10, Cap. 3, 100p.
- VEIZER, J. & DEMOVIC, R. (1974) Strontium as a tool in facies analysis. *J. Sedim. Petrol.*, **44**(1): 93-115.
- VEIZER, J.; DEMOVIC, R.; TURAN, J. (1971) Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sediment. Geol.*, **5**: 5-22.
- VEIZER, J.; LEMIEUX, J.; JONES, B.; GIBLING, M.R.; SVELLE, J. (1977) Sodium: paleosalinity indicator in ancient carbonate rocks. *Geology*, **5**: 177-179.
- WIGLEY, P. (1973) The distribution of strontium in limestones on Barbuda, West Indies. *Sedimentology*, **20**: 295-304.