UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE ALVES FARIAS

PETROGÊNESE DE CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA, APTIANO DA BACIA DE SANTOS



CURITIBA

2018

FELIPE ALVES FARIAS

PETROGÊNESE DE CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA, APTIANO DA BACIA DE SANTOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Curso de pós-graduação em Geologia, setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná

Orientadora: Profa. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger

Coorientador: Prof.Dr. Almério Barros França

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

F224p Farias, Felipe Alves
Petrogênese de carbonatos acamadados da formação Barra Velha, aptiano da Bacia de Santos / Felipe Alves Farias. – Curitiba, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger.
Coorientador: Prof. Dr. Almério Barros França.

1. Bacias hidrográficas. 2. Carbonatos evaporíticos. 3. Salmouras hidrotermais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. III. França, Almério Barros. IV. Título.

CDD: 551

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FELIPE ALVES FARIAS** intitulada: **PETROGÊNESE DE CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA, APTIANO DA BACIA DE SANTOS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Maio de 2018.

ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

PETER SZATMARI
Avaliador Externo (PETROBRAS)

RICARDO JORGE JAHNERT
Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabalho aos meus pais, Wantuir e Ana, e aos meus irmãos, Fabrício, Flávio e Anna.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado saúde para viver bem até o momento!

Agradeço à minha família, meus pais, Wantuir e Ana, e meus irmãos, Fabrício, Flávio e Anna Vitória, por serem minha fortaleza emocional! Estamos juntos para o que der e vier! Amo vocês!

Agradeço aos meus amigos Adílson, Eduardo e Marcelo pelo companheirismo de sempre nas minhas constantes viagens à estimada Belo Horizonte!

Agradeço à Petrobras e em especial ao Geólogo Carlos Henrique Lima Bruhn por apoiarem este projeto de mestrado em toda a sua complexidade, desde a liberação dos dados até o financiamento do trabalho em Curitiba.

Agradeço à minha gerente Helga e aos meus colegas da GSE pelo apoio das mais diversas formas durante a realização do trabalho e pelas infindáveis discussões durante esses dois anos. Em especial ao geólogo Rogério Schiffer, coordenador do projeto ‘’Petrogênese dos carbonatos e fases associadas das rochas da seção Pré-Sal (Andar Alagoas) da Bacia de Santos’’ e demais colegas participantes, trabalho de grande importância para a discussão realizada e aprimorada nessa dissertação. Debates de importância fundamental porque ciência não se faz sozinho.

Agradeço a todos os empregados da GSE, principalmente o pessoal terceirizado responsável por fazer de tudo para que o trabalho do geólogo seja facilitado, desde a busca do testemunho na sonda, passando pela limpeza e serragem até o produto final na bancada do laboratório registrado em preciosas fotografias. Para esses profissionais a minha mais sincera gratidão!

Agradeço à colega de mestrado Lara pelo apoio irrestrito nas análises de Isótopos Agrupados na Caltech! Muito obrigado!

Agradeço ao meu colega de mestrado Rafael pela ajuda na confecção dos diversos templates presentes nessa dissertação e pela amizade nesses dois anos de idas e vindas à Curitiba, assim como à colega Larissa pelo companheirismo e ajuda em momentos importantes.

Agradeço ao corpo técnico do laboratório de isótopos da Universidade de Miami e ao corpo técnico do laboratório de isótopos agrupados da CALTECH pelo apoio nas análises químicas.

Agradeço aos meus amigos Matheus Amaral, Matheus Cuglieri, Altanir, Raunier, Bernard, Bruno, Vinícius, Reynaldo e Carol pela amizade e por tornarem o ambiente de trabalho um local prazeroso.

Agradeço ao amigo Matheus Cuglieri pelo apoio nos estágios iniciais das ilustrações presentes neste trabalho e ao desenhista Eduardo Elói pela confecção digital das mesmas.

Agradeço ao geólogo Fábio Carvalho pela ajuda na confecção do mapa de localização da Bacia de Santos.

Agradeço aos meus colegas contemporâneos de mestrado (Bruno, Caroline e Mirella) por dividirem e saberem dos sabores e dissabores de se enfrentar um mestrado.

Agradeço à minha orientadora Anelize tanto pelas dicas técnicas como pela amizade que me devotou durante o trabalho e acima de tudo pela coragem de apoiar novas ideias. Sabemos o quanto isso foi fundamental para a finalização deste projeto.

Agradeço ao meu coorientador Almério acima de tudo por sua sabedoria em me aconselhar em alguns momentos cruciais do trabalho.

Agradeço imensamente ao Professor Peter Szatmari, do qual tenho a honra de também ser colega de trabalho na Petrobras, pela colaboração neste trabalho das mais diversas formas. Em primeiro lugar pelo brilhantismo científico e por ser uma das minhas principais influências na proposição de estudar as rochas carbonáticas do Pré-Sal em uma bacia evaporítica abaixo do nível do mar; em segundo lugar pela humildade de me receber em sua sala nos estágios inIciais da ideia deste mestrado e me incentivar a seguir os estudos; e finalmente por revisar e participar da minha defesa, acrescentando informações valiosas para o complemento deste trabalho.

Agradeço ao LAMIR/UFPR e seu corpo técnico pelo apoio irrestrito durante a realização do trabalho.

Agradeço ao corpo técnico do CENPES pelo apoio nas análises petrográficas e químicas, em especial a Yaro, Aílton, Renata e Rose do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, a Raphael, Leonardo e Milena do Laboratório de Isótopos, a Camila e Daisy do DRX, a Marcos Roli do Micromill e a Guilherme, da Catodoluminescência.

Enfim agradeço a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram, mesmo que de forma pontual, para a conclusão desta dissertação de mestrado!

‘’According to my notion, he who would write a book does well to think a good deal about the subject on which he would write. Neither would he do ill to form acquaintance, so far as possible, with what has previously been written on the same subject. If along that road he should encounter an individual who has dealt exhaustively and adequately with one or another part of the subject, he does well to rejoice as does the friend of the bridegroom when he stands and gives ear to the bridegroom's voice. When he has done that in perfect silence and with the enthusiasm of a lover, which always seeks solitude, then no more is needed -- then he writes his book straightway as the bird sings its ditty, if there be one who profits by it and finds joy in it, so much the better; then he publishes it, carefree and unconcerned, without any self-importance, as though he had said the last word, or as though by his book all generations would be blessed. Every generation has its task and need not disturb itself overmuch to be everything for the preceding and the following generations. Every individual in each generation has likewise every day his own troubles and enough to do in taking care of himself, and does not need to embrace all the contemporary world with sovereign and parental concern, nor to make an era or an epoch begin with his book, still less with the New Year's torch of his vow or with the far-seeing promises of his suggestive hints, or by reassuring indications with regard to a currency of doubtful value. Not everyone who is round-shouldered is therefore an Atlas or has become so by carrying a world; not everyone who says, "Lord, Lord," enters into the kingdom of heaven; not everyone who offers to go bond for the whole contemporary generation has thereby proved that he is able to vouch for himself; not everyone who cries "Bravo!" *"Schwere Noth!" "Gottsblitz!" "Bravissimo!"* has therefore understood himself in his admiration’’

Trecho inicial do prefácio de ‘’O Conceito de Angústia’’ de Soren Kierkegaard

RESUMO

Desde as primeiras descobertas de acumulações petrolíferas em reservatórios carbonáticos do Cretáceo Inferior da Bacia de Santos, a sua gênese vem sendo intensamente discutida no meio científico. Diferentes modelos vêm sendo propostos, alguns enfatizando sua origem microbial e, outros, sua origem abiótica, como travertinos. No entanto, a não usualidade das fácies e a necessidade de se achar um análogo carbonático pode estar colocando em segundo plano fatores possivelmente mais importantes para a sua precipitação. Com o objetivo de se entender melhor a gênese desses depósitos, esta dissertação teve como metodologia a caracterização petrográfica (petrografia, catodoluminescência, MEV, QEMSCAN) e geoquímica (DRX; Isótopos de C, O e Sr; Isótopos agrupados; análise de elementos maiores e traços por LA-ICP-MS) em detalhe de 50 metros de testemunho carbonático. Padrões de sedimentação evaporítica em bacias endorreicas, definindo uma arquitetura deposicional de rebaixamento hidrostático dos níveis aquosos, são dominados por uma hidrologia de *playas-lake* efêmeros controlados em seu nível eustático por aquitardes regionais, cujos padrões de sedimentação são registrados na forma de crostas evaporíticas acamadadas. Estas crostas se acumulam como camadas de cristais subaquosos alinhados, precipitação diagenética de cristais evaporíticos junto a sedimentos de *mudflat* abaixo da superfície do corpo aquoso seguido pela deposição de sedimentos laminados. Esse padrão é interpretado nesta dissertação como a causa da ciclicidade em alta frequência entre precipitados calcíticos do tipo *shrub,* agregados esferulitícos diagenéticos em matriz de argila magnesiana e/ou dolomitizada e laminitos, sucessões típicas da sequência estudada. Para tal, em uma abordagem inédita em sedimentos carbonáticos, foram aplicados os critérios petrográficos para o reconhecimento de evaporitos continentais. A deposição não usual desses carbonatos provavelmente deveu-se a condições muito específicas no ambiente deposicional. A chave para a proposição do modelo geoquímico neste trabalho foi a consideração do importante papel possivelmente exercido pela Cadeia Vulcânica Walvis como uma barreira topográfica no Aptiano. É proposto que a reação entre a água do mar e basalto em profundidade foi a principal fonte de cálcio para o paleolago Barra Velha. Considerando a descontinuidade de Moho a poucos quilômetros de profundidade da superfície durante a deposição, devido ao processo de estiramento crustal, ter-se-ia aumentado consideravelmente o gradiente geotérmico na área, gerando salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$, processo facilitado pela elevada concentração do íon Ca^{2+} nos oceanos cretácicos. Estes fluidos entrariam na bacia devido ao gradiente potenciométrico existente entre o nível do oceano e o nível da bacia. O fator determinante para a saturação do paleolago em carbonato de cálcio em condições de alta salinidade é previsto pela mistura com águas de drenagem da porção interna do rifte de filiação alcalina ($NaHCO_3$), devido ao intemperismo físico/químico de rochas basálticas penecontemporâneo à deposição dos carbonatos na bacia e rochas expostas do embasamento cristalino, formando uma salmoura híbrida ($2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl$). Essa saturação em carbonato de cálcio teria formado uma salmoura salina-alcalina muito específica, com alta temperatura do corpo aquoso, alto influxo de CO_2 magmático e elevado teor de Sr e metais derivados das salmouras hidrotermais, interpretação suportada pelos dados geoquímicos (valores de ^{18}O SMOW de 8 a 12‰ e temp. em torno de 55^0 em Isótopos Agrupados, ~3000 ppm de Sr, ~300 ppm de Fe e Mn em LA-ICP-MS). Em termos de contexto geotectônico, os carbonatos acamadados da Formação Barra Velha, na Bacia de Santos, pela recorrência dessas fácies por toda a bacia, podem ser interpretados como carbonatos evaporativos na base de grandes espessuras de evaporitos de grande extensão em área (*basinwide evaporites*), representados na Bacia de Santos pela Formação Ariri, os quais são definidos como sucessões evaporíticas marinhas ou híbridas (a partir de salmouras formadas pela mistura de águas continentais, hidrotermais e marinhas) que preencheram bacias sedimentares em grande escala abaixo do nível do mar, tectonicamente e hidrograficamente isoladas ao seu nível de equilíbrio hidrológico. Essas bacias ocorrem a partir de uma combinação de circunstâncias geotectônicas não atuantes nos tempos atuais, como quando a abertura de um rifte continental causa a ocorrência do substrato do *rift valley* abaixo do nível do mar, situação provável durante a implantação do oceano Atlântico nas margens leste/oeste da África e do Brasil respectivamente.

Palavras-chave: Pré-sal. Carbonatos evaporíticos. Salmouras hidrotermais. Bacia abaixo do nível do mar

ABSTRACT

Since the first discoveries of oil accumulations in carbonate reservoirs of the Barra Velha Formation, Lower Cretaceous of Santos Basin, their genesis has been intensely discussed. Different models have been proposed, with some authors emphasizing their microbial origin, while others their abiotic origin, as travertines or travertine-like rocks. However, the serach for a modern carbonate analogue for these unusual rocks may be putting aside other crucial factors. For this thesis, was made detailed petrographic observations (cathodoluminescence, SEM, QEMSCAN) added to geochemical analyses (XRD; carbon, cxigen and strontium Isotopes; Clumped Isotopes; Major, minor and trace elements by LA-ICP-MS) in a fully cored carbonate section 50m long of a single well. Evaporitic sediment patterns in endorheic basins, defining a depositional framework of brine drawdown, are dominated by an ephemeral salt pan hydrology indicated by bedded salt crusts. The crusts accumulates as a stack of subaqueous aligned crystal beds, together with diagenetic growth of salt within saline and mud layers beneath the dry pan surface followed by deposition of laminated sediments. The same pattern is suggested here as the cause of cyclicity between shrub-like crystal growths, diagenetic spherulites in magnesium clay matrix and laminites observed in the pre-salt core described. Hence, in an unprecedented approach for carbonate sediments, were successfully applied the petrographic criteria for recognition of salt pan evaporites to the Santos Basin pre-salt carbonates. The unusual deposition of these carbonate rocks was due to highly specific conditions in the basin environment. The key factor in the conceptual model was the presence of the Walvis Ridge volcanic barrier as a topographic dam in Aptian times. It is proposed that the reaction between seawater and the basaltic volcanic barrier at depth was the major source of calcium to the Barra Velha paleolake. The Moho, close to surface at that time, increased the geothermal gradient, generating hydrothermal $CaCl_2$ brines, facilitated by the elevated Ca ion concentration of the Cretaceous ocean. Such fluids would enter the basin due to the potentiometric gradient between ocean level and basin level. The determining factor in the saturation of the paleolake in calcium bicarbonate/carbonate under high salinity conditions is the mixing of these $CaCl_2$ brines with internally drained waters inside the rift with alkaline filliation ($NaHCO_3$), derived from chemical weathering of basaltic rocks penecontemporaneous with carbonate deposition and basement rocks exposed on the flanks of the basin. This mixing would form a highly specific hybrid brine ($2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl$), warm, saline and alkaline, with high influx of magmatic CO_2, and elevated metal contents derived from hydrothermal brines. All of these conditions supported by our geochemical data (8 to 12‰ ^{18}O SMOW in clumped isotopes, Sr contents up to 3000 ppm and ~300 ppm of Fe and Mn in LA-ICP-MS). In a geotectonic context, the Aptian carbonates of the Barra Velha Formation, presenting the same facies pattern throughout the basin, are herein proposed as evaporative carbonates at the base of a huge sequence of thick basinwide evaporites, defined as marine or hybrid (marine, continental and hydrothermal waters) successions that filled a large scale tectonically and hydrographically isolated subsealevel sedimentary basin to their hydrological equilibrium level. Such basins occur from a combination of geotectonic cirscumstances not working in modern times, as when the spreading of a continental rift caused the rift valley to subside below sea level, a situation probable during the implantation of the South Atlantic Ocean along the conjugate margins of the separating South American and African continents.

Keywords: Pre-Salt. Evaporative carbonates. Hydrothermal brines. Below sea-level basin.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DE SANTOS. 28
FIGURA 2 – SEÇÕES GEOSSÍSMICAS E SÍSMICAS NA BACIA DE SANTOS....31
FIGURA 3 – MODELO TECTÔNICO PARA A SEPARAÇÃO DO MAR VERMELHO. 38
FIGURA 4 – PERFIS SÍSMICOS DO MAR VERMELHO E BACIA DE SANTOS. ..39
FIGURA 5 – MAPA TOPOBATIMÉTRICO DAS BACIAS DE SANTOS, CAMPOS E ESPÍRITO SANTO. 40
FIGURA 6 – SEÇÕES SÍSMICAS INTERPRETADAS NO SUL DA BACIA DE SANTOS. 41
FIGURA 7 – MODELO TECTÔNICO PARA AS MARGENS CONJUGADAS DA BACIA DO ESPÍRITO SANTO/KWANZA.....42
FIGURA 8 – MODELO DE *BREAK-UP* CONTINENTAL EM MARGENS VULCÂNICAS E NÃO VULCÂNICAS. 42
FIGURA 9 – INTENSIDADE DA CATODOLUMINESCÊNCIA DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES DE MN^{2+} E FE^{2+} EM CALCITA E DOLOMITA. 48
FIGURA 10 – FIGURA MOSTRANDO OS VALORES MÉDIOS DE ^{13}C E ^{18}O NA NATUREZA.....57
FIGURA 11 – SIGNIFICADO AMBIENTAL DA RELAÇÃO CARBONO/OXIGÊNIO EM BACIAS SEDIMENTARES.....59
FIGURA 12 – SIGNIFICADO DEPOSICIONAL DE TEXTURAS CARBONÁTICAS EM AMBIENTES EVAPORÍTICOS.....78
FIGURA 13 – MODELAMENTO GEOQUÍMICO DA PRECIPITAÇÃO CARBONÁTICA COMO FUNÇÃO DAS ATIVIDADES DE MG^{2+} E CA^{2+} NO LAGO BALATON. 84
FIGURA 14 – FAIXA DE PRECIPITAÇÃO DE MINERAIS CARBONÁTICOS NO LAGO BALATON. 84
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS AUTIGÊNICOS EM AMBIENTES SALINOS CONTINENTAIS. 87
FIGURA 16 – CINTURÕES DE FÁCIES E TIPOS DE SOLUTOS EM UMA *PLAYA* CONTINENTAL.....99

FIGURA 17 – ESTÁGIOS DE UM CICLO DE SEDIMENTAÇÃO EVAPORÍTICA EM UM *PLAYA LAKE* CONTINENTAL.....100
FIGURA 18 – MODELO DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS.....102
FIGURA 19 – DIAGRAMA SUMÁRIO DA CLASSIFICAÇÃO HIDROLÓGICA DE BACIAS DO TIPO *PLAYA*.....103
FIGURA 20 – RELAÇÃO ENTRE FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ACUMULAÇÃO DE EVAPORITOS.....105
FIGURA 21 – FONTES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM BACIAS DO TIPO *PLAYA.* 106
FIGURA 22 – PROCESSOS QUE DESTROEM TAPETES MICROBIAIS E LAMINAÇÕES EM *PLAYAS* CARBONÁTICAS. 111
FIGURA 23 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS DESTINOS DOS TAPETES MICROBIAIS EM *PLAYAS-LAKE.* 112
FIGURA 24 – DIAGRAMA DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA DE ÁGUAS DILUÍDAS EM BACIAS FECHADAS.....113
FIGURA 25 – DIAGRAMA DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA DE ÁGUAS DILUÍDAS EM BACIAS FECHADAS COM SÍLICA. 114
FIGURA 26 – DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO (SPENCER) DE ÁGUAS EVAPORATIVAS DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES. 117
FIGURA 27 – FOTO DE CONJUNTO DO TOPO DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO. 192
FIGURA 28 – FOTO DE CONJUNTO DA PORÇÃO MEDIANA DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO. 193
FIGURA 29 – FOTO DE CONJUNTO DA BASE DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO. 194
FIGURA 30 – CARBONATOS ACAMADADOS PRESENTES NO TESTEMUNHO ESTUDADO. 199
FIGURA 31 – CALCITITO ARBORESCENTE NÃO ACAMADADO E CALCITITO ARBUSTIFORME NO TESTEMUNHO ESTUDADO. 200
FIGURA 32 – ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA INTERSTICIAL ESFERULÍTICA EM SUAS DIVERSAS OCORRÊNCIAS.....205
FIGURA 33 – CALCIRUDITOS, CALICHE E LAMINITO PRESENTES NO TESTEMUNHO ESTUDADO. 210

FIGURA 34 – CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITA ESFERULÍTICA E CALICHE.....211
FIGURA 35 – CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITA ARBORESCENTE E DOLOMITAS ROMBOÉDRICAS.....212
FIGURA 36 – PADRÃO OPACO (DULL) DE CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITAS ARBORESCENTES.....213
FIGURA 37 – MEV-EDS DE PELOIDES DOLOMITIZADOS EM LAMINITO. 214
FIGURA 38 – MEV-EDS DE INTRACLASTOS CARBONÁTICOS DOLOMITIZADOS EM LAMINITO. 215
FIGURA 39 – MEV-EDS DE FILAMENTOS CARBONÁTICOS DOLOMITIZADOS E SILICIFICADOS EM LAMINITO. 216
FIGURA 40 – MEV-EDS DE PARTÍCULA CARBONÁTICA DOLOMITIZADA E PARCIALMENTE SILICIFICADA EM LAMINITO. 217
FIGURA 41 – MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA I. 218
FIGURA 42 – MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA II. 219
FIGURA 43 – MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA III. 220
FIGURA 44 – MEV-EDS EM MATRIZ DOLOMITIZADA PARCIALMENTE SILICIFICADA E EM CALCITA ESFERULÍTICA.....221
FIGURA 45 – MEV-EDS NA REGIÃO DE CONTATO ENTRE DUAS CALCITAS ESFERULÍTICAS. 222
FIGURA 46 – MEV-EDS NA PORÇÃO INTERSTICIAL ENTRE TRÊS CALCITAS ESFERULÍTICAS. 223
FIGURA 47 – MEV-EDS EM ARGILA MAGNESIANA PARCIALMENTE DOLOMITIZADA (A) E EM CALCITA ESFERULÍTICA (B). 224
FIGURA 48 – MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA RECRISTALIZADA. 225
FIGURA 49 – MEV-EDS EM CRISTAIS DOLOMÍTICOS INTERSTICIAIS A CALCITA ARBORESCENTE E NO INTERIOR DO CRISTAL. 226
FIGURA 50 – MEV-EDS EM CALCITA ARBORESCENTE PARCIALMENTE SUBSTITUÍDA. 227
FIGURA 51 – ASPECTO GERAL DA ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO. 228
FIGURA 52 – ANÁLISE PONTUAL DA ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO. 229

FIGURA 53 – DETALHE DE HÁBITO FIBROSO DE ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO. 230
FIGURA 54 – ANÁLISE PONTUAL DE LAMELAS DE ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO. 231
FIGURA 55 – CALCITA ESFERULÍTICA DESLOCANTE COM RELAÇÃO À ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO. 232
FIGURA 56 – ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO I. 234
FIGURA 57 – ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO (GERAL E DETALHE). 238
FIGURA 58 – VISÃO GERAL EM MEV MORFOLÓGICO DE FRAGMENTO DE CALCITITO ESFERULÍTICO. 239
FIGURA 59 – VISÃO GERAL E DE DETALHE EM MEV DE REGIÕES MAIS DISSOLVIDAS DE CALCITITO ESFERULÍTICO. 241
FIGURA 60 – VISÃO GERAL E DE DETALHE EM MEV MORFOLÓGICO DE LAMINITO I. 242
FIGURA 61 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA ESFERULÍTICA (A) E OUTRA DE CALCARENITO PARCIALMENTE DOLOMITIZADO (B). 244
FIGURA 62 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITOS ESFERULÍTICOS INTENSAMENTE DOLOMITIZADOS. 245
FIGURA 63 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITO ESFERULÍTICO INTENSAMENTE DOLOMITZADO (A) E DE CALCITITO ARBORESCENTE (B). 246
FIGURA 64 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE LÂMINA DE ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA INTERSTICIAL (A) E DE DETALHE DE MAGNESITA PRESENTE (B). 247
FIGURA 65 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITOS ESFERULÍTICOS DOLOMITIZADOS E SILICIFICADOS. 248
FIGURA 66 – DETALHAMENTO DA OCORRÊNCIA DO MINERAL SILVITA (KCL) EM MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITO ESFERULÍTICO. 249

FIGURA 67 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE LÂMINAS PETROGRÁFICAS DE LAMINITO (A), COM ÊNFASE PARA A PORÇÃO RICA EM MATÉRIA ORGÂNICA (B). 250
FIGURA 68 – MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALICHE (A) E LAMINITO ESFERULÍTICO (B). 251
FIGURA 69 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE INUNDAÇÃO NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS.....258
FIGURA 70 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS.....260
FIGURA 71 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE RESSECAMENTO NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS.....262
FIGURA 72 – ESTÁGIOS DO CICLO DE SEDIMENTAÇÃO EVAPORÍTICA EM UM *PLAYA LAKE* PARA OS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA. 263
FIGURA 73 – ESTÁGIO I - FASE DE INUNDAÇÃO.....264
FIGURA 74 – ESTÁGIO II - FASE DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA.....265
FIGURA 75 – ESTÁGIO III - FASE DE RESSECAMENTO 266
FIGURA 76 – PSEUDOMORFOS DE HALITA CÚBICA I. 267
FIGURA 77 – PSEUDOMORFOS DE HALITA CÚBICA II. 268
FIGURA 78 – ANÁLISE DE NOVE AMOSTRAS DE CARBONATOS EM ISÓTOPOS AGRUPADOS COMPARADOS COM DADOS DA FORMAÇÃO CODÓ E DA LAGOA SALGADA (RECENTE). 279
FIGURA 79 – LOG ESTRATIGRÁFICO DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO COM ANÁLISES GEOQUÍMICAS.....282
FIGURA 80 – RELAÇÃO ENTRE VALOR ISOTÓPICO DE ^{13}C-CO_2 *VERSUS* A RAZÃO $CO_2/^3HE$ PARA GASES DE ORIGEM CRUSTAL E MANTÉLICA.....286
FIGURA 81 – LITOFÁCIES DE TRONA PRESENTES NO DEPÓSITO DE BEYPAZARI (TURQUIA). 293
FIGURA 82 – OCORRÊNCIAS DE DOLOMITA E CALCITA NOS *MUDSTONES* DOLOMÍTICOS INTERCALADO À TRONA.....294

FIGURA 83 – MODELO DEPOSICIONAL DA TRONA NO DEPÓSITO DE BEYPAZARI (TURQUIA). 295
FIGURA 84 – SEQUÊNCIA LITOLÓGICA EM FUROS DE SONDAGEM NAS CROSTAS DE TRONA DO LAGO MAGADI. 297
FIGURA 85 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS FÁCIES CARBONÁTICAS ARQUEANAS E PROTEROZOICAS. 306
FIGURA 86 – TEXTURAS CRIADAS PELA PRECIPITAÇÃO CARBONÁTICA DIRETAMENTE A PARTIR DO SUBSTRATO MARINHO NO ARQUEANO E PALEOPROTEROZOICO. 307
FIGURA 87 – EVOLUÇÃO HIDROLÓGICA DOS LAGOS DO ATLÂNTICO SUL...311
FIGURA 88 – MODELO *SHALLOW WATER - DEEP BASIN* PARA BACIAS EVAPORÍTICAS.....311
FIGURA 89 – REGIME HIDROLÓGICO NA ZONA DE FLUXO FREÁTICO ATIVO (A) E HIDROLOGIA SIMPLIFICADA DOS 3 CONTEXTOS DEPOSICIONAIS EM QUE SE ACUMULAM EVAPORITOS (B).....318
FIGURA 90 – MODELO DEPOSICIONAL PROPOSTO NESTA DISSERTAÇÃO PARA OS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA. 325
FIGURA 91 – DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO CA/SO_4/HCO_3 DE COMO ÁGUAS DE INFLUXO SE ALTERAM DEVIDO À CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA E A PRECIPITAÇÃO DE CALCITA E GIPSITA. 330
FIGURA 92 – ESQUEMA ILUSTRANDO A HIPÓTESE DA SURGÊNCIA DE SALMOURA HIDROTERMAL COMO ORIGEM DOS EVAPORITOS POBRES EM $MGSO_4$.....333
FIGURA 93 – ESTÁGIOS DAS PLACAS TECTÔNICAS, DE ACORDO COM O CICLO DE WILSON, EM QUE É POSSÍVEL A FORMAÇÃO DE EVAPORITOS DE EXTENSÃO BACIAL (*BASINWIDE EVAPORITES*). 347
FIGURA 94 – AMBIENTES DEPOSICIONAIS EVAPORÍTICOS QUATERNÁRIOS MOSTRANDO ANÁLOGOS DE MESMA ESCALA SOMENTE PARA SISTEMAS LACUSTRES ANTIGOS. 348
FIGURA 95 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA CONFIGURAÇÃO DE FÁCIES EVAPORITÍCAS NA DEPOSIÇÃO DE EVAPORITOS DE EXTENSÃO BACIAL (*BASINWIDE EVAPORITES*). 350

FIGURA 96 – ESQUEMA DE PLUMA DE SALMOURA (*BRINE CURTAIN*) EM AMBIENTE EVAPORÍTICO ALIMENTADO POR INFILTRAÇÃO MARINHA E POR ÁGUAS METEÓRICAS CONTINENTAIS.....353
FIGURA 97 – MODELO DE ESTRATIGRAFIA DE SEQUÊNCIAS PARA EVAPORITOS DE AMPLA EXTENSÃO EM ÁREA ADAPTADO PARA O ATLÂNTICO SUL. 353
FIGURA 98 – MODELO EXPLICATIVO PARA A FORMAÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS EVAPORATIVOS, ASSIM COMO DE CALCARENITOS/CALCIRUDITOS E CALICHES. 360

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – POSSÍVEIS ATIVADORES, SENSIBILIZADORES E INIBIDORES E SUAS CONCENTRAÇÕES EFETIVAS MÍNIMAS EM CALCITA E DOLOMITA. 46
TABELA 2 – PRINCIPAIS ARGILOMINERAIS AUTIGÊNICOS EM AMBIENTES CONTINENTAIS EVAPORÍTICOS.....86
TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DE *PLAYAS* BASEADA NA HIDROLOGIA DAS BACIAS. 109
TABELA 4 – MINERALOGIA TOTAL DE 46 AMOSTRAS DO INTERVALO ESTUDADO. 277
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DA MINERALOGIA TOTAL (% EM MASSA) E COMPOSIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS (% RELATIVA) DA FRAÇÃO <2µM DE 4 AMOSTRAS DE LAMINITO. 278
TABELA 6 – DISCRIMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM PPM DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM ANÁLISES DE LA-ICP-MS. ...280

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – IDENTIFICAÇÃO DAS ASSINATURAS DE ARGILA EM DRX..... 278

LISTA DE FIGURAS – MANUSCRITO

FIGURE 1 – LOCATION MAP OF SANTOS BASIN, IN SOUTHEAST PORTION OF BRAZIL. (ADAPTATED OF CARMINATTI; WOLF; GAMBOA, 2008 AND MOREIRA, ET AL, 2007). 121
FIGURE 2 – MAGNESIUM ARGILLITE WITH DISPLACIVE CALCITE, BEDDED CARBONATE AND LAMINATE IN THE CORE STUDIED. 130
FIGURE 3 – ARBORESCENT/ARBUSTIFORM CALCITE, CALCIRUDITE AND CALICHE IN THE CORE STUDIED. 131
FIGURE 4 – THE CONCEPTUAL MODEL OF GROUNDWATER CIRCULATION IN A CLOSED DESERT BASIN BY DUFFY AND AL-HASSAN (1988). 134
FIGURE 5 – MODEL DEMONSTRATING THE RELATIONSHIP BETWEEN GROUNDWATER FLOW AND ACCUMULATION OF EVAPORITES (AFTER ROSEN 1994). 135
FIGURE 6 – SCHEME FOR THE DEPOSITION OF LAMINITES DURING SALT PAN FLOOD STAGE. 137
FIGURE 7 – SCHEME FOR THE DEPOSITION OF ARBORESCENT CALCITE, CUMULATIC DOLOMITE AND MAGNESIUM CLAYS DURING SALT PAN EVAPORATIVE CONCENTRATION STAGE. 138
FIGURE 8 – SCHEME FOR THE DEPOSITION OF INTERSTITIAL SPHERULITC CALCITE DURING SALT PAN DESICCATION STAGE. 140
FIGURE 9 – STAGES OF SALT PAN CYCLE FOR THE DEPOSITION OF BEDDED CARBONATES OF BARRA VELHA FORMATION (MODIFIED OF LOWENSTEIN; HARDIE 1985). 141
FIGURE 10 – STAGE I - FRESHWATER FLOODING. 143
FIGURE 11 – STAGE II – EVAPORATIVE CONCENTRATION. 144
FIGURE 12 – STAGE III – DESICCATION. 145
FIGURE 13 – HALITE PSEUDOMORPHS FORMED FROM REFLUX BRINES IN SHALLOW SUBSURFACE. 146
FIGURE 14 – ANOTHER SET OF HALITE PSEUDOMORPHS FORMED FROM REFLUX BRINES IN SHALLOW SUBSURFACE. 147
FIGURE 15 – CATHODOLUMINESCENCE AND SEM IMAGES OF *IN SITU* FACIES. 148

FIGURE 16 – QEMSCAN ANALYSIS OF FOUR THIN SECTIONS SHOWING THE DIVERSITY OF MINERALS ENCOUNTERED IN PRE-SALT CARBONATES. 149
FIGURE 17 – SEM IMAGE DETAIL OF THE OCCURRENCE OF SYLVITE CRYSTALS IN A DOLOMITIC MATRIX. 150
FIGURE 18 – CLUMPED ISOTOPE SIGN OF NINE CARBONATE SAMPLES. 151
FIGURE 19 – STRATIGRAPHIC LOG ASSOCIATED WITH GEOCHEMICAL ANALYSIS.....153
FIGURE 20 – SOUTH ATLANTIC LAKE HYDROLOGY EVOLUTION. 158
FIGURE 21 – SHALLOW-WATER – DEEP BASIN MODEL FOR SANTOS BASIN. 158
FIGURE 22 – HYDROLOGICAL REGIME AND SIMPLIFIED HYDROLOGY THAT ACCUMULATE EVAPORITES.....162
FIGURE 23 – RELATIONSHIP BETWEEN WILSON CYCLE AND GIANT EVAPORITIC BASINS. 171
FIGURE 24 – COMPARISON BETWEEN ANCIENT BASINWIDE AND OTHER EVAPORITIC DEPOSITS. 171
FIGURE 25 – DETAIL OF BASINWIDE EVAPORITIC SETTING AFTER WARREN (2016).....172
FIGURE 26 – SCHEMATIC OF A BRINE CURTAIN IN A MARINE-FED AND A METEORIC-FED EVAPORITIC SETTING (AFTER WARREN 2016). 175
FIGURE 27 – SEQUENCE STRATIGRAPHIC MODEL FOR BASINWIDE EVAPORITE DEPOSITION IN SOUTH ATLANTIC. 175
FIGURE 28 – DEPOSITIONAL MODEL FOR THE PRECIPITATION OF BEDDED CARBONATES IN THE BARRA VELHA FORMATION 176

LISTA DE TABELAS - MANUSCRITO

TABLE 1 – TRACE METALS CONCENTRATIONS (PPM) OF THREE CARBONATE SAMPLES ANALYSED IN LA-ICP-MS 152

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24

1.1 ASPECTOS GERAIS 24

1.2 OBJETIVOS 27

1.3 ÁREA DE ESTUDO 27

2 GEOLOGIA REGIONAL - BACIA DE SANTOS 29

2.1 RELAÇÃO ENTRE O VULCANISMO SERRA GERAL E OS SEAWARD DIPPING REFLECTORS (SDR'S) NA BACIA DE SANTOS 32

2.2 RELAÇÃO ENTRE SUBSTRATO NÃO CONTINENTAL E A EMERGÊNCIA DO ALTO EXTERNO NA BACIA DE SANTOS 33

2.3 MOMENTO DE DEPOSIÇÃO DO SAL NO APTIANO DO ATLÂNTICO SUL 34

2.4 MAR VERMELHO E GOLFO DE ÁDEN COMO POSSÍVEIS ANÁLOGOS PARA A ABERTURA DO ATLÂNTICO SUL 35

3 MATERIAIS E MÉTODOS 43

3.1 MÉTODOS PETROGRÁFICOS 43

3.1.1 Microscopia óptica com luz transmitida polarizada 43

3.1.2 Microscopia óptica com fotoluminescência ou fluorescência 44

3.1.3 Microscopia óptica com catodoluminescência 45

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 49

3.1.5 Quantitative Evaluation of Mineral by Scanning Eletron Microscopy (QEMSCAN) 51

3.1.6 Petrografia e microtermometria de inclusões fluidas 52

3.1.6.1 Petrografia 53

3.1.6.2 Microtermometria 53

3.2 MÉTODOS GEOQUÍMICOS 54

3.2.1 Difração de raios-X (DRX) 54

3.2.2 Geoquímica isotópica de Carbono e Oxigênio 55
3.2.2.1 Amostragem com Micromill 61
3.2.3 Isótopos agrupados 62
3.2.4 Geoquímica Isótopica de Estrôncio 65
3.2.5 Geoquímica Elementar de Rocha Total e Pontual 67
4 ESTADO DA ARTE DA SEDIMENTOLOGIA E GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS..... 70
4.1 SEDIMENTOLOGIA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS ... 70
4.1.1 Contexto Hidrológico e Químico 70
4.1.2 Subambientes Deposicionais – Depósitos lacustres 73
4.1.2.1 Carbonatos em ambientes evaporíticos costeiros 77
4.1.3 Subambientes deposicionais - Depósitos Fluviais.....88
4.1.4 Subambientes deposicionais – Depósitos eólicos, fontes e solos salinos...88
4.1.4.1 Calcrete e dolocrete 90
4.1.4.2 Silcrete 92
4.1.5 Diagênese 94
4.1.6 Distribuição de subambientes 94
4.1.7 Sedimentologia de evaporitos em *playas-lake* 96
4.1.7.1 Importância da água subterrânea em *playas lake*.....101
4.1.7.2 Tapetes microbiais de cianobactérias em *playas lake*: condições de preservação e decomposição.....109
4.2 GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS..... 112
4.2.1 Evolução geoquímica de salmouras em bacias hidrograficamente fechadas... 112
4.2.2 Geoquímica de lagos alcalinos em regiões vulcânicas 115
5 RESULTADOS..... 118

5.1 PARTE I – MANUSCRITO: A HYPOTHESIS FOR THE ORIGIN OF EVAPORATIVE CARBONATES IN THE PRE-SALT OF SANTOS BASIN 118
5.2 PARTE II - ANÁLISE SEDIMENTOLÓGICA DOS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA 191
5.3 CALCITITO (CALCITA) ARBORESCENTE (INTERCALADO COM CRISTAIS INTRASSEDIMENTO, NÃO ACAMADADOS E ARBUSTIFORME) 195
5.3.1 Descrição: 195
5.3.2 Interpretação: 197
5.4 ARGILITOS MAGNESIANOS COM CALCITA INTERSTICIAL ESFERULÍTICA 201
5.4.1 Descrição: 201
5.4.2 Argilitos magnesianos 201
5.4.3 Calcita intersticial esferulítica 202
5.4.4 Interpretação: 203
5.5 LAMINITO 205
5.5.1 Descrição: 205
5.5.2 Interpretação: 207
5.6 CALICHE 208
5.6.1 Descrição: 208
5.6.2 Interpretação: 208
5.7 CALCARENITOS E CALCIRUDITOS 208
5.7.1 Descrição: 208
5.7.2 Interpretação 209
5.8 CATODOLUMINESCÊNCIA 211
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 214
5.10 QEMSCAN 244

5.11 PETROGRAFIA E MICROTERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS AQUOSAS 252
5.12 DISCUSSÃO DA SEDIMENTOLOGIA 252
5.12.1 Criterios petrográficos para o reconhecimento dos carbonatos acamadados como evaporitos de *playa-lake* 252
5.12.2 Deposicão e sindiagênese de crostas evaporíticas de calcita 257
5.12.3 Considerações gerais sobre os processos sedimentares, hidrológicos e condições de preservação de crostas evaporíticas em *playas lake* continentais 269
5.12.3.1 Cristais intersticiais 269
5.12.3.2 Laminitos 270
5.12.3.3 Precipitação de sílica em lagos alcalinos 273
5.12.3.4 Hidrologia e preservação das crostas evaporíticas 274
6 ANÁLISE GEOQUÍMICA DOS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA 276
6.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 276
6.2 ISÓTOPOS AGRUPADOS 279
6.3 LA-ICP-MS 280
6.4 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO 280
6.5 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO 281
6.6 DISCUSSÃO DA GEOQUÍMICA 282
7 DISCUSSÃO – AMBIENTE DEPOSICIONAL 287
7.1 DEPÓSITOS DE TRONA NO REGISTRO GEOLÓGICO COMO ANÁLOGO DA DEPOSIÇÃO DE CROSTAS EVAPORÍTICAS DE CARBONATO DE CÁLCIO 287
7.2 FONTES DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E SILÍCIO E MODELO GEOQUÍMICO PARA A FORMAÇÃO DE CARBONATOS EVAPORATIVOS NO PALEOLAGO BARRA VELHA 310

7.2.1 Conceito de refluxo de salmouras e a formação de fases autigênicas (argilas magnesianas) e importância da água subterrânea na deposição dos carbonatos acamadados na Formação Barra Velha.....316

7.2.2 Dolomita 'flutuante' nos calcititos arborescentes como mineral primário precipitado diretamente a partir de corpo aquoso salino 318

7.3 ORIGEM E IMPLICAÇÕES DE SALMOURAS HIDROTERMAIS DO TIPO $CACL_2$ COMO FONTE DE CÁLCIO PARA O PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL 326

7.3.1 Origem dos fluidos $CaCl_2$ em bacias sedimentares.....326

7.3.2 O papel dos fluidos salinos ricos em cloreto de cálcio em riftes continentais.. 330

7.3.3 Composição química da água do mar no Cretáceo 340

7.3.4 Significado químico dos fluidos ricos em cloreto 341

7.4 CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA E A DEPOSIÇÃO DOS *BASINWIDE EVAPORITES*..... 342

7.4.1 Importância do isolamento hidrográfico.....348

8 CONCLUSÕES:..... 354

REFERÊNCIAS..... 361

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A sucessão Aptiana (Andar Alagoas) da Bacia de Santos, representada em sua porção inferior pela Formação Barra Velha (MOREIRA et al., 2007), vêm sendo intensamente estudada nos últimos 10 anos devido à descoberta em 2006 do Campo de Lula. Desde então, sucessivas descobertas de acumulações de hidrocarbonetos no denominado 'Pré-Sal' da Bacia de Santos têm colocado esse *play* petrolífero como um dos mais importantes das últimas décadas na indústria petrolífera mundial.

A Formação Barra Velha é depositada sobre a inconformidade Pré-Alagoas, que a separa dos depósitos de coquinas lacustres do Andar Jiquiá. É sotoposta pelos evaporitos da Formação Ariri. Internamente é dividida pela inconformidade Intra-Alagoas, que separa informalmente os carbonatos da seção rifte dos carbonatos da fase sag. Esta unidade engloba sedimentos predominantente carbonáticos depositados no estágio em que as falhas mestras do rifteamento haviam cessado sua atividade ou sofriam raras reativações e toda a bacia rifte iniciou sua subsidência térmica em contexto continental (MOREIRA et al., 2007). A sua espessura varia significativamente ao longo da bacia, de 500m a afinamentos menores que 50m em blocos altos de falha, podendo também estar ausente nestas seções.

A origem das rochas carbonáticas e não carbonáticas associadas dessa sequência é tema de intenso debate no âmbito da Petrobras e no ambiente geocientífico externo. Nessa sequência, as rochas carbonáticas são os principais reservatórios de hidrocarbonetos, enquanto que os intervalos não carbonáticos constituem os piores reservatórios. Até o momento, estudos realizados sugerem que essas rochas tenham sido diretamente geradas por processos microbiais (CERALDI; GREEN, 2016; SALLER et al., 2016). No entanto, a hipótese de que pelo menos parte desses depósitos tenha sido precipitada quimicamente, com forte controle abiótico, sob condições evaporíticas e/ou alcalinas bastante específicas, não pode ser descartada.

Parte da dificuldade de definição sobre a gênese desses depósitos reside na falta ou raridade de modelos análogos recentes ou de registro geológico aflorante com características de suficientes equivalências. Essa definição é extremamente importante tanto para a concepção de modelos com características preditivas como

para a ocorrência das fácies-reservatório e da sua qualidade, bem como para a construção de modelos de distribuição de porosidade e permeabilidade adequadamente realistas para as simulações de fluxo e o desenvolvimento e produção dos campos.

A caracterização precisa do ambiente deposicional é fundamental para a correta interpretação das fases diagenéticas observadas na rocha, uma vez que reservatórios carbonáticos, no geral, têm suas propriedades petrofísicas largamente controladas por sua história diagenética, deposicional e de pós-soterramento. Em vista do fato de que as rochas carbonáticas são fortemente sujeitas à diagênese, as porosidades e as permeabilidades em qualquer estágio de soterramento, são significativamente afetadas pelo seu estado termal, pela pressão de fluidos e pela química dos fluidos adjacentes, de forma que podem exibir propriedades muito diferentes em seções muito próximas em um mesmo reservatório, tornando-as difíceis de caracterizar.

Como dito acima, devido à sua alta capacidade reativa, as rochas carbonáticas frequentemente detêm uma forte assinatura pós-deposicional. Processos diagenéticos como cimentação, compactação, dissolução e dolomitização começam no ambiente deposicional e continuam após soterramento, em ambiente mesodiagenético. A distribuição espacial e temporal das mineralogias carbonáticas, caracterizadas por suas diferentes reatividades diagenéticas no tempo da deposição é um fator fundamental no controle da evolução subsequente das propriedades dos reservatórios carbonáticos.

Carbonatos continentais, como interpretado até o momento para o contexto deposicional da Formação Barra Velha, exibem variáveis efeitos diagenéticos, uma vez que, nesse contexto, a diagênese é fortemente dependente da: evolução variável da composição das águas meteóricas originais; da dinâmica específica das águas subterrâneas; dos efeitos da decomposição da matéria orgânica e da pedogênese; do grande espectro de condições climáticas em que os eventos ocorrem, das características do substrato (textura, composição, porosidade, permeabilidade), entre outros fatores.

Uma característica singular da evolução diagenética dos carbonatos continentais é, às vezes, a imperceptível passagem da precipitação primária para a diagênese; embora processos diagenéticos geralmente ocorram após significativa erosão e pedogênese, o caso de calcretes e dolocretes ilustram a dificuldade de

separá-los. Isso é largamente o resultado da predominância de calcita não magnesiana nos carbonatos originais e da salinidade variável da água, o que resulta na dificuldade de estabelecer a correta diferenciação dos estágios diagenéticos, (o que não ocorre com os depósitos marinhos que geralmente têm uma evolução diagenética bem definida – mudança do tamanho dos cristais e composição da fase carbonática) remanescendo ainda diversas questões, como a forma que a porosidade se altera durante esses eventos, os padrões de circulação da água subterrânea, a fração água/rocha no sistema, a química da água e o gradiente iônico de concentração das águas meteóricas e de subsuperfície, a taxa de criação de espaço e deposição na bacia, entre outras.

Wright e Barnett (2015) ao analisarem petrograficamente alguns poços da sequência Aptiana da Bacia de Santos sugeriram um modelo abiótico para a deposição dos carbonatos, desencorajando a abordagem microbial. Os autores tiveram como referência a alta alcalinidade necessária para a precipitação de argilominerais magnesianos (ph > 9), a textura fascicular ótica / fibro-radial dos cristais calcíticos, a qual pode ter como origem a precipitação rápida em soluções alcalinas altamente saturadas, incorporando alto grau de inclusões e defeitos em sua estrutura e a falta de evidências de registro biológico no nível microscópico. No caso dos esferulitos em particular, ressaltaram que apesar de sua ocorrência em modernos tapetes microbiais, eles geralmente ocorrem com pequenos mícrons de tamanho e diversas texturas microbiais, sendo bem diferentes dos analisados na Formação Barra Velha. Para esse autor, lagos que têm sua recarga baseada em lixiviamento de rochas vulcânicas por águas meteóricas, fato observado pela presença de silicatos magnesianos tri-octaedrais e calcita, em conjunto com influxo de fontes termais e clima árido, podem criar um sistema envolvendo alto influxo de CO_2 e alcalinidade carbonática, sílica dissolvida em grandes concentrações, assim como elevado teor de Mg e Ca, ideal para a precipitação dos carbonatos não usuais da Formação Barra Velha.

Ceraldi e Green (2016) ao analisarem linhas sísmicas regionais conjugadas das margens brasileiras e angolanas, em conjunto com seções estratigráficas das bacias de Campos e Kwanza, hipotetizaram que durante a transição entre os depósitos de coquina e dos carbonatos da Formação Barra Velha houve um incremento do processo de subsidência tectônica, transformando uma bacia ao nível do mar em uma bacia abaixo do nível do mar. Essa transição teria gerado um lago

incialmente mais profundo e estagnado, com formação de depósitos orgânicos pelo isolamento do corpo aquoso e desaparecimento dos pelecípodes e outras biotas. Com o incremento da subsidência e das condições de aridez, o ambiente teria se tornado mais estressante, com baixa diversidade de fauna e condições salinas/alcalinas (precipitação disseminada de argila estevensítica) nas duas margens, formando um lago extensivo e contínuo do tipo *underfilled*, com hidrologia fechada e abaixo do nível do mar, separados do oceano pela Cadeia Walvis emergente. Como evidência adicional da condição muito abaixo do nível do mar dos lagos, os autores citam o acúmulo de 2km de sal em curto período de tempo (2-4 ma).

Essas características citadas, indicativas de um ambiente deposicional hidrograficamente fechado, é a premissa básica do estado da arte presente nesta dissertação, tanto no âmbito sedimentológico como no geoquímico.

1.2 OBJETIVOS

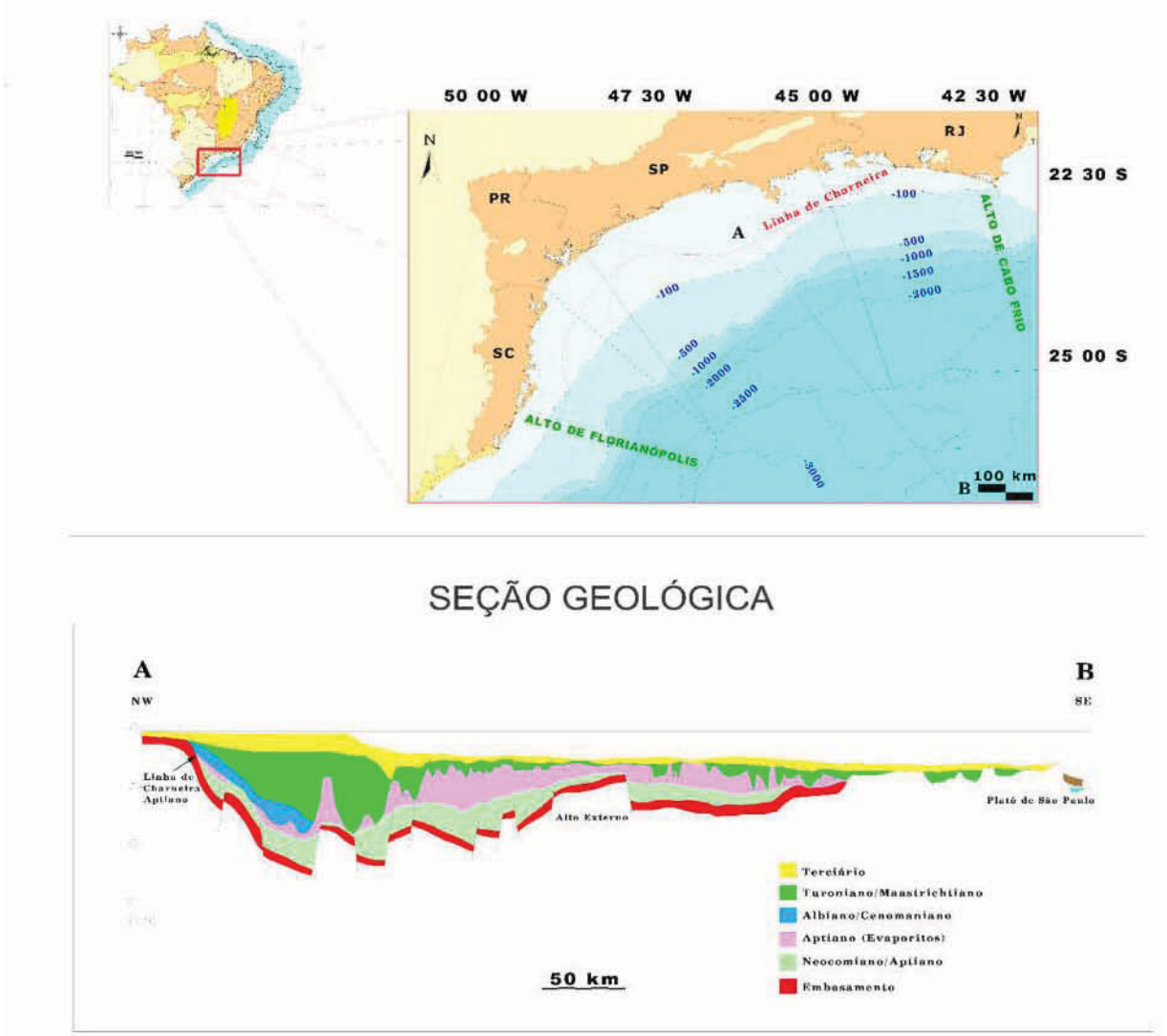
Esta dissertação tem como objetivo caracterizar a gênese de 50 metros de rocha carbonática testemunhada na Formação Barra Velha, Aptiano da Bacia de Santos, através dos seguintes métodos:

- Descrição macroscópica e microscópica de 50 metros de testemunho de sondagem através de diversas técnicas petrográficas (petrografia, catodoluminescência, MEV, DRX, QEMSCAN, Inclusões Fluidas);
- Caracterização geoquímica precisa dos constituintes primários e diagenéticos, incluindo análise de elementos maiores, traço, terras raras, estrôncio (valor absoluto e isótopos), isótopos estáveis de carbono e oxigênio e isótopos agrupados.

1.3 ÁREA DE ESTUDO

O poço estudado nesta dissertação localiza-se na Bacia de Santos, região sudoeste da costa leste brasileira (Figura 1).

FIGURA 1 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DE SANTOS



FONTE: Adaptado de MOREIRA et al. (2007); CARMINATTI; WOLF; GAMBOA (2008).

2 GEOLOGIA REGIONAL - BACIA DE SANTOS

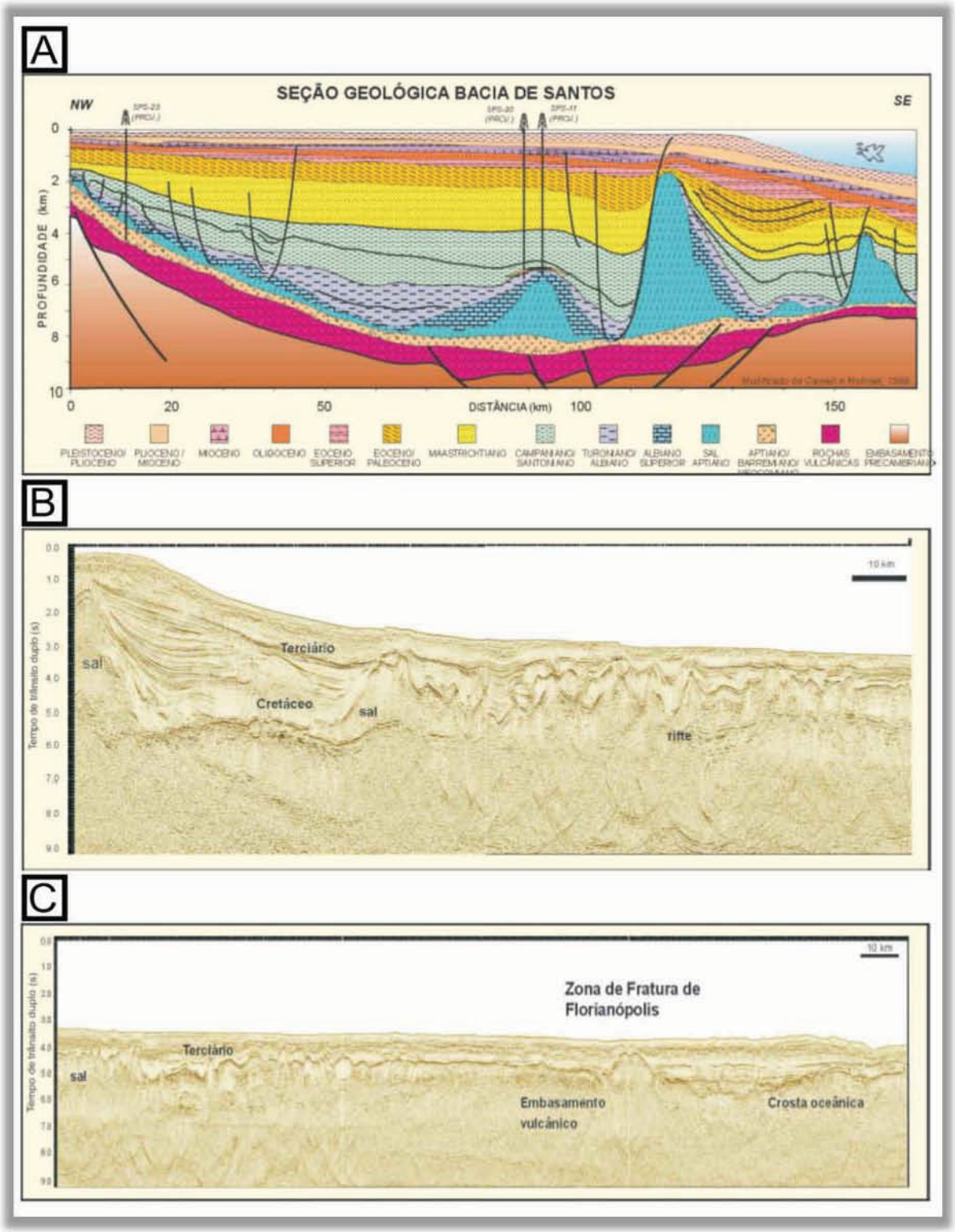
A Bacia de Santos está localizada na porção Sudeste da margem brasileira, em frente ao litoral sul do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Norte de Santa Catarina, podendo ser caracterizada em termos geológicos como uma depressão limitada ao norte pelo Alto de Cabo Frio e ao sul pela Plataforma ou Alto de Florianópolis. A bacia recobre uma área de cerca de 350.000 km^2, dos quais 200.000 km^2 se encontram em lâminas de água de até 400m e 150.000 km^2 entre as cotas de 400 e 3000m. O desenvolvimento de seu arcabouço tectono-estratigráfico compreende três megassequências (PEREIRA; MACEDO, 1990; PEREIRA; FEIJÓ, 1994). A Megassequência sinrifte ou continental, de idade neocomiana/barremiana, registra siliciclásticos de granulação grossa (Formação Guaratiba) assentados discordantemente sobre rochas vulcânicas (basaltos toleíticos amigdaloidais de coloração verde escura), de idade aproximada de 130-120 ma, englobados na Formação Camboriú.

A megassequência transicional caracteriza-se pela deposição de siliciclásticos e evaporitos aptianos, depositados acima da discordância *break-up*, em ambiente marinho restrito, registrando-se carbonatos, anidrita e halita na Formação Ariri. Moreira et al. (2007) elevaram a antiga formação Guaratiba à categoria de Grupo, sendo composta por cinco formações, três na fase rifte (Formações Camboriú, Piçarras e Itapema) e duas na fase pós-rifte (Formações Barra Velha e Ariri). A terceira fase tectônica corresponde à megassequência pós-rifte ou marinha, associada à subsidência térmica durante a deriva dos continentes. Esta fase inicia-se por depósitos siliciclásticos (Formação Florianópolis) e carbonáticos (Formação Guarujá) de idade eo/meso-albiana, os quais posteriormente foram recobertos por sistemas transgressivos clástico/carbonáticos (Formação Itanhaém) do Neo-Albiano ao Eo-Cenomaniano (PEREIRA et al., 1986). O subsequente aprofundamento da bacia resultou na implantação de um ambiente marinho transgressivo até o Meso/Turoniano (Formação Itajaí-Açu), seguido por eventos regressivos a partir do Maastrichtiano (Formações Santos e Juréia), resultando num sensível avanço da linha de costa na direção do mar (PEREIRA; MACEDO, 1990). O Terciário da Bacia de Santos é representado pelo sistema Iguapé/Marambaia, com dominância de plataformas carbonáticas na porção centro-sul e forte influxo de clásticos grossos na porção norte.

A sedimentação culminou na deposição de areias e folhelhos da Formação Sepetiba, de idade Pleistocênica (PEREIRA; MACEDO, 1990; PEREIRA; FEIJÓ, 1994).

O segmento central do sistema de depocentros da fase rifte que se estende entre a Bacia de Santos e o Sul da Bacia de Campos, é caracterizado por uma faixa de anomalias gravimétricas negativas, com direção NNE, indicativas de grande profundidade da base do sal e do embasamento, com um principal depocentro a leste do Graben de Merluza (KARNER; DRISCOLL, 1999; MEISLING; COBBOLD; MOUN, 2001). Destaca-se na porção centro-norte da Bacia de Santos, entre a região de Cabo Frio até a região central da bacia, ao sul da Ilha Grande, a ocorrência de uma grande falha lístrica antitética, associada à tectônica de sal (MOHRIAK et al., 1995b). Na porção norte da bacia, junto ao Alto de Cabo Frio, ocorrem feições vulcânicas do Cretáceo Superior (notadamente na Bacia de Santos), e do Terciário (na direção da Bacia de Campos), formando cones vulcânicos e diversas fácies vulcanoclásticas (MIZUSAKI; MOHRIAK, 1992). Na parte sul da Bacia ocorrem anomalias magnéticas e gravimétricas de direção NNE associadas a altos vulcânicos na direção da Plataforma de Florianópolis e anomalias E-W que correspondem a zonas de fraturas (Zona de Fratura do Rio Grande). A figura 2A apresenta uma seção geológica esquemática na região do Campo de Merluza, e a figura 2B apresenta a continuação dessa seção ao longo de uma linha sísmica na porção centro-sul da Bacia de Santos. A figura 2C apresenta a continuação da seção, atravessando a porção distal da província de diápiros de sal e atingindo a região de crosta vulcânica com intrusões ígneas associadas à Zona de Fratura do Rio Grande (Lineamento de Florianópolis).

FIGURA 2 – SEÇÕES GEOSSÍSMICAS E SÍSMICAS NA BACIA DE SANTOS



FONTE: CAINELLI; MOHRIAK (1998); MOHRIAK (2003)

LEGENDA: (a) Seção geossísmica na Bacia de Santos, mostrando sequências estratigráficas sin-rifte e pós-rifte e diápiros de sal próximos da quebra da plataforma continental. (b) Seção sísmica na Bacia de Santos, mostrando sequências estratigráficas sin-rifte e pós-rifte e ocorrência de expressiva tectônica de sal na região além da quebra da plataforma. (c) Seção sísmica na Bacia de Santos, mostrando transição entre província de diápiros de sal adjacente à região com embasamento vulcânico e presença de intrusões ígneas ao longo de zonas de fraturas oceânicas.

2.1 RELAÇÃO ENTRE O VULCANISMO SERRA GERAL E OS SEAWARD DIPPING REFLECTORS (SDR'S) NA BACIA DE SANTOS

Dados geológicos obtidos das campanhas exploratórias realizadas pela Petrobras até o momento indicam que o processo de *breakup* ao longo da margem continental brasileira foi precedido por magmatismo *onshore* e *offshore* nas bacias de Pelotas, Santos, Campos e Espirito Santo (MOHRIAK, 2001). O pico da atividade magmática é associado ao vulcanismo Serra Geral-Etendeka que antecede a sedimentação sin-rifte (MIZUSAKI et al., 2002). Entretanto, cunhas de *seaward dipping reflectors* (SDR) posteriores ao magmatismo Serra Geral-Etendeka são interpretadas nas margens brasileira e africana, não somente nas bacias de Pelotas e da Namíbia, mas também nas bacias de Santos, Campos e Espirito Santo e suas respectivas margens conjugadas (MOHRIAK et al., 1995). Estes refletores são interpretados como marcadores da transição crosta continental estirada-oceano em direção a uma crosta oceânica que foi desenvolvida no período Aptiano.

O vulcanismo Serra Geral precede o vulcanismo associado às cunhas de refletores mergulhantes para o mar (*seaward-dipping reflectors*), que estão relacionadas à inserção protuberante de crosta proto-oceânica e provavelmente desenvolveram-se no intervalo 120-110 Ma, conforme interpretação sismoestratigráfica de linhas sísmicas da região sul da Bacia de Santos (MOHRIAK, et al., 2003). Essas cunhas de refletores mergulhantes para o mar são associadas aos complexos vulcânicos relacionados à ruptura do Gondwana e à formação do centro de espalhamento meso-atlântico, e são imageados por levantamentos sísmicos tanto na margem continental brasileira como na margem africana (HINZ, 1981; MUTTER, 1985; GLADCZENKO et al., 1997; MOHRIAK et al., 1998b; TALWANI; ABREU, 2000; MOHRIAK, 2001). Dessa forma, esses dois eventos magmáticos relacionados à ruptura do Gondwana formaram rochas vulcânicas com diferentes expressões sísmicas e significados tectônicos distintos (MOHRIAK et al., 1995b; CAINELLI; MOHRIAK, 1998; BASSETTO et al., 2000; TALWANI; ABREU, 2000; MOHRIAK et al., 2003).

2.2 RELAÇÃO ENTRE SUBSTRATO NÃO CONTINENTAL E A EMERGÊNCIA DO ALTO EXTERNO NA BACIA DE SANTOS

O mais proeminente e extensivo alto intrabacial no ambiente deposicional em questão é o Alto Externo da Bacia de Santos, uma estrutura de embasamento regional fechada que forma 12000 km^2 ao nível Aptiano. A história geológica do Alto Externo envolve soerguimento e erosão de uma série de ombreiras de rifte durante o Barremiano. O evento de soerguimento regional associado com a sua formação pode estar relacionado a um processo falho de espraiamento oceânico, o qual foi responsável pela colocação de uma crosta proto-oceânica no sul da Bacia de Santos. Antes da separação dos continentes, o Alto Externo estava localizado distante 200km da linha de charneira tanto da África como da América. Este posicionamento distal, em conjunto com relevo positivo, deve ter limitado o aporte siliciclástico proveniente das margens. Um paleo alto de longa duração no tempo geológico em ambiente de bacia faminta com relação ao influxo siliciclástico pode ter tido grande influência na precipitação das grandes quantidades de rocha carbonática observada. Embora o aporte sedimentar por rios perenes fosse improvável nesse cenário, a proveniência de sedimentos locais deve ter ocorrido através da erosão das porções apicais do alto. O modelamento gravimétrico e magnético da feição indica natureza vulcânica para o alto (GOMES et al., 2009; GOMES, 2012).

É amplamente reconhecido na literatura que o Platô de São Paulo, embora tenha como seu substrato uma crosta continental estirada (KOWSMANN et al., 1982; MACEDO, 1990; SOUZA et al., 1993; KARNER, 2000), tenha também sub-bacias vulcânicas (MODICA; BRUSH, 2004), uma dessas rodeando as chamadas cadeias Avedis e Abimael, sendo esta última a mais expressiva (DEMERCIAN, 1996; MOHRIAK, 2001). Segundo Gomes et al. (2009, 2012), essas cunhas vulcânicas representam o nascimento de um período de espraiamento oceânico (KUMAR; GAMBOA, 1979; MEISLING; COBBOLD; MOUNT, 2001; MOHRIAK et al., 2008), que foi abortado em seu desenvolvimento inicial (SCOTCHMAN et al., 2006), provavelmente do período Aptiano inicial ao tardio. O abandono desse processo tectono-magmático, possivelmente relacionado a um evento do tipo *ridge-jump*, levou à formação do Platô de São Paulo como um segmento de crosta continental estirada que permaneceu conectada à placa sul americana (CARMINATTI; WOLF; GAMBOA, 2008). Assim, de acordo com esses autores, esse evento termal que emplacou a proto

crosta oceânica no sul da Bacia de Santos pode ter sido também um evento chave na formação do Alto Externo da bacia. O espraiamento oceânico levou à incepção de rochas vulcânicas no sul, e causou um soerguimento da crosta continental estirada no norte (porção central da Bacia de Santos), como parte do processo evolutivo da separação dos continentes. Durante e logo após o espraiamento, um magmatismo subplaca adicionou material na base da crosta abaixo do Alto Externo.

2.3 MOMENTO DE DEPOSIÇÃO DO SAL NO APTIANO DO ATLÂNTICO SUL

A idade do *breakup* à norte da Cadeia Walvis é difícil de estabelecer, uma vez que a zona magnética do Cretáceo não produziu anomalias caracterizáveis correlacionadas ao espraiamento oceânico até a conhecida anomalia 34 do Cenomaniano. Assim, para entender essa fase do rifteamento, fazem-se necessários estudos do registro estratigráfico preservado das costas brasileira e africana (KARNER; GAMBOA, 2007).

Se a distribuição regional e a amplitude da subsidência pós-aptiana são consequências de extensão continental e estiramento, então a subsidência não é consistente com pouca quantidade de deformação rúptil no Neocomiano-Aptiano visto em seções sísmicas ao longo da margem leste africana. Assim diversos autores divergem quanto ao posicionamento geotectônico da bacia *sag* no rifteamento.

Se a deposição de tipo *sag*, e, consequentemente, do sal, é pré-*break up* (depositado antes do espalhamento oceânico ocorrer) como proposto por diversos autores (EVANS, 1978; BRICE et al., 1982; OJEDA, 1982; GUARDADO; GAMBOA; LUCCHESI, 1989; DUVAL; CRAMEZ; FONCK, 1992; DAVISON, 1999; KARNER; GAMBOA, 2007), então os sedimentos de preenchimento do Pré-Sal também são pré-*breakup*, e o substrato, por sua vez, é continental ou subcontinental. Neste caso, a crosta continetal estirada é intrudida por material mantélico antes do espraiamento do substrato do oceano, como proposto por Whitmarsh & Miles (1995) para a margem ibérica. Se a deposição é pós-*breakup*, como aventado por outros autores (NURNBERG; MULLER, 1991; GUIRAUD; MAURIN, 1992; KARNER, 1997; ABREU, 1998; FONCK; CRAMEZ; JACKSON, 1998; MARTON, et al., 2000), existe a possibilidade de que o sal tenha sido parcialmente depositado em um substrato não continental, possivelmente vulcânico, como sugerido por Jackson, Cramez e Fonck (2000).

2.4 MAR VERMELHO E GOLFO DE ÁDEN COMO POSSÍVEIS ANÁLOGOS PARA A ABERTURA DO ATLÂNTICO SUL

Embora diversos estudos tenham sugerido que a camada evaporitica próxima à transição continente-oceano no rifte do Atlântico Sul sobreponha manto exumado (SCOTCHMAN et al., 2010; ZALAN et al. 2011), poços perfurados recentemente em razão da busca de reservatórios no Pré-Sal na Bacia de Santos, revelaram amostras de basaltos cretáceos (MOHRIAK, 2011). A interpretação de perfis sísmicos regionais profundos nas bacias evaporíticas aptianas sugere que os evaporitos foram mobilizados da plataforma em direção aos eixos axiais incipientes e avançou como línguas de sal alóctones rumo ao limite continente – oceano (MOHRIAK et al., 2008; BLAICH; FALEIDE; TSIKALAS, 2011). Esse mecanismo resultou em maciças paredes salíferas separadas por um centro de espraiamento incipiente, em um processo similar ao observado hoje nas margens do Mar Vermelho (Figura 3), onde a camada de sal inicialmente contínua é rompida por um centro de espraiamento, embora sua existência seja ainda questionável para o Atlântico Sul (JACKSON; CRAMEZ; FONCK, 2000; MOHRIAK, 2005).

Esse modelo proposto para as margens conjugadas do Sudão-Arábia apresenta diversas similaridades com o contexto do Atlântico Sul segundo Mohriak e Leroy (2013). As espessas camadas salíferas na calha axial são alocadas em ambas as margens conjugadas, separadas por um centro de espraiamento incipiente. Nenhuma indicação clara de exumação do manto, devido a falhas extensionais é interpretada na calha central do Mar Vermelho (COCHRAN; KARNER, 2007). Mohriak e Leroy (2013) sugerem que as bacias riftes tenham sido compartimentadas em dois segmentos, um mais proximal, com sedimentos lacustres ricos em matéria orgânica, e outro mais distal com alta influência de material vulcânico. A região entre a margem continental rifteada (com potenciais reservatórios pré-sal) e o centro de espraiamento ativo é caracterizada no Atlântico Sul e provavelmente no Mar Vermelho por feições magmáticas e localmente por SDR's que podem sobrepor sedimentos rifte e evaporitos (MOHRIAK et al., 2010). Atividades de falha também são interpretadas como mais jovens em direção ao eixo principal, afetando a camada evaporítica. Isso é interpretado como indicativo de dois estágios na incepção de crosta oceânica. O espraiamento inicial no Mar vermelho (mais antigo que 3 Ma) pode ter ocorrido em regiões adjacentes à calha axial atual, onde o sal está presente, e a fase recente de

formação de crosta oceânica (3-2 Ma) é associada com uma cadeia embrionária localizada na calha axial, onde o sal é ausente**.** Uma comparação do perfil sísmico da porção central do rifte do Mar Vermelho com um perfil sísmico do Atlântico Sul indica que propagadores oceânicos podem ter separado as bacias salíferas nas margens conjugadas (Figura 4). Se o propagador é abandonado durante um evento de *'ridge jump'*, parte do sal e das vulcânicas precoces formadas durante as fases incipientes de espraiamento pode ser atrelada a uma das placas, de forma a não alcançarem a outra margem. O centro de espraiamento no Mar Vermelho está em um estágio embrionário de evolução, e não há quase nenhum sedimento sobreposto a ele. No exemplo da Bacia de Santos, o propagador oceânico (cadeia Abimael) foi abortado no Aptiano tardio/Albiano (MOHRIAK, 2001).

A Zona de Fratura de Florianópolis entre a Bacia de Santos e a de Pelotas é marcada por um lineamento leste-oeste que é comumente interpretado como embasamento vulcânico (MOHRIAK, 2004) ou manto exumado (ZALAN et al., 2011). A cadeia Abimael, por sua vez, é entendida como um propagador oceânico avançando da Bacia de Pelotas em direção ao sul da Bacia de Santos (MOHRIAK, 2001; CARMINATTI; WOLF; GAMBOA, 2008; MOHRIAK et al., 2008), que falhou em avançar mais ao norte , tendo sido abortado no Aptiano tardio; separou, quando ainda ativo, uma camada salífera original em duas províncias salíferas, a maior delas correspondendo à província principal da Bacia de Santos, e a menor, localizada a SE desta última, rompida por intrusões ígneas e possivelmente pelo centro de espraiamento oceânico incipiente (MOHRIAK, 2001). Essa feição é caracterizada por duas anomalias, uma magnética fortemente negativa e outra gravimétrica positiva associada a feições magmáticas na Bacia de Pelotas, sugerindo um centro de espraiamento vulcânico incipiente (Figuras 5, 6A e 6B). Há também diversas intrusões vulcânicas na crosta continental dessa região, como a cadeia Avedis, no sul da Bacia de Santos (GOMES et al., 2009). Diversos poços perfurados na sequência rifte recuperaram basaltos cretáceos precoces, similares aos encontrados na Bacia de Campos (MISUZAKI et al., 2002). No alto sudeste de Santos, onde foi descoberto o Campo de Lula em 2006, dados sísmicos indicam a presença de vulcânicas de substrato de bacia e alguns diques e *sills* intrusivos na sequência Pré-Sal (HENRY; KUMAR; VENKATRAMAN, 2009).

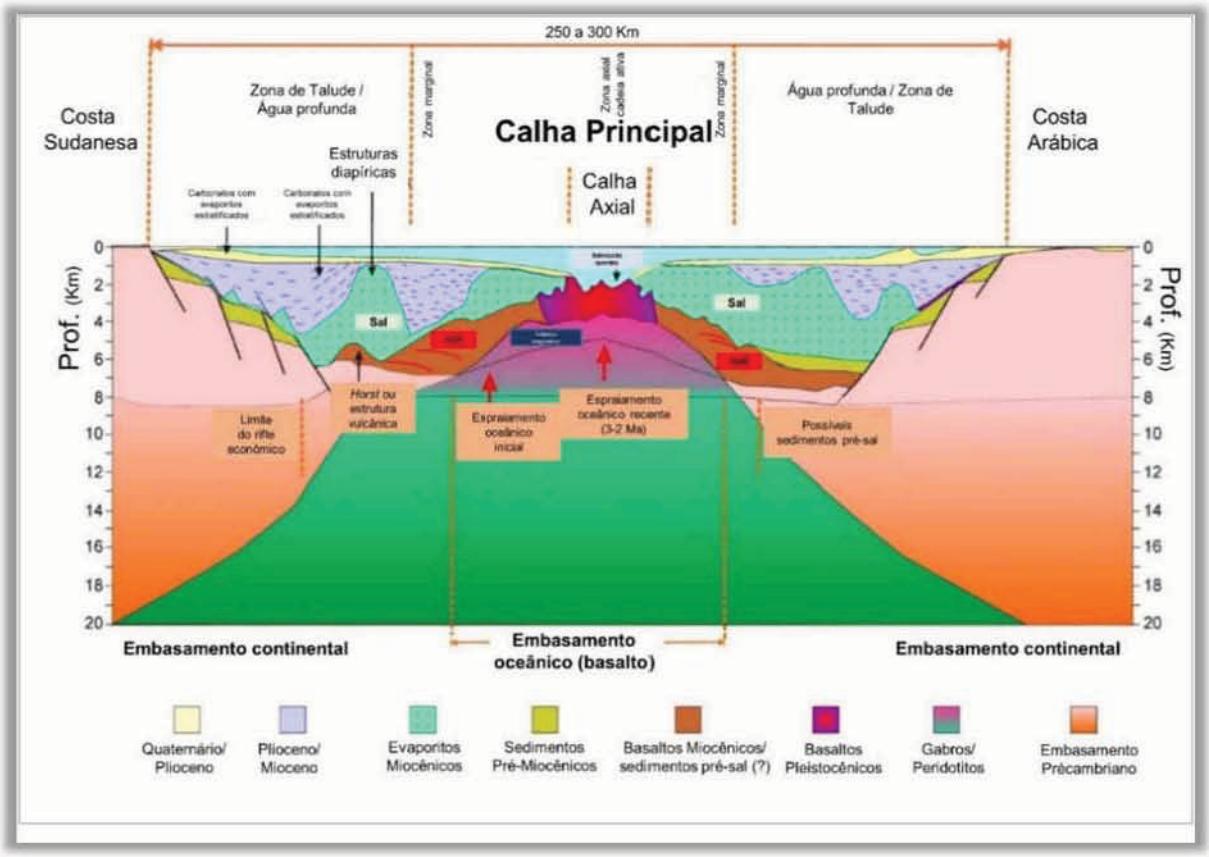
Mohriak e Leroy (2013) ressaltaram que a província de água profunda da Margem Ibérica é radicalmente diferente do contexto geológico inferido para o rifte do

Atlântico Sul. O manto exumado nessa margem é caracterizado pela ausência de anomalia magnética significativa (WHITMARSH et al., 1996). A província ergue-se adjacente a blocos rifte basculados em crosta continental hiper-extendida, com poucas indicações de vulcanismo pré, sin e pós rifte (WHITMARSH et al., 2001). Essas cadeias ocorrem em águas que excedem os 4000 metros de profundidade, e são sobrepostas por sedimentos pelágicos depositados em ambientes abissais (BESLIER; ASK; BOILLOT, 1993). Os altos mais externos da margem continental do Atlântico Sul são comumente caracterizados por anomalias magnéticas indicativas de rochas vulcânicas intrusivas e extrusivas. Os sedimentos sotopostos a esses altos, no caso as rochas carbonáticas da Formação Barra Velha, são interpretados como de água rasa (CARMINATTI; WOLF; GAMBOA, 2008).

Mohriak e Leroy (2013) sugeriram que o centro de espraiamento oceânico no Mar Vermelho central (Tétis profundo) pode ser comparado com o centro de espraiamento embrionário na porção sul da Bacia de Santos, a qual é associada ao propagador Abimael na porção norte da Bacia de Pelotas**.** A comparação do perfil sísmico no Tetis profundo com o perfil sísmico da Bacia de Santos (Figura 6) indica que, em ambos os casos, as massas salíferas foram adelgaçadas em direções mais abissais, onde o corpo intrusivo é alocado. Na Bacia de Santos, os blocos riftes do Pré-Sal são altamente erodidos abaixo do corpo salífero principal, e na parte abissal, somente sedimentos pós-sal são observados cobrindo as rochas vulcânicas. A comparação de uma língua de sal alóctone na Bacia de Espírito Santo com a interpretação de um perfil distal na porção central do Mar Vermelho (Figura 4) sugere um estágio muito mais avançado de tectônica salífera na margem brasileira, com o sal avançando em direção ao embasamento de crosta oceânica que se formou no Aptiano tardio – Albiano precoce (MOHRIAK, 2008). O perfil no Mar Vermelho mostra um incipiente estágio de separação de placas e é caracterizado por uma amalgamação de corpos salíferos que estão somente começando a se separar entre o Egito e a Arábia Saudita, ao passo que na margem brasileira, o sal alóctone está distante mais de 4000km do seu fronte de margem conjugada na Bacia de Kwanza.
Os mesmos autores, baseando-se nessas analogias, propuseram um mapa palinspático com uma seção reconstruída das margens brasileiras e africanas, onde o rifte cretáceo inicial resultou em bacias proximais e distais. O diagrama retrata o Atlântico Sul na transição do estágio de golfo para o estágio de oceano aberto do Ciclo de Wilson, mostrando a distribuição dos evaporitos e das estruturas riftes nas margens

conjugadas que foram separadas por um centro de espraiamento incipiente e crostas vulcânicas por volta do tempo Aptiano-Albiano (Figura 7). As evidências até o momento apontam para uma acresção magmática na margem distal, similar ao que é observado no Golfo de Áden e no Mar Vermelho, com o desenvolvimento de uma crosta ígnea no Aptiano tardio sobrepondo as massas salíferas nos setores C e D (Figura 8). Uma transecção esquemática baseada em modelos gravimétricos e interpretação sísmica indica que as bacias salíferas se estendem do setor B para o C, e podem avançar em direção ao setor D como uma massa de sal alóctone, sobrepondo rochas vulcânicas associadas com a incepção de um centro de espraiamento ativo que eventualmente separou as bacias salíferas das margens conjugadas (Figura 8).

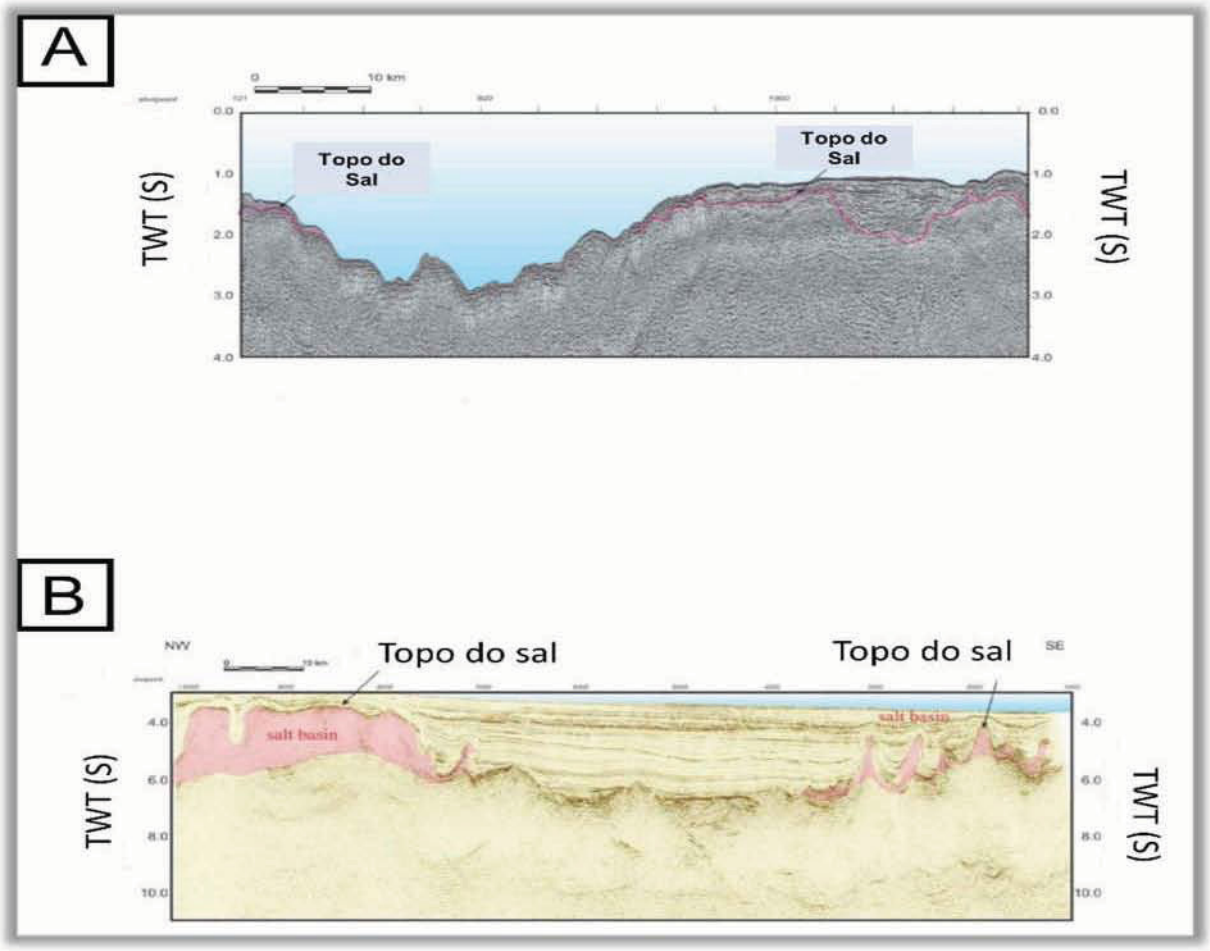
FIGURA 3 – MODELO TECTÔNICO PARA A SEPARAÇÃO DO MAR VERMELHO



FONTE: MOHRIAK; LEROY (2013).

LEGENDA: Modelo tectônico conceitual para a separação do Mar Vermelho entre a Arábia Saudita e o Sudão. Espraiamento oceânico incipiente é observado no eixo principal, separando duas bacias salíferas miocênicas tardias.

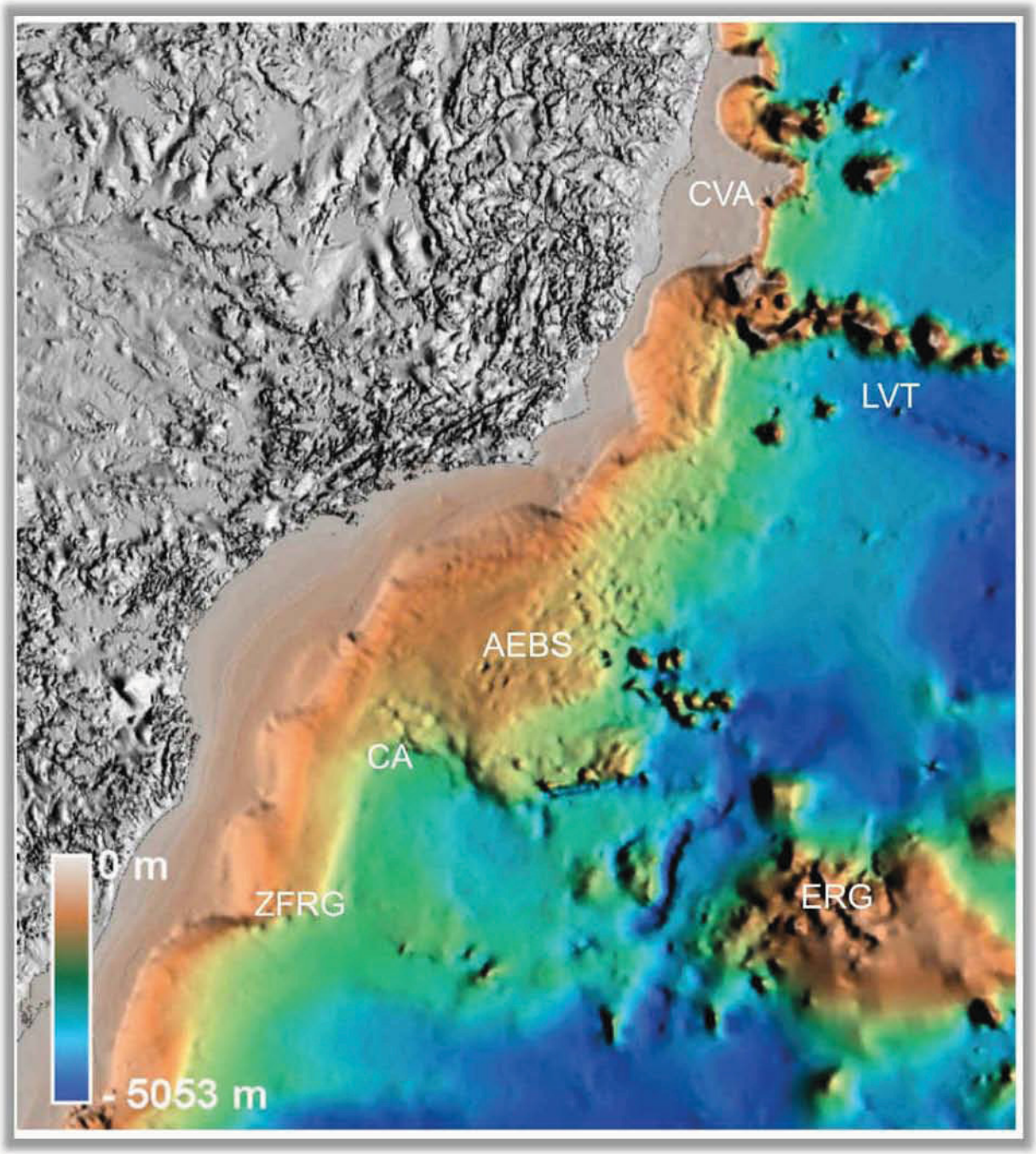
FIGURA 4 – PERFIS SÍSMICOS DO MAR VERMELHO E BACIA DE SANTOS



FONTE: Modificado de MITCHELL et al. (2010); MOHRIAK (2010).

Legenda: Comparação de perfis sísmicos do espraiamento oceânico atual no Mar Vermelho central com estágio de espraiamento oceânico embrionário no sul da Bacia de Santos, interpretado como um propagador oceânico abortado antes da separação final entre os continentes.

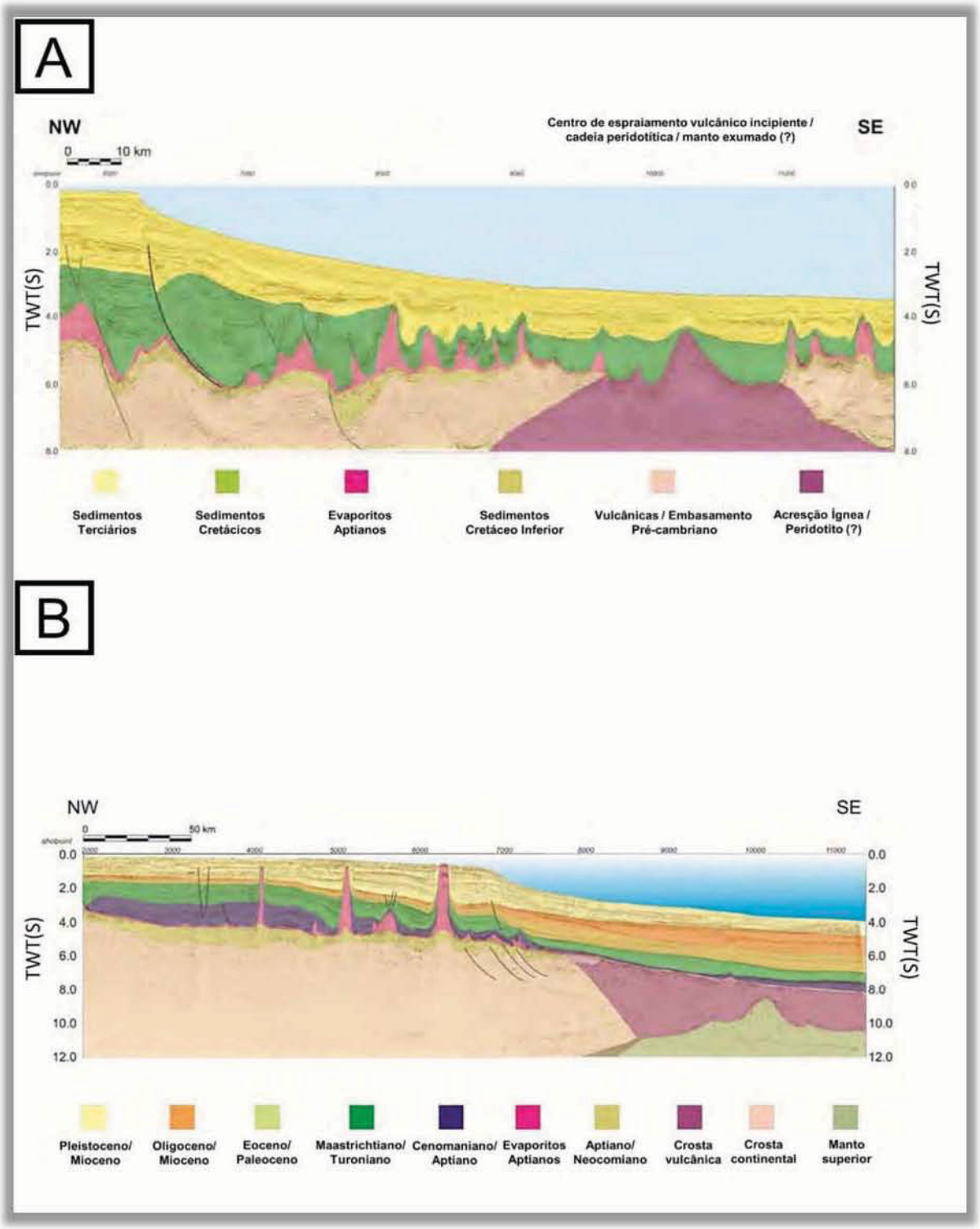
FIGURA 5 – MAPA TOPOBATIMÉTRICO DAS BACIAS DE SANTOS, CAMPOS E ESPÍRITO SANTO



FONTE: Modificado de C. Bentz; BASSETTO et al. (2000) *in* MOHRIAK (2004).

LEGENDA: Mapa topobatimétrico da Bacia de Santos, Campos e Espírito Santo, no qual pode ser identificada a Zona de Fratura do Rio Grande (ZFRG), a Elevação do Rio Grande (ERG), a Cadeia Abimael (CA), o Alto Externo da Bacia de Santos (AEBS), o Lineamento Vitória-Trindade (LVT) e a Cadeia Vulcânica de Abrolhos (CVA).

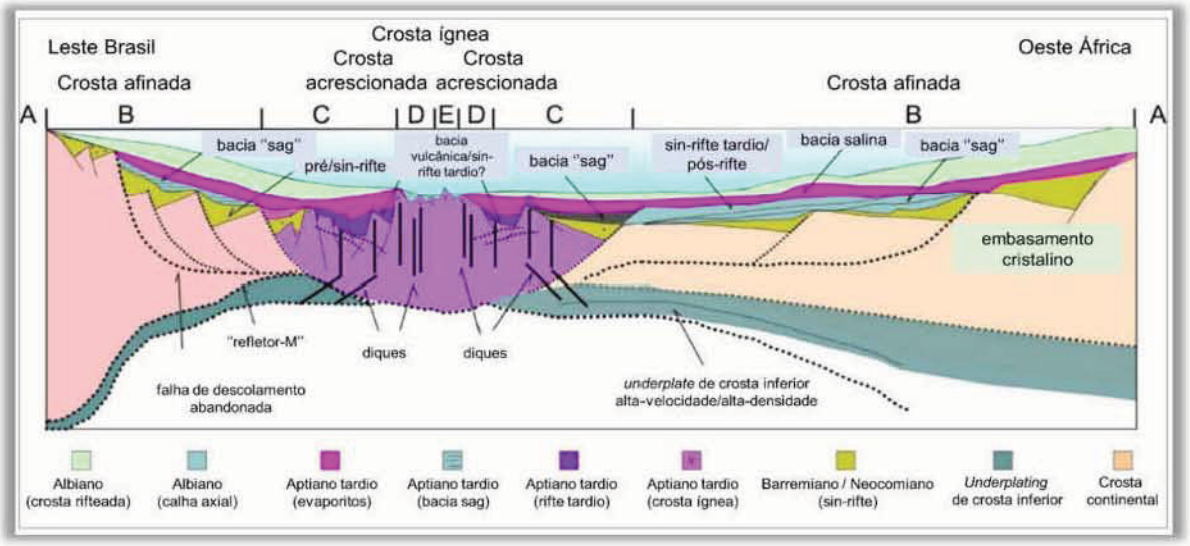
FIGURA 6 – SEÇÕES SÍSMICAS INTERPRETADAS NO SUL DA BACIA DE SANTOS



FONTE: MOHRIAK (2008); MOHRIAK; LEROY (2013).

LEGENDA: Na figura A identifica-se a separação das bacias aptianas tardias por um centro de espraiamento vulcânico incipiente na porção sul da Bacia de Santos. Interpretações alternativas sugerem cinturão peridotítico de manto exumado; entretanto a feição é caracterizada por uma anomalia magnética negativa e por uma anomalia gravimétrica positiva. A figura B mostra a porção sul da Bacia de Santos / norte da Bacia de Pelotas, onde o propagador é associado com rochas vulcânicas na crosta proto-oceânica (como indicado por cunhas de *seaward dipping reflectors*) e o manto não está exumado, indicando que o processo de separação resultou em intenso magmatismo, provavelmente influenciado por uma pluma mantélica.

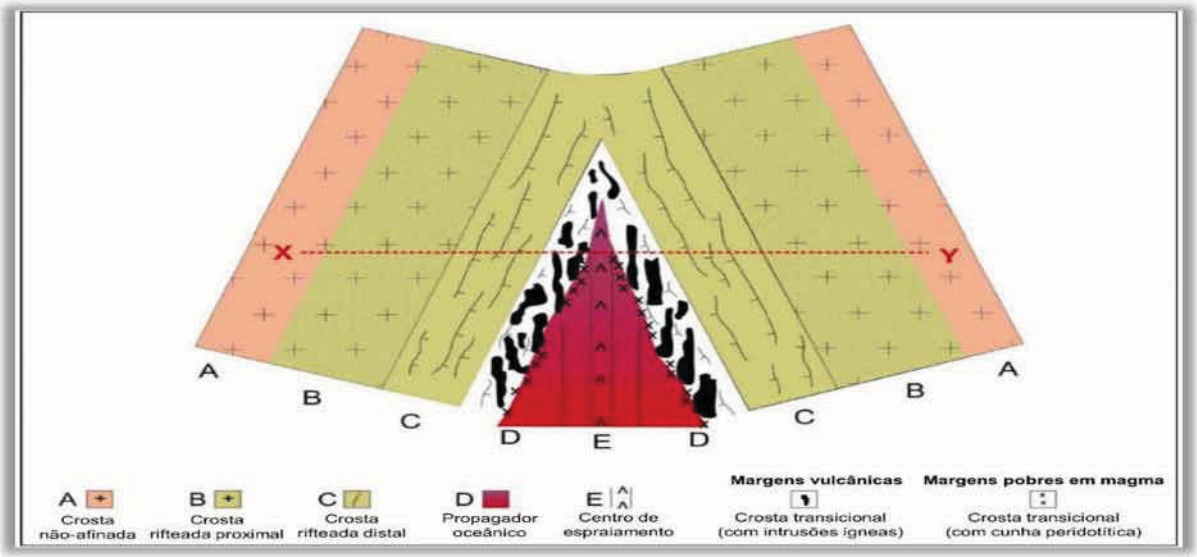
FIGURA 7 – MODELO TECTÔNICO PARA AS MARGENS CONJUGADAS DA BACIA DO ESPÍRITO SANTO/KWANZA



FONTE: MOHRIAK (2011); BLAICH; FALEIDE; TSIKALAS (2011).

LEGENDA: Modelo tectônico para as margens conjugadas da Bacia do Espírito Santo e da Bacia de Kwanza, durante a separação e a fase imediatamente posterior. Este modelo assume crosta não estirada em direção ao continente das bacias rifte**,** onde somente sedimentos pós-rifte *onlapam* rochas pré-rifte e do embasamento. As crostas estiradas são caracterizadas por uma bacia sin-rifte com sedimentos siliciclásticos e carbonáticos predominantes nas porções proximais (a), e por um aumento de influência de rochas vulcânicas nas porções mais distais (b) as quais são afetadas por falhas jovens. Uma espessa bacia *sag*, sobreposta por evaporitos, marca o estágio final do rifteamento e separação dos continentes. Os sedimentos da fase drifte são separados por um centro de espraiamento ígneo.

FIGURA 8 **–** MODELO DE *BREAK-UP* CONTINENTAL EM MARGENS VULCÂNICAS E NÃO VULCÂNICAS



FONTE: MOHRIAK; LEROY (2013).

LEGENDA: Modelo de *break-up* continental com centro de espraiamento embrionário em margens vulcânicas e não vulcânicas. X-Y pode corresponder a uma seção nas margens do Mar Vermelho nos estágios iniciais de separação por um centro de espraiamento ativo. O Atlântico Sul corresponderia a um estágio mais avançado de margem divergente, onde a crosta oceânica se formou há 110 milhões de anos. Feições vulcânicas e intrusões ígneas são localizadas próximo à transição crosta-oceano.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MÉTODOS PETROGRÁFICOS

Os métodos petrográficos utilizados neste trabalho compreendem: microscopia óptica com luz transmitida polarizada, microscopia óptica com fluorescência, microscopia óptica com catodoluminescência, microscopia eletrônica de varredura (MEV), mapeamento mineralógico automatizado de lâminas petrográficas (QEMSCAN) e petrografia e microtermometria de inclusões fluidas.

3.1.1 Microscopia óptica com luz transmitida polarizada

O microscópio óptico com luz transmitida é um equipamento essencial em estudos de mineralogia e petrologia. O sistema de observação óptico consiste em fazer passar um feixe de luz transmitida e polarizada por uma amostra de rocha na forma de uma lâmina delgada com 30 µm de espessura.

O microscópio petrográfico é dotado de dois polarizadores, ou nicóis, designados de polarizador inferior (ou simplesmente polarizador) e o outro, superior, denominado analisador. Nos microscópios modernos, esses polarizadores são constituídos de placas de polaroides, que são compostos químicos orgânicos que, quando construídos, são estirados em uma certa direção. Assim, a luz natural não polarizada, quando incide no polarizador (irradiando todas as suas direções de vibração), com exceção daquela paralela à direção de deformação do polaroide, será absorvida por ele. O polarizador inferior está localizado acima da fonte de luz e abaixo do mineral a ser estudado. Sua função é fornecer luz polarizada, que com o movimento de rotação da platina do microscópio pode incidir em diferentes direções na superfície do mineral. O analisador, está disposto acima do mineral sob análise e abaixo da ocular, orientado de forma que sua direção de polarização seja perpendicular à do polarizador inferior. As direções de vibração dos polarizadores formam um ângulo de 90º entre si e deverão ser paralelas àquelas dos retículos da ocular.

Os constituintes da rocha são analisados segundo suas características ópticas específicas, que incluem cor, pleocroísmo, relevo, clivagem, hábito, partição, entre outras. Outro conjunto de propriedades é analisado com inserção do analisador

posicionado sobre as objetivas. As principais características observadas com essa técnica são a posição, o tipo de extinção e a máxima luminosidade do mineral, as cores de interferência ou birrefringência, entre outras. Neste estudo, foram usados microscópios Zeiss modelos Imager.A2, cujo conjunto de objetivas tem aumento de 1,25; 2,5; 5; 10; 20; e 40x e oculares de 10x de aumento. Foram descritas 150 lâminas petrográficas no intervalo estudado.

3.1.2 Microscopia óptica com fotoluminescência ou fluorescência

Luminescência é o fenômeno no qual um material emite luz visível (comprimento de ondas entre 390 a 790 µm) quando submetido ou excitado por uma determinada energia externa, a qual é absorvida. Fotoluminescência, também denominada fluorescência, é uma forma de luminescência e representa a propriedade do material de emitir luz visível quando excitado por um feixe incidente de luz visível (comprimento de onda entre 390 e 780 µm) ou ultravioleta (comprimento de onda entre 8 e 390 µm). Em análises realizadas no microscópio óptico, as fontes de luz mais utilizadas são lâmpadas de tungstênio, halogênio, mercúrio e xênon. A luz passa por um filtro excitador e é direcionada para um separador diacromático. O filtro excitador deixa passar apenas luz de um intervalo de comprimento de onda específico (visível azul, visível verde, ultravioleta, por exemplo) e bloqueia todos os demais.

O microscópio normalmente é equipado com dois filtros de excitação: o ultravioleta e o azul. O filtro ultravioleta permite a observação dos filtros verde (comprimento de onda entre 491 e 577 µm) e azul (comprimento de onda entre 455 e 491 µm). Em contraste, o filtro azul bloqueia as fluorescências violeta, azul e verde-azulada, permitindo a observação visual das cores verde, amarelo e laranja amarelado. Esse último é o mais indicado, pois produz fluorescência mais intensa e, além disso, o olho humano tem maior sensitividade ao intervalo amarelo-laranja. O separador diacromático é um espelho de interferência, o qual reflete uma quantidade de luz abaixo do comprimento de onda que incide sobre o espelho, o que permite que comprimentos de ondas maiores sejam transmitidos livremente.

A microscopia óptica com fotoluminescência (fluorescência) é uma técnica não destrutiva, que pode ser aplicada mesmo em lâminas não polidas ou em amostras de rocha. A utilização dessa técnica pode contribuir significativamente para o entendimento de processos e produtos da diagênese em rochas carbonáticas,

principalmente dolomitização e neomorfismo, e também permite diferenciar cimentação de recristalização/ substituição. Além disso, é uma ferramenta eficaz no reconhecimento da textura deposicional em rochas intensamente recristalizadas ou dolomitizadas e em estudos de evolução da porosidade (DRAVIS; YUREWICZ, 1985).

A microscopia óptica com fotoluminescência (fluorescência) tem sido utilizada também para detectar inclusões fluidas de hidrocarbonetos, tanto em rochas siliciclásticas, como em carbonáticas. Nesse estudo, foram usados microscópios Zeiss modelo Imager.A2, com conjunto de objetivas cujo aumento é de 1,25; 2,5; 5; 10; 20; e 40x e oculares de 10x de aumento. A fonte de luz provém de uma lâmpada de mercúrio e um sistema de filtros verde e azul.

3.1.3 Microscopia óptica com catodoluminescência

A catodoluminescência (CL) é uma forma de luminescência induzida através da incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra em ambiente de vácuo.

O método petrográfico de catodoluminescência acoplado a um microscópio óptico é uma ferramenta muito usual na distinção de fases detritais, autigênicas e diagenéticas em rochas sedimentares, assim como da evolução da porosidade em rochas sedimentares. Especificamente, em rochas carbonáticas, provém a base para o entendimento de relações diagenéticas fundamentais entre grãos, matriz, cimento, evolução da porosidade e reações comuns de substituição nessas rochas (HIATT; PUFAHL, 2014). Também é muito utilizada para analisar a zonação em cimentos carbonáticos e interpretá-los quanto a sua história de soterramento e a natureza da água intersticial (MACHEL, 2000).

A catodoluminescência em carbonatos é controlada pela abundância de elementos-traço, inclusive elementos terras raras, em solução sólida. Eles atuam como ativadores, sensibilizadores e inibidores da CL (Tabela 1). O manganês em sua forma divalente ($Mn^{2+)}$ é considerado o mais importante ativador, e o ferro divalente (Fe^{2+}) é o principal inibidor da luminescência em carbonatos (MACHEL, 2000). Alguns cátions, como Pb e ETR, podem ter alguma participação na ativação de CL em alguns carbonatos (MACHEL et al., 1991; HABERMANN; NEUSER; RICHTER, 1996) e outros, como Ni e Co na inibição da luminescência (MASON; MARIANO, 1990).

TABELA 1 - POSSÍVEIS ATIVADORES, SENSIBILIZADORES E INIBIDORES E SUAS CONCENTRAÇÕES EFETIVAS MÍNIMAS EM CALCITA E DOLOMITA

Ativadores	Sensibilizadores	Inibidores
> 10-20 ppm	> 10ppm	> 30-35ppm
Mn+3	Pb+3	Fe+2
Sm+3	Ce+3	Fe+3
Tb+3	etc...?	Ni+2
Dy+3		Co+2
Eu+2		etc...?
Eu+3		
etc...?		

FONTE: MACHEL (2000).

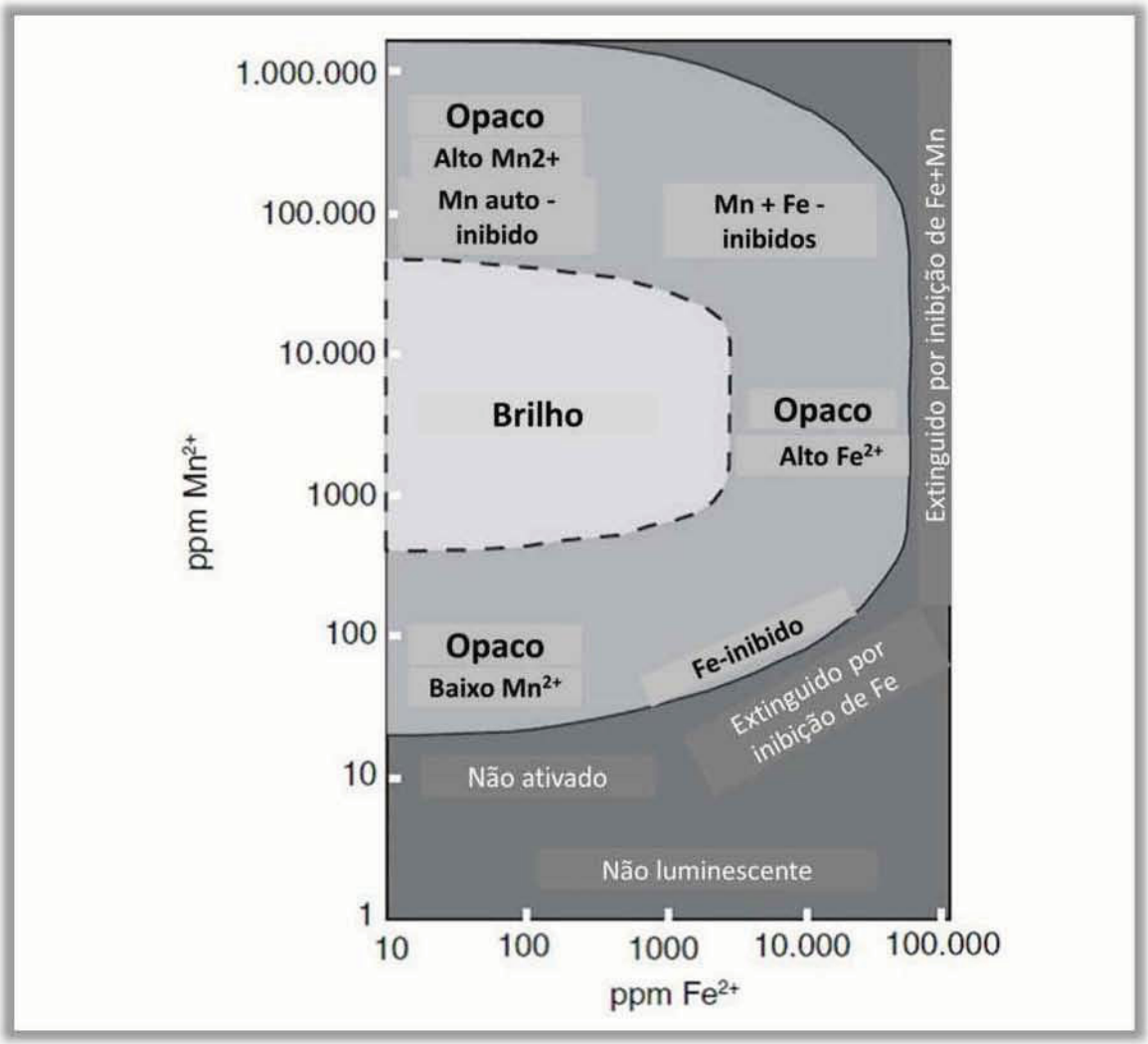
Diferenças consideráveis na composição de elementos-traço de sedimentos carbonáticos exibem distintas emissões espectrais de catodoluminescência, que resultam em diferentes cores. Estas cores revelam uma variedade de texturas em crescimento. A catodoluminescência intrínseca em carbonatos exibe uma emissão azul escura de baixa intensidade, que chega a estar sobrecarregada se uma concentração mínima de Mn^{2+} estiver presente. Este elemento produz uma luminescência amarela, em calcita, quando substitui Ca^{2+}. O fenômeno de ativação da calcita magnesiana por Mn^{2+} é caracterizado por uma luminescência amarela, enquanto o processo de substituição por Mn^{2+}, em dolomita, no local do arranjo regular de átomos de Ca^{2+}, produz uma luminescência vermelho claro. Fe^{2+} é o inibidor dominante em carbonatos e, em concentrações de Ca^{2+} acima de 250ppm, muda a emissão da luminescência vermelha à amarelo-laranja, com comprimentos de onda paulatinamente mais longos, resultando em emissões de aparência marrom, que se tornam menos intensas com o aumento da concentração de Fe^{2+} (BURLEY, 2003).

A zonação apresentada pelos diferentes minerais também é uma característica importante observada em catodoluminescência. A zonação pode ser concêntrica, oscilatória, setorial ou intrasetorial (REEDER, 1991). A zonação concêntrica é paralela às superfícies de crescimento de cristais e geralmente tem larguras que variam de poucos micras até muitos milímetros e pode refletir mudanças no volume composicional da solução, mudanças na razão do crescimento e mudanças na temperatura. A zonação oscilatória é um outro tipo de zonação concêntrica,

ocorrendo, em muitos casos, dentro de zonas concêntricas simples. Formam-se somente em sistemas fora do equilíbrio como resultado de certos processos de difusão/precipitação sobre a superfície de crescimento do cristal (REEDER, 1991). A zonação setorial resulta de diferenças na composição dos cimentos que variam por tempo equivalente, sem serem idênticos cristalograficamente. Setores altamente irregulares são resultado da mudança da morfologia cristalina durante o crescimento. Zonações intrassetoriais são um subtipo especial de zonação composicional de elementos-traço dentro de uma região de setor de crescimento da calcita (REEDER, 1991).

Com base em estudos empíricos, Machel (1991, 2000) construiu um diagrama para ilustrar a relação entre a concentração de Mn^{2+} e Fe^{2+} em calcita e dolomita e a intensidade das emissões de CL. O diagrama da figura 9 mostra que a intensidade da CL é função de: 1) ativação por Mn^{2+}; 2) inibição por Fe^{2+}; 3) inibição por Mn^{2+}, quando este se encontra em altas concentrações.

FIGURA 9 – INTENSIDADE DA CATODOLUMINESCÊNCIA DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES DE MN^{2+} E FE^{2+} EM CALCITA E DOLOMITA



FONTE: MACHEL (2000). Modificado de MACHEL et al. (1991).

LEGENDA: A não luminescência, representada pela área em cinza escuro, é causada por baixas concentrações de mn^{+2}, por altas concentrações de Fe^{+2} ou por altas concentrações de Mn^{+2} (auto-inibição). A luminescência fraca (*dull*), área em cinza médio, também pode ser causada por concentrações muito altas de Mn^{+2} (auto-inibição), por baixas concentrações de Mn^{+2} ou por altas concentrações de Mn^{+2} + Fe^{+2}. A CL será brilhante (*bright*) quando a concentração de Mn^{+2} for moderadamente alta e a concentração de Fe^{+2} for menor que 2000 ppm (HABERMANN et al., 2000).

As concentrações de Mn^{+2} e Fe^{+2} em cimentos é derivada das condições redox dos ambientes deposicional e diagenético, além de outros fatores (MACHEL, 2000). A água do mar em ambiente de plataforma rasa, por exemplo, é bem oxigenada. Por isso, o manganês presente em cimentos marinhos é o Mn^{+4} e não o Mn^{+2} e o ferro se encontra na forma Fe^{+3} e não Fe^{+2}. O mesmo ocorre em cimentos de ambiente meteórico (de alta oxigenação). Esses cimentos apresentam fraca CL (*dull luminescence*). Na zona freática, entretanto, as condições são menos oxidantes e há Mn^{+2} que pode ativar a CL, desde que a concentração de Fe^{+2} seja baixa (quando,

por exemplo, Fe^{+2} estiver envolvido em reações com matéria orgânica ou sulfatos). Se o sedimento atinge o ambiente de soterramento (condições redutoras), pode ocorrer a presença de Mn^{+2} e, consequentemente produz-se CL (*bright*), mas se houver Fe^{+2} em quantidade suficiente para inibir a CL esta será fraca (*dull*).

De acordo com Machel (2000), os principais processos que determinam a concentração de elementos-traço em fluidos diagenéticos e, consequentemente, na precipitação de carbonatos, são: (1) mudanças no potencial redox, que afetam concentrações de elementos que têm diferentes estados de valências, como Fe e Mn; (2) particionamento de elementos em sistema fechado, uma vez que como nesses sistemas o conteúdo de elementos é limitado, eventos como cimentação e recristalização levam a um aumento na concentração de componentes no fluido, possibilitando cores e intensidades variadas de CL; (3) maturação da matéria orgânica e a diagênese de minerais de argila, por serem fontes e sumidouros de elementos-traço inibidores e ativadores da CL em carbonatos; (4) fontes exóticas de fluidos, onde fraturas tectônicas ou cársticas podem servir de condutos para fluidos hidrotermais e meteóricos e contribuir com o fornecimento de elementos-traço e dessa forma controlar a zonação da CL.

Neste estudo, foram analisadas 6 lâminas petrográficas em um sistema de catodoluminescência modelo MK5-2 fabricado pela Cambridge Image Technology Lda. (CITL), acoplado a um microscópio marca Zeiss, modelos Scope A1 e Axioimager.A1. O equipamento é composto de objetivas de longa distância de trabalho, com aumentos de 2,5, 5, 10 e 20x; sistema de captura de imagem marca Zeiss com câmera de alta sensibilidade para campo escuro modelo AxioCam MRc; e uma bomba a vácuo marca Edward. As condições padrões de análise foram voltagem 15 Kv e amperagem de 240 Amp.

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos para a observação e a análise de características microestruturais de objetos sólidos; dessa forma é extremamente útil em estudos geológicos, em especial de geologia sedimentar, contribuindo para a compreensão dos processos e produtos decorrentes de eventos deposicionais e diagenéticos.

Através da interação entre um feixe incidente de elétrons primários e a amostra são produzidas várias formas de radiação, entre elas: elétrons secundários; elétrons primários ou retroespalhados; raios-X (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X); comprimento de onda (espectroscopia por dispersão de comprimento de onda) e catodoluminescência.

A configuração dos equipamentos de microscopia eletrônica de varredura pode conter detectores específicos destas várias formas de energia geradas. A análise através do detector de elétrons secundários é realizada em amostras com relevo, o qual gera contraste na imagem e por consequência a formação de uma imagem 3D em alta resolução (3-5 nm). A imagem forma-se através do recolhimento dos elétrons secundários (elétrons de baixa energia) gerados pelas interações elétron-átomo da amostra. Uma vantagem desse método é a capacidade de análise da textura e hábito cristalino de minerais específicos, sua forma de distribuição e suas relações paragenéticas com outros minerais.

A análise através do detector de elétrons retroespalhados, também conhecido como *backscattered electrons (SEM-BSE),* é realizada em amostras com superfície plana (lâmina delgada ou seções polidas). A imagem representa, em seus tons de cinza, a variação da composição atômica média da feição imageada, de forma que materiais de peso atômico maior produzem imagens em tons de cinza mais claros, enquanto materiais de baixo peso atômico produzem imagens mais escuras (POSTEK et al., 1980).

Quando associada a um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS) ou de detecção de comprimento de onda (WDS), é possível realizar, de forma rápida e eficaz, a caracterização química das regiões observadas com grande precisão geométrica, possibilitando uma análise quase pontual. Em geral, o sistema EDS é usado para obter análises rápidas de elementos com número atômico (Z) maior que 11 (Na), ao passo que o sistema WDS fornece análises quantitativas precisas, incluindo elementos leves e traços (WELTON, 1984).

No presente estudo, as análises geoquímicas elementares foram realizadas com o dispersor de energia de raios-x para obter composições pontuais ou em área (mapa composicional), por serem mais rápidas e atenderem aos objetivos propostos.

As principais aplicações dos estudos com microscopia eletrônica na investigação de rochas carbonáticas incluem: (1) identificação de variadas mineralogias; (2) análise da morfologia de minerais em uma determinada amostra de

rocha e identificação da presença de elementos orgânicos (ex.: filamentos de bactérias, resquícios de EPS, etc.); (3) estudos de matriz em rochas carbonáticas e composição de lamas carbonáticas atuais; (4) composição e estrutura de fósseis e de componentes carbonáticos e não carbonáticos; (5) análise da distribuição e geometria de poros; (6) estudos de eventos e paragênese diagenéticos, através da definição de relações texturais entre diferentes fases de cimentação, substituição, recristalização e dissolução.

Nesta dissertação, foram analisadas 5 lâminas petrográficas e 3 fragmentos de rocha, representativos das diferentes fácies encontradas no estudo dos testemunhos.

3.1.5 Quantitative Evaluation of Mineral by Scanning Eletron Microscopy (QEMSCAN)

O princípio de funcionamento do QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Mineral by Scanning Eletron Microscopy) é o mesmo de um microscópio eletrônico de varredura convencional acoplado a detectores EDS, porém opera de forma automatizada e possui um robusto banco de dados, que transforma dados químicos de EDS em mineralogia. Dessa forma, os resultados gerados são mapas da distribuição dos minerais presentes na rocha e dados quantitativos que podem ser tratados estatisticamente. Para confecção do mapa mineralógico, o equipamento realiza pontos de microanálise e compara o espectro de raios-x obtido com um banco de dados com informações composicionais de minerais. A distância entre os pontos de análises é predefinida pelo operador e resultará no tamanho dos pixels do mapa e, consequentemente, na resolução. Ao identificar o mineral com a composição mais próxima do ponto analisado, é atribuída a sua cor predefinida. A quantificação da mineralogia é expressa sob a forma de tabela, em porcentagem, tanto em área como em massa (considerando a densidade teórica dos minerais). Quantidades inferiores a 0,01% são expressas como 0,00. A estimativa de porosidade é feita utilizando-se os pontos em que houve resposta da resina ou em que não houve sinal de EDS, indicando espaço vazio. Nessa estimativa, são desconsiderados os poros que têm conexão com a área externa da amostra.

Cada uma das 9 lâminas petrográficas analisadas foram inicialmente lavadas com água e sabão, rinsadas com álcool e secas por ar comprimido ultrasseco. Em seguida, foram recobertas por uma delgada camada de carbono, através do

“metalizador” EMITECH K950X, a fim de torná-las condutoras de eletricidade. Foram, então, aderidas em suporte condutor de alumínio e analisadas no equipamento de mapeamento mineralógico automatizado, QEMSCAN 650/FEI, com dois detectores EDS (Espectrocopia de Energia Dispersiva) / Bruker acoplados, operando em alto vácuo a 15 kV, com resolução de 10 µm.

3.1.6 Petrografia e microtermometria de inclusões fluidas

Inclusões fluidas são pequenas cavidades (5-10 µm de dimensões) formadas durante a fase de cimentação diagenética preenchidas por fluidos. Elas fornecem os únicos meios diretos de análise dos fluidos presentes em paleo-ambientes diagenéticos podendo fornecer informações sobre paleo-temperaturas, paleo-pressões e paleo-composições (GOLDSTEIN; REYNOLDS, 1994).

O princípio fundamental que serve como base para todos os tipos de estudos em inclusões fluidas é o de que os fluidos dentro das inclusões são porções representativas dos fluidos presentes durante o crescimento ou recristalização do mineral (desde que o fluido seja homogêneo durante o aprisionamento). Dessa forma, seu estudo fornece ao geólogo dados que podem ser descritos como amostras únicas do espectro total de fluidos que interagiram com a crosta terrestre e o manto superior através de toda sua história geológica, não estando sujeitos à contaminação por fluidos de perfuração, evaporação, fracionamento, perda de fluidos durante a preparação para análise ou outras inferências. Obviamente, não há nenhuma razão para supor que todas as inclusões fluidas presentes em um mineral tenham permanecidas hermeticamente seladas por toda a sua história, por isso é importante uma caracterização precisa do reconhecimento de inclusões fluidas primárias (inclusões formadas durante o crescimento primário do mineral) e secundárias (inclusões incorporadas ao cristal durante processo posterior à sua formação), evitando-se aquelas que apresentam qualquer grau de rompimento. No estudo da geologia do petróleo, especificamente, inclusões fluidas aquosas e de petróleo representam uma fonte de informação extremamente importante para determinação de rotas de migração de fluidos e história de preenchimento de reservatórios (BHULLAR et al., 1999; MUNZ et al., 1999; VOLK et al., 2000; WILKINSON et al., 2004).

Na natureza, processos que levam ao crescimento e à recristalização de minerais são diversos, complexos e pouco entendidos, e, desse modo, é praticamente impossível predizer se um mineral particular contém uma grande quantidade de inclusões bem desenvolvidas. Os pré-requisitos fundamentais para o estudo óptico de inclusões incluem a transparência e a coloração clara dos minerais; não obstante inclusões podem ser observadas, em alguns casos, em minerais opacos, como a galena. Os minerais nos quais as inclusões fluidas são mais frequentemente estudadas em ambientes diagenéticos são o quartzo, fluorita, halita, calcita, apatita e dolomita (GOLDSTEIN; REYNOLDS, 1994).

3.1.6.1 Petrografia

Após a seleção das 2 amostras analisadas, realizou-se a caracterização petrográfica das inclusões fluidas, com uso de lâminas delgadas, delgadas-polidas ou bipolidas e microscópio petrográfico convencional equipado com luz ultravioleta (pois espécies aromáticas presentes nas inclusões de petróleo tornam-nas fluorescentes sob a luz ultravioleta ou UV), e catodoluminescência acoplado ou não a microscópio eletrônico de varredura (MEV). Essa caracterização objetivou constatar a presença das inclusões fluidas aquosas, e efetuar a caracterização dos diferentes tipos de inclusões fluidas, bem como sua relação com os cimentos e microfraturas, além de estabelecer a relação temporal entre distintas assembleias de inclusões fluidas.

3.1.6.2 Microtermometria

Baseado nos resultados obtidos da petrografia, as 2 amostras foram selecionadas para análise microtermométrica. A microtermometria consiste na determinação das temperaturas de mudanças de fases que ocorrem no interior das inclusões fluidas sob condições controladas de aquecimento (até 600 °C) e/ou resfriamento (-180°C) das amostras na forma de fragmentos de lâminas bipolidas.

Para o estudo de inclusões fluidas aquosas, a salinidade pode ser definida através das medidas de temperaturas de fusão do gelo formadas pelo resfriamento, e a composição principal do sistema químico pode ser definida pela temperatura do ponto eutético.

Considerando que, em um reservatório de petróleo, as inclusões aquosas aprisionam uma parte da água intersticial dos poros, bem como uma parte do hidrocarboneto presente (geralmente o metano que é o hidrocarboneto mais solúvel em água), formando inclusões aquocarbônicas (H_2O-CH_4-NaCl), a composição dessas inclusões só pode ser definida pela análise através de microssonda Raman, que determina a porcentagem em moles de CH_4 presente na inclusão.

3.2 MÉTODOS GEOQUÍMICOS

Os métodos geoquímicos utilizados nesse trabalho compreendem: difração de raios-x (DRX), geoquímica isotópica de carbono e oxigênio (total e pontual), isótopos agrupados, geoquímica isotópica de estrôncio e geoquímica elementar de rocha total e pontual.

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é um método de identificação mineralógica bastante utilizado, principalmente no estudo de filossilicatos, incluindo argilominerais. O princípio do método de identificação mineralógica por difração de raios-X baseia-se no fato de que cada substância cristalina tem sua própria característica quanto à estrutura atômica, a qual difrata raios-X de uma maneira peculiar. Embora a principal aplicação seja a identificação mineralógica de sedimentos e rochas de tamanho de grão fino (lutitos em geral), sedimentos e rochas de granulação mais grossa podem ser identificados com o mesmo grau de sucesso. O mesmo processo pode ser empregado para a determinação de minerais carbonáticos e evaporíticos, de difícil identificação pelos métodos petrográficos.

A caracterização mineralógica das amostras pode ser feita na amostra total ou em uma fração granulométrica específica previamente definida (< 2 µm, entre 2-5 µm, entre 5-10 µm e > 10 µm, por exemplo).

No laboratório de difração de raios-X do Cenpes, na preparação das amostras para caracterização da mineralogia total, foi empregado o moinho McCRONE (O´CONNOR; CHANG, 1986). As amostras pulverizadas foram prensadas em um suporte específico, de modo a suprimir a orientação de suas partículas, para serem, então, analisadas por meio dos raios X.

Para a análise dos argilominerais, as amostras foram imersas em água destilada e desagregadas por ultrassom de ponta por cerca de 3 minutos. Em seguida, retirou-se por centrifugação o material contido na fração granulométrica específica (inferior a 2 μm, por exemplo) da suspensão estável obtida. Este material foi concentrado por centrifugação e da pasta resultante prepararam-se lâminas orientadas pelo método do esfregaço (THIRY, 1974). Essas lâminas foram tratadas com etileno glicol e aquecidas a 490ºC a fim de se identificar os argilominerais (ALVES, 1987).

Os difratogramas das análises de mineralogia total e de mineralogia de argila foram obtidos no difratômetro RIGAKU D/MAX – 2200/PC, utilizando-se para isso radiação k-alfa do cobre nas condições de 40kV e 40mA de corrente de filamento e fendas de 2mm; 2mm; 0,3mm e 0,6mm. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 6 graus por minutos para os argilominerais e 2,33 graus por minuto para a mineralogia total.

A análise qualitativa da mineralogia total das 46 amostras analisadas foi obtida com o auxílio do *software* Jade 5 da empresa Materials Data Incorporated e do banco de dados de minerais PDF-2 do International Centre for Diffraction Data. As análises quantitativas foram realizadas pelo Método de Rietveld (YOUNG, 1995) através do software FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL; ROISNEL, 1998).

A interpretação dos difratogramas das argilas foi obtida por comparação com os padrões disponíveis na literatura científica (BROWN; BRINDLEY, 1980).

As estimativas volumétricas dos diferentes minerais que compõem a amostra são realizadas de forma semi-quantitativa, a partir das medidas das alturas dos picos principais.

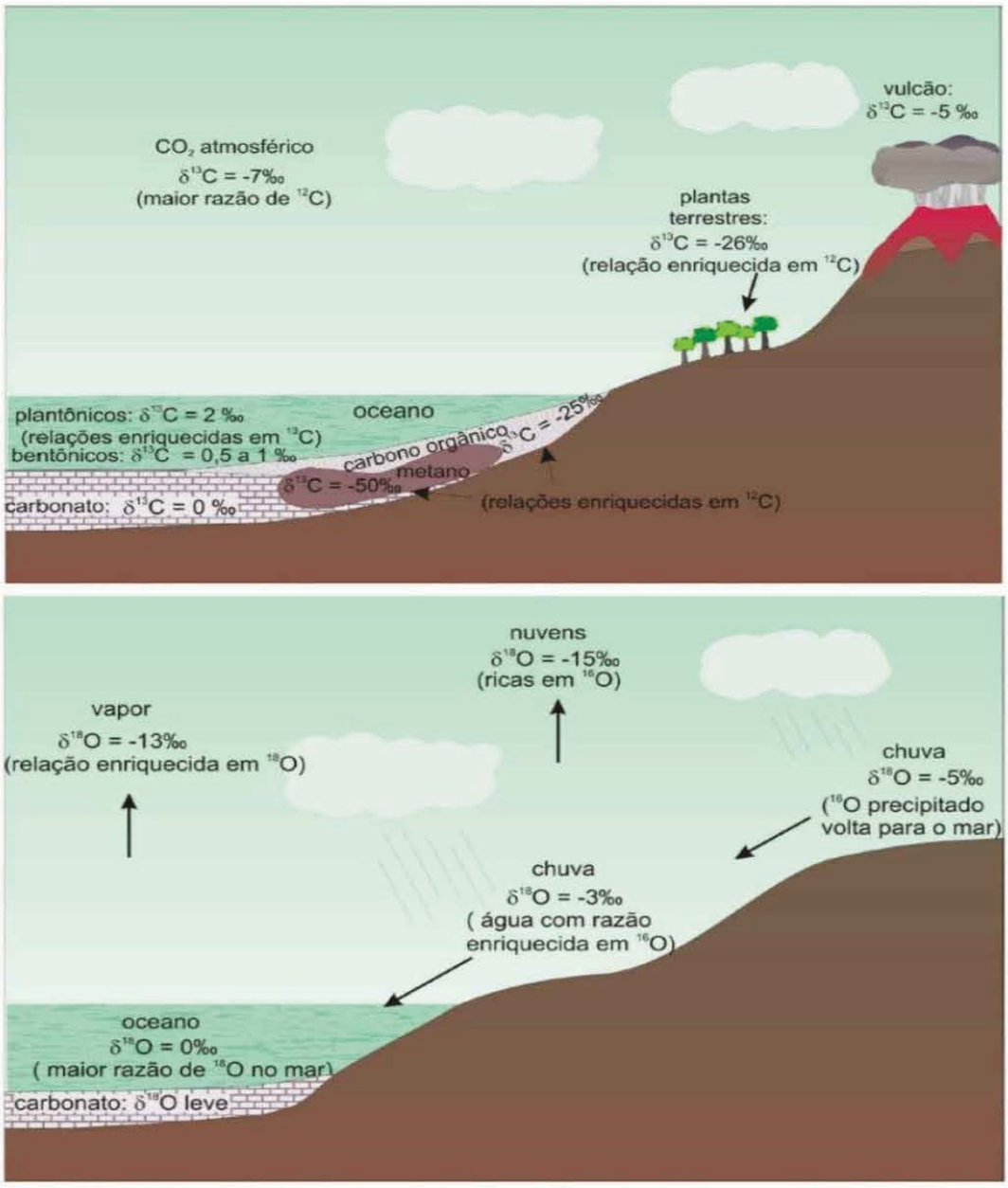
3.2.2 Geoquímica isotópica de Carbono e Oxigênio

Os dados isotópicos de $\delta^{13}C$ indicam a fonte do carbono. Na zona fótica, a produtividade orgânica é muito alta devido aos organismos plantônicos/microbiais e o isótopo de carbono mais utilizado nesse processo é o isótopo mais leve ^{12}C. Como há um maior consumo preferencial do isótopo leve ^{12}C pelos organismos, nessas circunstâncias, as águas ficariam enriquecidas em ^{13}C e os organismos em equilíbrio isotópico com a água apresentariam $\delta^{13}C$ mais altos. À medida que se caminha em direção à termoclina e as zonas mais profundas de um corpo aquoso, a produtividade

biológica decai e o ^{12}C é lançado na água devido ao decaimento da matéria orgânica e à respiração microbial, depletando seus valores de ^{13}C (GASPERI; KENNETT, 1992). Também altas taxas de evaporação podem favorecer a mistura nas termoclinas de um lago, direcionando mais nutrientes de água profunda para a zona eufótica onde crescem os fitoplânctons. Como consequência, a produtividade biogênica das águas de superfície se eleva, aumentando, por sua vez, os valores de ^{13}C da água (Li 1995); associada a evaporação, a degaseificação de CO_2 também contribui para o aumento nos valores isotópicos (VALERO-GARCÉS et al., 1999). A interpretação de isótopos de carbono em ambiente continentais deve ser criteriosa, pois as variáveis que são medidas nos sedimentos orgânicos e inorgânicos são influenciadas por diversos processos ambientais interligados. Em geral carbonatos lacustres possuem valores de isótopos relacionados à composição isotópica da água do lago no qual foram precipitados (LENG et al., 2006). Dessa forma, a matéria orgânica encontrada em sedimentos lacustres pode fornecer informações importantes sobre o paleoambiente do lago.

Os valores de $\delta^{18}O$, de forma geral, refletem paleoclima ou a taxa de umidade/evaporação. Valores de $\delta^{18}O$ altos indicam períodos de maior aridez com alta taxa de evaporação, quando ocorre a perda do isótopo leve ^{16}O para a atmosfera. Ao contrário, em períodos de relativo aumento de umidade, com menor taxa de evaporação, os minerais carbonáticos formados tendem a apresentar menores valores de $\delta^{18}O$. Os carbonatos depositados em ambiente lacustre, comumente de água doce, apresentam uma ampla variação na composição isotópica, dependendo, sobretudo, da composição isotópica da água da chuva na área da bacia hidrográfica, de sua quantidade e sazonalidade, da temperatura, da taxa de evaporação, da umidade relativa e da produtividade biológica (Figura 10). Os carbonatos depositados em água doce tendem a incorporar mais ^{16}O e menos ^{18}O que aqueles precipitados na água do mar em condições normais (HOEFS, 2009).

FIGURA 10 - FIGURA MOSTRANDO OS VALORES MÉDIOS DE ^{13}C E ^{18}O NA NATUREZA



FONTE: RODRIGUES; FAUTH (2013).

Processos de cimentação, substituição e recristalização que ocorrem na zona vadosa e freática tendem a modificar a assinatura isotópica deposicional. Fluidos de origem meteórica, caracterizados por serem enriquecidos no isótopo ^{16}O, tendem a fazer com que os minerais carbonáticos resultantes destes processos apresentem $\delta^{18}O$ mais negativo. O fracionamento dos isótopos estáveis de oxigênio é fortemente afetado pelo aumento da temperatura. O aumento de temperatura em uma bacia sedimentar pode-se dar pelo soterramento no tempo geológico devido à contínua deposição das sequências mais jovens sobrejacentes, ou devido a eventos hidrotermais associados com magmatismo. A tendência geral é de incorporação do

isótopo mais leve nos minerais carbonáticos formados por esse fenômeno diagenético.

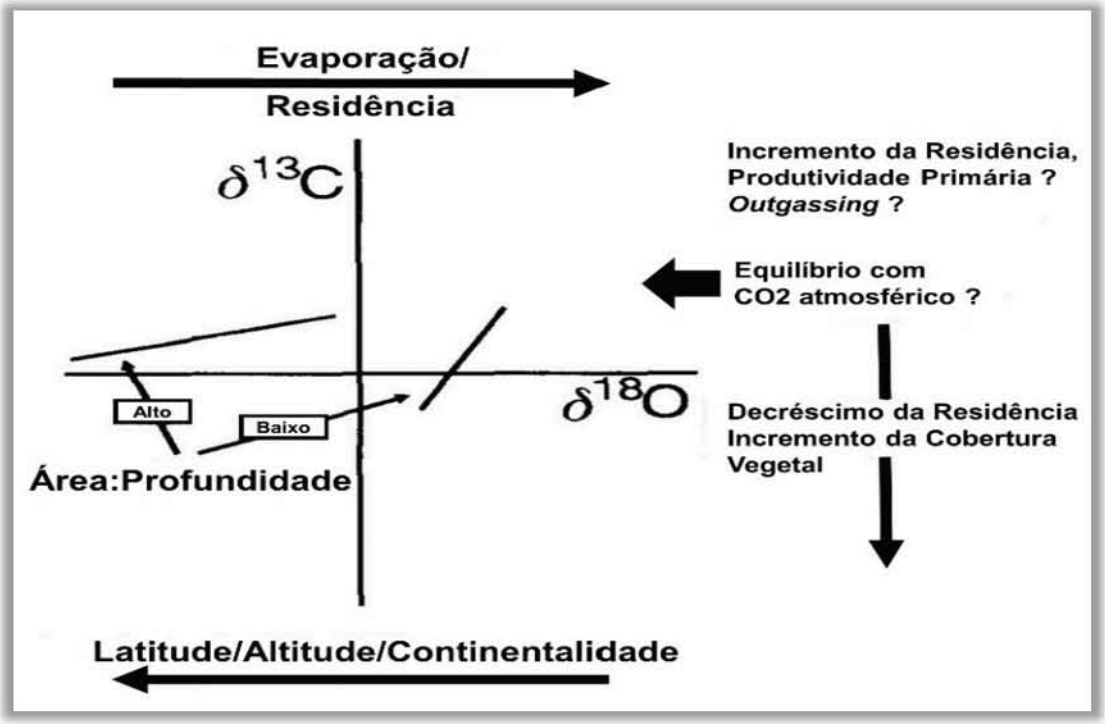
A troca de vapores entre o lago e a atmosfera força os valores de isótopos de C e O a atingirem condições estáveis. O fracionamento isotópico de carbono entre os ânions carbonato e o CO_2 gira em torno de 8 a 10% à temperatura de 25^0C. Em equilíbrio isotópico com a atmosfera, os valores de CO_2, que normalmente têm valores de ^{13}C nas condições atuais de -7%, fazem com que os valores do lago girem em torno de 1% a 3%, a não ser que sejam modificados por atividades fotossintéticas de organismos. Para o oxigênio, essas condições estáveis dependem dos valores da água de influxo, do oxigênio atmosférico e da temperatura/umidade do ar (LI; KU, 1997). Dessa forma, quando o volume do lago é estabilizado ou passa por pequenas modificações, de maneira semelhante à sua produtividade, os valores isotópicos tendem a permanecer constantes, tendo como consequência uma fraca relação de covariação.

Talbot (1990) sumarizou algumas características isotópicas de carbonatos lacustres: (a) carbonatos precipitados em lagos hidrologicamente fechados: em geral dominam o balanço entre influxo e evaporação, e há uma tendência de covariância no conjunto de análises isotópicas. Cada lago tem uma única tendência de covariância, a qual é uma função da morfologia, do clima e do ambiente geográfico. O efeito da temperatura (o qual influencia a composição isotópica da água da chuva e, por conseguinte das águas do influxo do lago) e o fracionamento isotópico durante a precipitação do carbonato têm aparentemente importância secundária e são mascarados pelos efeitos da evaporação e pelo tempo de residência das águas; e (b) carbonatos de lagos hidrologicamente abertos: não há ou é pobremente desenvolvida a covariância isotópica, e existe uma pequena variação nos valores de δ^{18}O; os valores estão concentrados e estreitamente relacionados com a composição do influxo da água. Essa invariância sugere que a composição da água do lago é relativamente fixa e pequenas variações que ocorram refletem oscilações menores na temperatura e/ou na evaporação, nos períodos de precipitação dos carbonatos.

Talbot (1990) também fez um sumário dos controles ambientais principais sobre essa tendência de covariância em lagos com diferentes morfologias e localizações geográficas: (i) o aumento da evaporação ou o tempo de residência faz com que os valores isotópicos evoluam para valores mais positivos de δ^{18}O; (ii) o aumento da latitude, da altitude ou da continentalidade move a origem para valores

mais negativos de $\delta^{18}O$; (iii) o tempo de residência de pouca duração (curtos) e a vegetação abundante favorecem valores de $\delta^{13}C$ mais negativos; (iv) os lagos com represamentos mais secos têm tendência de covariância com valores mais positivos para $\delta^{13}C$; (v) os fatores responsáveis por valores mais positivos de $\delta^{13}C$ são produção primária de matéria orgânica (MACKENZIE, 1985) e escape do carbono para a atmosfera, devido ao aumento na taxa de evaporação no corpo d'água (TALBOT; KELTS, 1990). A figura 11 sumariza as afirmações desse estudo.

FIGURA 11 – SIGNIFICADO AMBIENTAL DA RELAÇÃO CARBONO/OXIGÊNIO EM BACIAS SEDIMENTARES



FONTE: TALBOT (1990).

LEGENDA: Sumário das conclusões dos estudos de Talbot (1990) relacionando tendência de valores mais positivos de $\delta^{18}O$ para um aumento na taxa de evaporação e/ou aumento do tempo de residência da água nos lagos e valores negativos de $\delta^{18}O$ para um aumento na continentalidade, altitude e latitude. Valores mais negativos no $\delta^{13}C$ estariam relacionados com um aumento na cobertura vegetal e/ou decréscimo no tempo de residência e valores positivos (mais pesados) de $\delta^{13}C$ estariam ligados a um aumento no tempo de residência e/ou aumento na produtividade primária e/ou escape de carbono para a atmosfera (*outgassing*).

Em um lago com regime hidrológico fechado, a composição isotópica do carbono e do oxigênio dos carbonatos que precipitam em equilíbrio com as águas do lago e sua relação covariante são consideradas funções do regime hidrológico, da troca de vapores, da salinidade e alcalinidade do lago e da produtividade biogênica, estes dois últimos influenciando em maior grau os isótopos de carbono (TALBOT,

1990; LI; KU, 1997). Nesse regime a água pode ter origem meteórica e infiltração de água subterrânea e/ou hidrotermal, deixando o sistema somente através de evaporação. Os valores isotópicos de C e O nesses lagos são geralmente maiores do que o das águas que chegam ao lago. Dessa forma, uma grande quantidade de água diluída entrando no corpo aquoso tende a diminuir seus valores isotópicos à medida que o nível da água do lago aumenta; esses valores isotópicos tendem a aumentar quando o nível do lago se contrai devido à redução do influxo e aumento do grau de evaporação. Desse modo, quando há uma mudança no nível de água do lago, os valores isotópicos da água e dos carbonatos precipitados nela irão apresentar uma forte relação de covariação. No entanto Li e Ku (1997) salientaram que essa relação de covariação geralmente não ocorre em lagos com alta salinidade e alcalinidade, mesmo que haja uma grande mudança de volume, devido ao fato de que a alta concentração de ânions carbonato influencia nos valores isotópicos de carbono, atuando como uma espécie de agente tamponante (*buffer*); dessa forma, a entrada de água diluída no sistema que tenderia a rebaixar os valores de carbono e oxigênio rebaixa somente os valores isotópicos do oxigênio, impedindo a relação de covariação esperada**.** Assim, deve-se observar com cautela a ausência ou não de covariação entre os valores isotópicos como indicador da paleo-hidrologia do lago.

Para a aferição das 39 análises em plugues do testemunho, foram realizadas nas amostras o procedimento de extração de óleo, utilizando solução com 70% de metanol e 70% de clorofórmio via soxhlet. Após esse processo, foi realizada a triagem, com o intuito de retirar todo material que não fosse rocha, o qual, por ventura, pudesse contaminar e modificar o valor das análises. Em seguida foram submetidas ao processo de pulverização para fração menor que 80 *mesh*, uma vez que as análises químicas são realizadas no pó referente a cada amostra. As pulverizações das amostras foram realizadas em moinho ou a mão com grau e pistilo de ágata (ROLLINSON, 1993). No laboratório do CENPES, as amostras pulverizadas foram analisadas *'online'*. Nesse tipo de análise, o CO_2 é obtido em um sistema de acidificação automatizado acoplado ao espectrômetro de massas Delta Plus Advantage acoplado a um dispositivo de preparação para extração do CO_2 Kiel IV. As extrações foram realizadas por meio da reação da amostra pulverizada com ácido fosfórico (H_3PO_4) sob vácuo, a ~70-75^{0}C durante 3-15min. As razões isotópicas $^{13}C/^{12}C$ e $^{18}O/^{16}O$ foram medidas em partes por mil, com relação à amostra padrão

conhecida como PDB ou VPDB. O padrão (NBS-19 ^{13}C = 1,95% e ^{18}O = -2,20%) foi usado como material de referência.

3.2.2.1 Amostragem com Micromill

Os constituintes carbonáticos foram amostrados pontualmente em 6 lâminas delgadas confeccionadas com maior espessura (120 µm) que a lâmina padrão (30 µm). Esse método favorece a amostragem com maior controle petrográfico, procedimento mais acurado do que a amostragem em seções polidas correspondentes.

As análises de geoquímica de isótopos estáveis pontuais de carbono e oxigênio foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química do CENPES. Foram escolhidos pontos específicos nas lâminas petrográficas (análise pontual) para investigação da assinatura isotópica. Utilizou-se o equipamento *Micromill*, para coleta de 20 microgramas de material para cada amostra. As amostras coletadas foram encaminhadas ao equipamento Kill IV Carbonate Device, onde foram acidificadas a 70ºC, utilizando-se ácido fosfórico (H_3PO_4) a 100%, para que liberassem o CO_2 a ser analisado, de acordo com a reação:

$$3CaCO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 3CO_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O.$$

Em seguida, o CO_2 gerado foi transferido para o espectrômetro de massas Delta V Plus, onde foi analisado. O CO_2 detectado foi comparado com o padrão e obteve-se o resultado.

Dados isotópicos são representados na literatura pela notação “δ” (delta), que é definida como δ = (Ra – Rp) / Rp) x 1000, em que Ra e Rp são as relações $^{13}C/^{12}C$ ou $^{18}O/^{16}O$ da amostra e do padrão, respectivamente.

Os valores isotópicos encontrados representam o desvio em parte por mil de uma amostra em relação a um padrão secundário (NBS-19) calibrado a partir de um padrão internacional (V-PDB), ambos descritos a seguir:

Padrão Internacional: Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB), em que $^{13}C/^{12}C$ = 0,0112372 e $^{18}O/^{16}O$ = 0,0020671.

Padrão secundário: NBS-19, em que $\delta^{13}C$= 1,95 VPDB e $\delta^{18}O$= -2,20 VPDB.

3.2.3 Isótopos agrupados

A geoquímica dos isotopólogos multiplamente substituídos, ou geoquímica de isótopos agrupados (*clumped isotopes*), refere-se à abundância, em materiais naturais, de moléculas, unidades de fórmula química ou meios que contenham mais de um isótopo raro (ex.: $^{13}C^{18}O^{16}O$, $^{18}O^{18}O$, $15N_2$, $^{13}C^{18}O^{16}O_2^{2-}$). A geoquímica de isótopos agrupados examina a proporção/extensão na qual isótopos raros (D, ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O, etc.) ligam-se uns aos outros ou agrupam-se proximamente, em vez de juntarem-se ao mar de isótopos leves no qual eles ‘’nadam’’ (EILER, 2007). O estudo da geoquímica de isótopos agrupados constitui poderosa ferramenta na reconstituição de paleotemperaturas, devido à independência da assinatura desses isótopos com relação à água de formação a partir da qual o mineral carbonático foi precipitado. O termômetro é baseado em reações de troca isotópica entre moléculas de carbonato, que promovem o agrupamento (“*clumping*”) de isótopos pesados em um único íon carbonático, com a diminuição da temperatura.

A tendência de agrupamento em baixas temperaturas é utilizada como base de um paleotermômetro em carbonatos, que representa uma medida do desvio de isotopólogos de CO_2 (especialmente de massa 47 - $C^{13}O^{18}O^{16}$, o Δ47) com relação ao esperado na condição em que todos os isótopos de carbono e oxigênio estejam randomicamente distribuídos entre os diferentes isotopólogos. O Δ47 é quantificado de acordo com a equação: **$\Delta 47 = (R47/ R^*47 - 1) * 1000$ (‰),** em que R47 é a razão do CO_2 de massa 47 para o CO_2 de massa 44 da amostra e R*47 é a razão do CO_2 de massa 47 para o CO_2 de massa 44 esperada em uma amostra na qual todos os isótopos de carbono e oxigênio estejam randomicamente distribuídos entre os diferentes isotopólogos (distribuição“estocástica”).

O CO_2 utilizado para quantificação do Δ47 é produzido pela acidificação de um mineral carbonático e, à medida que a temperatura da precipitação desse mineral aumenta, o Δ47 diminui, como resultado da perturbação no sistema, causada pelo efeito da entropia de competição, em altas temperaturas. A calibração original do termômetro isotópico “*clumped*” utilizou calcita inorgânica, precipitada em temperaturas controladas entre 1 e 50°C, para determinar a relação entre a temperatura de precipitação do $CaCO_3$ e o Δ47, obtendo-se a seguinte equação: **$\Delta 47 = (0{,}636 * 10^6/ T^2) - 0{,}006$**. (STOLPER; EILER, 2016).

O equipamento para realização das análises de isótopos agrupados informalmente chamado de "*autoline*" é um sistema automatizado de extração e purificação de CO_2, para realização de termometria. O sistema envolve 3 principais aspectos:

- reação da amostra em ácido fosfórico, sob vácuo, e subsequente remoção criogênica de H_2O e CO_2;
- passagem do CO_2 através da coluna do cromatógrafo gasoso, para remoção de contaminantes;
- remoção do gás carreador (He) do cromatógrafo gasoso, purificação criogênica final, em vácuo, e introdução do CO_2 no espectrômetro de massa.

O tempo envolvido na análise de cada amostra é de aproximadamente 3 horas: cerca de 50 minutos de processamento (carbonato sólido para CO_2 no espectrômetro), com um adicional de cerca de 2 horas para análise da amostra no espectrômetro.

As 9 amostras analisadas foram coletadas a partir de lâminas petrográficas de 120 micra de espessura impregnadas com resina epóxi, que representavam o contramolde da lâmina petrográfica onde as diferentes fases carbonáticas foram caracterizadas. A coleta foi feita com auxílio de uma broca manual de 0,5 mm de diâmetro. Uma quantidade média de 10mg por amostra foi obtida e carregada em diminutas cápsulas de prata. Por meio de banho com ácido fosfórico a 90°C, o pó de carbonato foi digerido e o CO_2 liberado na reação foi coletado na armadilha de nitrogênio líquido, depois de passar pelo aprisionamento de água, em armadilha de metanol a - 75°C. As amostras de CO_2 passam então por uma linha de vácuo a 10°C em PoraPak Q, para remoção de hidrocarbonetos leves e hidrocarbonetos clorados. O CO_2 purificado foi posteriormente analisado em um espectrômetro Thermo Finnigan MAT 253 para o $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ e $\Delta 47$ (o espectrômetro "*dual inlet*" é configurado para medir CO_2 de massa 44 até 49). A amplificação dos feixes iônicos de massa 47 e 48 (duplamente substituídos) permitiu que o espectrômetro operasse em voltagens suficientemente altas para atingir as medidas de massa 47 a 49, evitando, ao mesmo tempo, a saturação dos feixes iônicos de maior abundância (CO_2 de massa 44 a 46).

Uma amostra de CO_2 foi medida através de 8 aquisições (cada uma composta de 8 contagens), em voltagem ideal de 16V.

O espectrômetro mediu "não linearidades" entre as amostras de CO_2 (*heated gas*), conhecidas por terem a mesma composição isotópica. Esse processo foi quantificado pela preparação de cilindros de quartzo selados, contendo CO_2 padrão com composições isotópicas variadas. As amostras forma aquecidas por 2 horas, a 1000°C em uma mufla. Depois de aquecidos, os cilindros foram conservados à temperatura ambiente e então mantiveram a distribuição estocástica dos isotopólogos atingida a 1000°C ($\Delta47 = 0‰$). Essas amostras de CO_2 aquecidas (*heated gases*) possuem composições isotópicas variáveis, mas exibem diferenças muito sutis na composição isotópica *clumped*. A relação entre a composição isotópica total ($\delta47$) e a composição isotópica *clumped* ($\Delta47$) é linear com relação ao alcance dos padrões de gás medidos, mas a inclinação (coeficiente angular) e o intercepto (coeficiente linear) podem deslocar-se em períodos de meses. Por isso, todos os dados gerados para amostras de carbonatos são corrigidos com referência a uma composição isotópica comum, usando a inclinação obtida na reta do gás aquecido. A regressão do $\Delta47$ sobre o $\delta47$ forneceu uma inclinação de 0,0033; o intercepto apresentou valores de 0,8634 e 0,8681. Mudanças no intercepto da reta do gás aquecido com o tempo refletem uma mistura isotópica, devido à fragmentação e à recombinação de isotopólogos na fonte (HUNTINGTON et al., 2009). Além dos padrões de CO_2 aquecido (*heated gases*), também foram executadas análises em padrões de carbonato, a cada 5 amostras dos poços. Foram utilizados padrões de alta e baixa temperatura: mármore Carrara e TV01, respectivamente. Os padrões são utilizados para identificar problemas com a preparação de amostras, como vazamentos durante a acidificação do carbonato, ou na linha de vácuo, e contaminantes, conforme medido pelo sinal de massa 48 (usado para identificar a contaminação por hidrocarbonetos, clorocarbonetos ou compostos com enxofre, os quais podem comprometer a estimativa de temperatura).

Os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ da calcita, reportados em VPDB, foram calculados utilizando-se o programa Isodat 2.0. Neste trabalho, foram excluídos os dados de amostras cuja plotagem dos valores de $\delta48$ X $\Delta48$ afastou-se grandemente da reta obtida para os gases aquecidos limpos. Os dados foram rejeitados quando o valor de $\Delta48$ da amostra foi muito maior do que o valor de $\Delta48$ do gás aquecido limpo, para uma mesma composição isotópica total ($\delta48$). Uma vez que os dados de calibração

da equação de Stolper e Eiler (2016) estendem-se apenas de 0 a 50^{0}C, as temperaturas foram calculadas também a partir de uma equação de calibração experimental de Bonifacie et al. (2017), que tem o objetivo de fazer a calibração de dolomitas no *range* de 50 a 350^{0}C. Os resultados demonstraram uma pequena diferença entre as duas equações, abaixo do erro estimado pelo método. Dessa forma mantiveram-se os dados obtidos com a equação de Stolper e Eiler (2016). Para a correção do fracionamento isotópico do CO_2 da calcita, gerado pela acidificação por ácido fosfórico a 90°C, foi utilizado o fator de fracionamento de Sharma, Patil e Gopalan (2002) (α = 1,00806). Para a correção do fracionamento do CO_2 da dolomita, foi utilizado o fator de Rosembaum e Sheppard (1986) (α = 1,0093). Uma vez obtidas as temperaturas de precipitação dos carbonatos, baseadas no valor do Δ47 extraído do CO_2, foram usados os valores do $\delta^{18}O$ dos mesmos para calcular o $\delta^{18}O$ da água na qual esses carbonatos precipitaram (utilizando-se, previamente, os fatores de fracionamento descritos acima). Os valores de $\delta^{18}O$ da água em equilíbrio com a calcita foram calculados usando-se a equação de Friedman e O'Neil (1977): $1000\ ln_{água\text{-}calcita} = 2{,}78 \times (10^6 \times T^{-2}) - 2.89$. Os valores de $\delta^{18}O$ da água em equilíbrio com as dolomitas (alta temperatura) foram calculados usando-se a equação de Vasconcelos et al. (2005): $1000\ ln_{água\text{-}dolomita} = 2{,}73 \times (10^6 \times T^{-2}) + 0{,}26$.

3.2.4 Geoquímica Isótopica de Estrôncio

Bacias lacustres capturam de forma eficiente produtos derivados da erosão de soerguimentos continentais e geralmente fornecem registros completos de processos geomórficos locais, sendo o estudo do comportamento do estrôncio, o qual se caracteriza por ser facilmente mobilizável, fundamental para a aferição desses registros. Uma vez que a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ não sofre fracionamento em minerais durante a precipitação a partir de diferentes fluidos, a composição isotópica do estrôncio preservada em rochas carbonáticas lacustres tem grande potencial para preservar a assinatura isotópica do corpo aquoso e, possivelmente, a composição média da mistura entre as águas meteóricas de superfície e as águas subterrâneas/hidrotermais que entram no lago (FAURE, 1986). Adicionalmente, rochas carbonáticas e os diversos tipos de corpos aquosos exibem um amplo espectro de concentração e composicão isotópica, o qual associado à covariação quantitativa desses parâmetros pode fornecer ferramentas diagnósticas para o entendimento de processos de

interação fluido-rocha. Minerais carbonáticos são excelentes indicadores de preservação dessas assinaturas isotópicas porque além de ocorrer intensa substituição de estrôncio por cálcio na estrutura cristalina, estes não incorporam, em sus estrutura, o rubídio, o qual poderia afetar a análise.

O estrôncio nos oceanos tem um tempo de residência de milhares de anos e os períodos de recirculação das águas oceânicas são na ordem de mil anos, de forma que a composição isotópica dos oceanos modernos é bem homogênea (HOLLAND, 1984). Devido à ausência de fracionamento isotópico significativo do estrôncio na natureza, a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ das carapaças de organismos marinhos calcáreos registra a composição isotópica do estrôncio dos oceanos ao longo do registro geológico. Assim, a razão isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$ tem sido muito utilizada para estudar rochas carbonáticas e evaporíticas, tanto para objetivos quimioestratigráficos como para a geração de curvas globais para as variações da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ nos oceanos, ao longo do tempo geológico.

A razão isotópica de $^{87}Sr/^{86}Sr$ na água do mar durante o Fanerozóico é o resultado da mistura de três fontes principais que entram nos oceanos: (1) através da descarga de água pelos rios; (2) por atividade hidrotermal ao longo das cadeias mesoceânicas; e (3) pela interação da água do mar com rochas vulcânicas extravasadas nas bacias oceânicas (FAURE; MENSING, 2005). A descarga dos rios nos oceanos enriquece os mesmos com estrôncio mais radiogênico (^{87}Sr), porque os rios drenam rochas de composição predominantemente granítica da crosta continental, enriquecidas em estrôncio devido ao decaimento radioativo do ^{87}Rb ($^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,7200 \pm 0,005$); as águas resultantes da percolação de rochas básicas ou associadas com hidrotermalismo básico (cadeias mesoceânicas, ilhas oceânicas, arcos de ilha e grandes derrames de lava sobre os continentes) apresentam menores teores de ^{87}Sr, e portanto, uma razão menor ($^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,704 \pm 0,002$) em relação aos carbonatos marinhos ($^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,7080 \pm 0,001$).

A aplicação dessa técnica, para carbonatos marinhos, no entanto, deve ser utilizada integradamente com outras informações e dados (por exemplo, petrográficos e geoquímicos elementares) e contextualizada com o ambiente geológico regional e local.

Para a aferição dessas análises foi realizado, nas 39 amostras de plugues de testemunho, o procedimento de extração de óleo, utilizando solução com 70% de metanol e 70% de clorofórmio via soxhlet. Após esse processo, foi realizada a triagem,

com o intuito de retirar todo material que não fosse rocha, o qual, por ventura pudesse contaminar e modificar o valor das análises. Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de pulverização para fração menor que 80 mesh, uma vez que as análises químicas foram realizadas no pó referente a cada amostra. As pulverizações das amostras foram obtidas em gral de ágata (ROLLINSON, 1983). Apesar disso, parte das amostras, devido à alta sensibilidade das análises da razão isotópica de estrôncio, foi enviada a UFRGS para análise direta sem pulverização**.** No laboratório da universidade, os fragmentos de amostras não pulverizadas e pulverizadas foram submetidos a ataque ácido para solubilizar o mineral de interesse, liberando estrôncio na solução. Após essa solubilização, recolheu-se o sobrenadante, que foi analisado por uma coluna cromatográfica. Recolheu-se então a solução de interesse, que, finalmente, foi analisada, no MC-ICP-MS do tipo Neptune.

3.2.5 Geoquímica Elementar de Rocha Total e Pontual

As concentrações de elementos químicos maiores (> 1000 ppm), menores (100-1000 ppm), traços (1-100 ppm), ultra-traço (< 1ppm) e terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y) em rochas carbonáticas têm sido amplamente aplicadas para estudar o ambiente de deposição e modificações diagenéticas. Outra aplicação é como ferramenta auxiliar em estudos estratigráficos na correlação de sequências sedimentares, principalmente aquelas pobres em fósseis (PEARCE et al., 1992; PERKINS et al., 1993; PEARCE et al., 1999).

Concentrações de elementos terras-raras e elementos-traço sensíveis a condições redox registradas em sedimentos químicos têm sido usadas para obter informações de ambientes marinhos e continentais (FRIMMEL, 2009). A distribuição desses elementos é muito sensível a variações na lâmina de água e também de, salinidade e níveis de oxigenação. Muitos elementos, tais como U, V, Mo, Cr, Co e Ce podem ocorrer com variadas abundâncias e valências sob diversas condições redox, de forma que seu estudo direcionado pode fornecer importantes informações a respeito das condições de oxigenação de determinados paleoambientes, como de ambientes marinhos profundos (WRIGHT; SCHRADER; HOLSER, 1987).

Entre as técnicas de caracterização geoquímica elementar de amostras de rocha, existem aquelas que consideram a amostra como um todo, utilizando-se de dados obtidos por análises químicas e mineralógicas totais, e também aquelas obtidas

por análises pontuais em constituintes específicos de amostras indeformadas, com suporte de análises petrográficas (microscopia óptica e eletrônica e difração de raios-X).

Uma alternativa mais eficiente para a caracterização química elementar é a análise pontual de constituintes específicos através da técnica de ablação a laser associada com um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS em inglês).

No sistema LA-ICP-MS, a amostra é posicionada em uma câmara fechada e isolada da atmosfera externa, a qual é purgada com Ar ou He como gás carreador, e o feixe de radiação é focalizado na superfície da amostra através de uma janela na câmara de ablação. Se a radiação incidente na amostra for suficientemente energética, o material será ablado (formando vapor, partículas e aglomerados) e transportado até o plasma do equipamento de ICP-MS. O Instrumento do ICP-MS funciona como uma fonte de excitação adicional, onde as partículas geradas na ablação são vaporizadas, atomizadas e ionizadas. Posteriormente, os íons são transportados até a interface e guiados pelo separador de massas para fracionamento em função da razão massa/número atômico (m/z).

A principal vantagem na utilização da ablação a laser está na amostragem *in situ* com alta resolução, em áreas de abrangência tão pequenas quanto 5 μm (SYLVESTER, 2001). Além disso, o acoplamento do amostrador a laser ao plasma-espectrômetro de massas apresenta inúmeras vantagens, entre elas: (1) baixos limites de detecção (em torno de 0,1 ppm); (2) facilidade de calibração do equipamento; (3) determinação de muitos elementos (do Li ao U); e (4) rapidez na análise.

Vários fatores afetam a determinação exata da concentração de elementos por LA-ICP-MS, como, por exemplo, condições instrumentais (comprimento de onda, largura do pulso do laser, sensibilidade e resolução do ICP-MS), padrões utilizados para a calibração, efeitos de fracionamento e matriz e variação da sensibilidade do instrumento. Utilizando-se uma estratégia adequada de calibração e condições instrumentais otimizadas, é possível se obter melhores valores de precisão (desvios < 5%) e exatidão (acima de 5-10%) do que aqueles encontrados utilizando ICP-MS. Nesta dissertação 3 lâminas petrográficas foram analisadas.

Nesta dissertação, três lâminas petrográficas foram analisadas no Laboratório de Isótopos Neptune da Universidade de Miami no espectômetro de massas

Thermofisher Neptune Plus acoplado a um sistema de ablação a laser New Wave Excimer 193nm.

4 ESTADO DA ARTE DA SEDIMENTOLOGIA E GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS

4.1 SEDIMENTOLOGIA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS

4.1.1 Contexto Hidrológico e Químico

Espessas acumulações de evaporitos não marinhos (incluindo-se carbonatos evaporíticos) podem se formar quando a taxa de evaporação excede a de influxo, onde este é suficiente para suprir os solutos que se acumulam em uma bacia fechada (LANGBEIN, 1961) ou em uma bacia com escape de água restrito. Condições áridas a semiáridas ocorrem em cinturões de alta pressão de latitudes subtropicais e polos, em desertos intracontinentais de latitude média, estepes isolados do oceano e desertos orográficos (que podem ocorrer em qualquer latitude). Solutos podem ser introduzidos por rios, fontes (termais ou não), água subterrânea, água da chuva e poeira trazida pelos ventos. Condições de bacia fechada podem ocorrer em diversas situações, tais como: 1) bacias tectônicas, incluindo bacias intermontanas falhadas e *sags* intracratônicos; 2) depressões interdunais; 3) depressões por deflação de ventos; 4) canais fluviais abandonados ou vales glaciais; 5) crateras de impacto ou vulcânicas; 6) combinação de duas ou mais das situações acima. Vale ressaltar que o volume de água que entra nos lagos salinos e sai por evaporação podem ser de grandes dimensões, como já reportado no Lago Eyre na Austrália (KOTWICKI, 1986); situação semelhante foi reportada no Mar Morto (HARDIE; SMOOTH; EUGSTER, 1978).

Outra importante característica da bacia de hidrologia fechada é a relação entre o influxo de águas na superfície e o volume do lago. Geralmente o influxo na superfície se aloca para o substrato, somando-se às águas subterrâneas ou contribuindo para um corpo permanente de água na bacia, de modo que a área ocupada pelo lago passa a ser relacionada às características de descarga do influxo de água e, por consequência, da bacia de drenagem. Um resultado dessa relação é que a deposição durante períodos de inundação ocorre enquanto as margens do lago estão se deslocando lateralmente. Este deslocamento lateral pode ser de grandes proporções se o substrato da bacia tiver relevo baixo e se for um lago efêmero ou perene muito raso. Esse dinamismo entre o influxo de águas e o corpo lacustre em formato de poças é particularmente importante para a geometria dos depósitos de

linha de costa e suas feições sedimentares (SMOOT; LOWENSTEIN, 1991). Sistemas de águas subterrâneas são importantes para a formação e preservação de evaporitos não marinhos. Estes podem contribuir para o influxo de superfície por fontes e escoamentos; além disso, podem se concentrar em regiões próximas à superfície por evapotranspiração ou evaporação (HSU; SIEGENTHALER, 1969; EUGSTER; HARDIE, 1975).

Os tipos de minerais salinos encontrados em evaporitos não marinhos dependem: 1) da composição química das águas de influxo; e 2) dos mecanismos pelo qual essas águas se tornam salmouras. Os processos que modificam as águas parentais durante a evolução da salmoura incluem concentração por evaporação, precipitação mineral, reações diagenéticas e reações de troca com fluidos de poro (EUGSTER; HARDIE, 1975). Segundo Hardie (1984), os principais tipos de influxo de água em bacias não marinhas incluem água meteórica, água de reação diagenética, água de reação hidrotermal, água vulcanogênica, e águas provenientes da mistura de um ou mais dos tipos supracitados.

Água meteórica contêm solutos derivados do lixiviamento de baixa temperatura das rochas pela água da chuva, e sua composição química depende dos tipos litológicos. Águas hidrotermais são produzidas pela circulação e interação de águas subterrâneas aquecidas com sedimentos e/ou rochas em condições metamórficas de baixo grau. São geralmente ricas em cálcio e sódio e têm cloreto como ânion predominante. Águas de fontes diagenéticas são formadas pela interação sedimento-água a temperaturas e pressões abaixo das condições metamórficas (dolomitização de carbonatos, albitização de feldspatos detriticos e autigênese de argilas). A concentração por evaporação das águas de influxo eventualmente leva à precipitação de minerais salinos. Estes também podem se formar pela mistura da salmoura com outro tipo de água mais diluído, por reações organo-químicas, ou por mudanças de temperatura. O tipo de sal formado e a ordem em que eles se precipitam dependem fundamentalmente da composição química das águas da fonte e de sua evolução geoquímica.

Em bacias rifte tectonicamente ativas, a água do lago pode ser formada, por exemplo, da mistura de águas meteóricas provenientes do lixiviamento de rochas da área fonte e/ou águas hidrotermais, diagenéticas e vulcanogênicas. No Great Salt Lake, águas ricas em NaCl provenientes de fontes hidrotermais contribuem com os cátions de sódio e potássio e ânions de cloreto para a bacia ao passo que águas

diluídas ricas em Ca-HCO_3 provenientes de rios suprem a presença de cátions magnésio, cálcio e ânions HCO_3 e SO_4.

Durante períodos de águas mais diluídas (nível de lago alto), predominam as águas fluviais, e nos estágios mais salinos (nível de lago baixo), por sua vez, fontes hidrotermais predominam. Outro processo que pode influenciar a composição das águas não marinhas é a reciclagem sindeposicional. Neste processo águas de influxo diluídas redissolvem sais pré-depositados. O conteúdo de solutos de lagos efêmeros em *playas* salinas pode derivar-se preferencialmente da dissolução dos sais mais solúveis, como halita e trona, em crostas eflorescentes, por inundações de superfície e expansão do lago, favorecendo a formação de crostas monominerálicas. Por fim, reações diagenéticas que modificam águas não marinhas foram sumarizadas por Jones (1986) como a formação de argilas autigênicas, ilitização de esmectita e minerais trioctaédricos ricos em magnésio, os quais removem potássio, magnésio e silício das águas. Outros processos diagenéticos quase que sindeposicionais são a precipitação de minerais salinos no sedimento por crescimento deslocante ou como cimento (halita, gipsita), formação de silicatos diagenéticos (zeólitas) e adsorção de espécies em água de poro para superfícies ativas (vidro vulcânico). Estas reações, de acordo com estudos recentes, podem exercer certa influência química na evolução das salmouras.

A preservação de depósitos evaporíticos de *playas* salinas depende da maturidade química da *playa* e da estabilidade do lençol de água subterrânea que a alimenta. Crostas imaturas de *playas* salinas dissolvem-se por completo durante cada evento de inundação experimentado. Entretanto, a concentração de solutos na água subterrânea abaixo da playa salina aumenta progressivamente a cada evento de inundação, uma vez que a salmoura derivada da dissolução das crostas eflorescentes em superfície afunda-se para o substrato. A água subterrânea mais salinizada tem capacidade de produzir crostas mais espessas sob uma grande extensão de área. A dissolução dessas crostas solúveis durante o estágio de lago salino cria progressivamente mais salmouras salinas, que se supersaturam com relação a um mineral evaporítico. Eventualmente, as crostas de *playa* salina nas porções mais rebaixadas não mais se dissolvem por completo a cada evento inundatório, e uma nova camada de crosta precipita-se sobre ela. O próximo estágio de inundação incrementa a área de preservação das crostas salinas e assim continuamente ao longo do tempo. Esse mecanismo também força a área de mistura da salmoura da

playa salina e da água subterrânea a migrar paralelamente às fronteiras da *playa*, podendo derradeiramente produzir salmouras capazes de precipitar sais mais solúveis, como os de potássio. Os precipitados de potássio aparentemente ocorrem como cimentos formados abaixo da superfície da *playa* durante os períodos de ressecamento, podendo posteriormente formar crostas estratificadas, quando as salmouras de superfície atingem a saturação com relação aos sais mais solúveis.

4.1.2 Subambientes Deposicionais – Depósitos lacustres

Os subambientes de lagos salinos podem ser divididos em depósitos lacustres (lago salino perene, *playa* salina, *mudflat* salino, *mudflat* seco e linha de costa), depósitos fluviais (leques aluviais - *sandflats*, córregos de planície de inundação efêmeros e córregos de planície de inundação perenes) e outros depósitos (fontes, solos salinos).

O **Lago salino perene** requer influxo substancial, normalmente rios ou córregos perenes, e uma drenagem fechada de forma a permitir a concentração de solutos. A evaporação concentra a água de influxo de forma a torná-la uma salmoura que pode atingir saturação com respeito a minerais salinos.

Lagos mais diluídos precipitam minerais carbonáticos como calcita com baixo magnésio, calcita com alto magnésio, protodolomita, aragonita, monohidrocalcita ou dolomita (SPENCER, 1982). Consistem em termos de sedimentação de: 1) cristais cúmulos que se precipitam na interface ar-água e afundam para o substrato do lago; laminações devido à intercalação de cristais cumuláticos com detritos trazidos de eventos de inundação ou camadas cumuladas que puntuam a acumulação de *background* de sedimentos detríticos e biogênicos 2) crostas que se precipitam no substrato do lago; 3) evaporitos detritais; 4) crescimento de cristais intrasedimento e cimentos.

A ***Playa* salina** caracteristicamente ocupa a porção mais rebaixada de bacias de drenagem fechada e é rodeada por *mudflats* salinos com crostas de sal eflorescentes. Seu tamanho é variado, podendo ter de 1 km^2 (Lago Basques) a dezenas de kms^2 (Lago Uyuni 10000 km^2). Geralmente são depósitos estratificados e consistem de crostas evaporíticas separadas umas das outras por superfícies de dissolução ou camadas de lama. Em termos de sedimentação consistem em cristais cumuláticos que se precipitam na interface ar-água e afundam para o substrato do

lago e cristais que se precipitam no substrato do lago por crescimento competitivo. Lama intercalada com as crostas de sal comumente contém cristais evaporíticos intrasedimento.

O ***Mudflat* salino** consiste de argilas plásticas úmidas a lamas arenosas nas quais evaporitos intrasedimentares e crostas de sal eflorescentes de superfície se formam a partir de salmouras de água subterrânea. Agradam por uma combinação de processos fluviais, lacustres e eólicos. Podem se desenvolver também em lagos perenes ressecados antigos ou depósitos de lago efêmero.

Os tipos de minerais evaporíticos que se formam em *mudflats* salinos dependem do: 1) estágio de evolução química da salmoura de água subterrânea; 2) grau de afundamento da salmoura de superfície; 3) grau de mistura da salmoura de água subterrânea e da salmoura de superfície. A água subterrânea em *mudflats* salinos evolui em conjunto com a *playa* salina adjacente ou lago perene. Muitos *mudflats* salinos dispõem de zonas concêntricas de crescimentos de minerais evaporíticos intrasedimento. Os minerais mais solúveis ocorrem em direção às porções centrais mais rebaixadas do *mudflat*. Essa zonação tem sido atribuída à concentração lateral de gradientes da água subterrânea produzida pela progressiva evaporação e mistura desta água com a salmoura de superfície.

A zonação lateral de minerais do grupo das zeólitas em camadas tufáceas lacustres e de argilas autigênicas em depósitos lacustres pode também resultar da concentração lateral de gradientes de água subterrânea (HAY, 1966, 1970; HAY et al., 1986). Fontes locais de água subterrânea podem produzir minerais salinos que diferem da assembleia normal de minerais concêntricos zonados. Embora o controle químico dos minerais evaporíticos em *mudflats* salinos seja conhecido, pouco se sabe sobre o controle de sua morfologia e distribuição. Minerais salinos crescem em sedimentos saturados em salmouras concentradas por crescimento deslocante onde o sedimento em volta é empurrado devido à força de cristalização e ao crescimento incorporativo. Os minerais evaporíticos dispõem de uma gama variada de hábitos cristalinos (gipso ocorre como hemipirâmides discoidais, halita, como cristais *hoppers* distorcidos e trona, como cristais prismáticos radiais). Os minerais evaporíticos nesses ambientes podem ocorrer como camadas ou cristais agregados e/ou isolados. Cristais euedrais caoticamente distribuídos com núcleos lamosos se formam em lamas saturadas em salmoura nas margens de *playas* salinas e lagos salinos perenes (LOWENSTEIN; HARDIE, 1985).

Lençol subterrâneo mais profundo nas margens externas de *mudflats* salinos leva ao desenvolvimento de evaporitos de zona vadosa e modificação dos minerais previamente formados no sedimento saturado em salmoura. São tipicamente cristalinos finos e confinados a camadas porosas ou fenestrais. Podem exibir feições de dissolução devido à exposição intermitente de águas diluídas, como água da chuva. Os evaporitos, incluindo os cristais formados em condições ‘’freáticas’’ podem se tornar desidratados após longos períodos na zona vadosa. Lama seca com evaporitos vadosos podem sobrepor lamas úmidas com minerais salinos ‘’freáticos’’.

A espessura das fábricas de zonas secas cresce afastando-se da *playa* salina ou lago perene, à medida que a profundidade dos sedimentos saturados em salmoura aumenta. Nas porções muito ressecadas de *mudflats* salinos, percolação de água da chuva através de crostas eflorescentes e subsequente ressecamento podem produzir nódulos ou finas crostas de minerais salinos, os quais são similares a solos salinos. A profundidade na qual minerais evaporíticos podem se precipitar pela evaporação da salmoura subterrânea não é conhecida, mas depende da porosidade do sedimento, intensidade e variabilidade da evaporação e salinidade da água subterrânea. Estimativas de Hardie (1968) para o Vale Salino na Califórnia chegam ao limite de no máximo 10 metros.

Crostas eflorescentes compostas de minerais salinos finamente cristalinos recobrem a maior parte do *mudflat* salino. Se formam pela completa evaporação da salmoura de água subterrânea trazida à superfície. Sua composição química reflete a da salmoura de superfície, mas não completamente, sendo constituintes efêmeros facilmente dissolvidos pela chuva ou fluxos de inundação. *Mudflats* salinos nas margens de lagos salinos perenes podem consistir inteiramente de sedimentos de lago perene, até mesmo de depósitos de água mais profunda com resquícios de água mais diluída, que são interrompidas por evaporitos intrasedimento.

O *Mudflat* seco consiste de planos expostos subaéreos de sedimentos finos com abundantes feições de ressecamento e processos pedogenéticos. Pode bordejar *mudflats* salinos ou lagos salinos perenes, assim como ocupar todo o substrato de bacias fechadas onde é chamado de *playa flat*. A água subterrânea é muito profunda em *mudflats* secos para formar e preservar quantidade significativa de evaporitos. Distinguem-se dos *mudflats* salinos pela abundância de superfícies de ressecamento com relação aos evaporitos intrasedimento. São constantemente submetidos a ciclos de inundação e ressecamento, que desenvolvem as típicas superfícies craqueadas

pervasivas. O desenvolvimento de tapetes de cianobactérias em camadas de silte e argila durante estágios de inundação podem produzir *rolled curls,* uma vez que estes encolhem durante o ressecamento.

Lagos perenes submetidos a processos de ressecamentos podem também se tornar *mudflats* secos. Tipicamente, a superfície desses *mudflats* secos são áreas de não acumulação de sedimento ou de perda de sedimento por deflação. Os sedimentos contêm características de depósitos lacustres, mas que foram subsequentemente deformados por processos subaéreos.

Mudflats secos agradacionais consistem de sedimentos finamente laminados com estruturas diagnósticas de deposição por rasos fluxos de inundação ou de corpo estático de água, correspondendo a pares de areia gradada com possíveis intraclastos de lama capeados por fina camada de lama síltica.

Os evaporitos nesse subambiente são limitados a eflorescências que crescem na superfície ou em suas proximidades e cristais euédricos e crostas de cristais que se formam nos sedimentos por processos similares aos de solo. Bowler (1986) acredita que o desenvolvimento dessas eflorescências e sua posterior dissolução por águas mais diluídas assentam o estágio inicial da evolução de águas subterrâneas salinas, fato observado pelo autor em seu estudo em *playas* australianas.

As **Linhas de costa** nas margens de lagos perenes e efêmeros incluem deltas, praias, *spits*, barras e *mounds* carbonáticos. As estruturas e formas sedimentares de lagos salinos são comumente idênticas aos depósitos de linha de costa marinho. No entanto os depósitos mais característicos de bacias fechadas em ambientes áridos são: deltaicos e depósitos formados por onda (*spits*, barras, praias, plataformas) em lagos efêmeros e perenes. Nestes últimos, em caso de grande extensão, podem gerar depósitos arenosos bem selecionados, que são sedimentologicamente indistinguíveis de depósitos marinhos e leques deltaicos, que podem representar tanto os depósitos subaquosos construídos no lago por sedimentação de leques aluviais como os formados por retrabalhamento por onda de leques subaéreos.

As linhas de costa de lagos salinos efêmeros e perenes podem conter depósitos de tufas algais compostas de calcita e/ou aragonita, também podendo ser compostas por mono-hidrocalcita. Estas estruturas se formam quando filamentos algais são calcificados pela supersaturação química ou biológica das águas do lago.

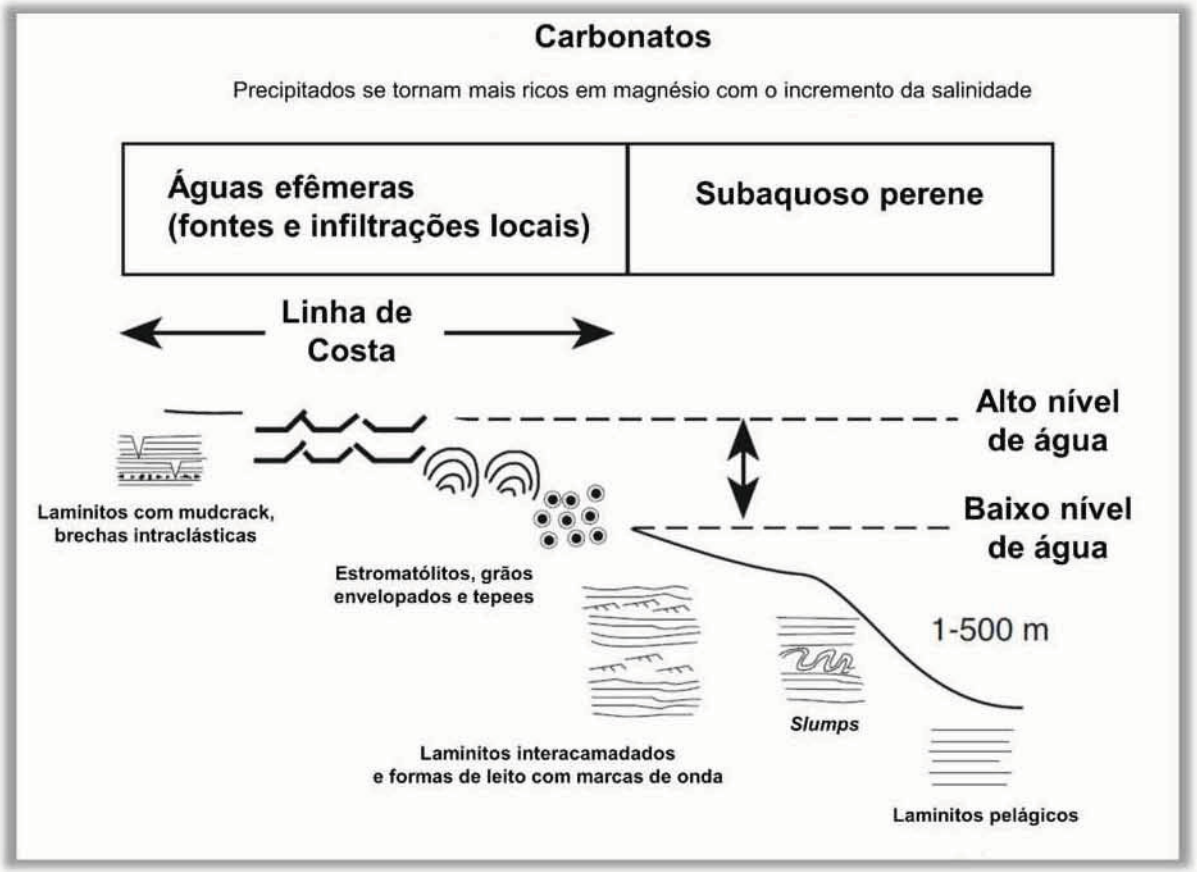
Os *mounds* e cordões resultantes são iniciados em superfícies estáveis ao longo da linha de costa, como crostas de cimento, por exemplo.

Mounds de tufa são melhor desenvolvidos quando fontes intersectam o lago salino, mesmo longe da linha de costa. Também ocorrem quando a supersaturação por minerais carbonáticos é atingida por evaporação, fotossíntese de algas ou aumento da temperatura da água. Eugster (1980) descreve *coatings* de tufa em pequenos clastos ao longo da margem do Lago Magadi, que aparentemente se formaram quando águas diluídas de inundação se encontraram com a salmoura alcalina do lago efêmero. Areias oolíticas também podem estar associadas com mounds de tufa como ocorre no Great Salt Lake, nos Estados Unidos (HALLEY, 1977).

4.1.2.1 Carbonatos em ambientes evaporíticos costeiros

Carbonatos em ambientes evaporíticos costeiros são os primeiros minerais a se precipitarem em águas superficiais hipersalinas e são comumente compostos de aragonita, calcita e calcita magnesiana, magnesita ou ainda dolomita primária. Isso resulta em duas características básicas no sistema deposicional carbonático, que também serve para os estágios salinos mais avançados. Primeiramente, rápidas mudanças no nível freático são possíveis, principalmente nas porções mais marginais, levando ao interacamadamento de fácies marginais e fácies subaquosas. Sob esse regime, qualquer precipitado carbonático subaquoso é passível de sofrer exposição subaérea e diagênese subaérea sindeposicional. Em segundo lugar, o conteúdo de solutos, especialmente a razão Mg/Ca, da água hipersalina rasa flutua de acordo com a salinidade. Por exemplo, o conteúdo de cálcio de qualquer salmoura é depletado devido à precipitação prévia de calcita ou calcita magnesiana. Precipitados carbonáticos subsequentes irão ocorrer em maiores níveis de salinidade, tendo uma maior razão Mg/Ca e, dessa forma, tendem a ser dominados por calcita magnesiana, aragonita, magnesita ou até mesmo dolomita (Figura 12).

FIGURA 12 - SIGNIFICADO DEPOSICIONAL DE TEXTURAS CARBONÁTICAS EM AMBIENTES EVAPORÍTICOS



FONTE: WARREN (2006).

As fácies marginais ao corpo lacustre, em muitos sistemas carbonáticos evaporíticos, são caracterizadas pela associação de estromatólitos, biolaminitos (laminitos microbiais com gretas de ressecamento), pisólitos, oóides, intraclastos, crostas cimentadas e *teepees*. São típicas deposições associadas a linhas de costa flutuantes sobre a porção maginal de uma salmoura lacustre permanente ou marinha marginal, e se formam em áreas de fontes de água subterrânea, mudflats e *ponds*. Ciclos de inundação e ressecamento constantes e altas taxas de fluxo no nível freático significam que essas fácies são cimentadas sindeposicionalmente à medida que as camadas agradam.

Laminação na escala milimétrica é, volumetricamente, a estrutura sedimentar mais importante em carbonatos evaporíticos do passado e do recente, assim como em sais de alta salinidade, mas suas origens são variadas e complexas (WARREN, 2006). Pode ser um cumulado inorgânico ou lâminas biologicamente estruturadas (biolaminitos). Camadas dominadas por lâminas muito finas, alterações regulares de dois ou mais tipos de sedimento, são chamadas de laminitos ou ritmitos. Muitos

laminitos carbonáticos evaporíticos formam pares ou trios pela superposição regular de micrita com argila siliciclástica, matéria orgânica ou sais evaporíticos. Esses pares e trios são, muitas vezes, chamados de varves, embora não sejam verdadeiros varves, uma vez que as camadas não definem intercalações anuais.

Um exemplo atual de laminito carbonático são os sedimentos de fundo da bacia norte do Mar Morto, os quais são compostos pela alternância milimétrica de lâminas abaixo de uma salmoura estratificada em profundidade próxima de 350 metros. A porção esbranquiçada da lâmina constitui agulhas aragoníticas de 5 a 10 micra, as quais se precipitaram durante os períodos de verão na interface ar-salmoura e depois afundaram em direção ao substrato. A lâmina mais escura consiste de argilominerais, grãos de quartzo, calcita detrital e dolomita que são trazidos em suspensão por eventos de inundação provenientes dos arredores da bacia. Dessa forma os laminitos do Mar Morto não são camadas anuais, mas indicam eventos de inundação que ocorrem num espaço de 3 a 5 anos (WARREN, 2006).

Estratificação permanente da coluna de água, com *blooms* periódicos de algas e bactérias na superfície, caracteriza as águas do Lago Tanganyka. Laminitos de fundo do lago (varves sazonais) com 7% a 11% de COT (carbono orgânico total) acumulam como sedimentos modernos de fundo onde as águas são anóxicas e com 250 metros de profundidade (COHEN, 1989). Laminitos rasos do Lago Coorong consistem em mais de 80% dos sedimentos holocênicos em volume e são compostos de uma alternância de lâminas orgânicas cinza escuras e lâminas não orgânicas cinza claras. A mineralogia da matriz varia de hidromagnesita para dolomita (passando por aragonita e calcita magnesiana) e os níveis orgânicos podem chegar a 16% de COT. Como no Mar Morto, os laminitos de Coorong formam-se subaquosamente no substrato de um lago quimicamente estratificado. Diferente dos 250 metros de profundidade do Mar Morto e do Lago Tanganyka, os laminitos australianos acumulam como mudstones/wackestones peletais sob lagos perenes estratificados com lâmina de água de 1 a 5m. Já no substrato esses *pellets* são facilmente erodidos e depositados como *bedload* de ondas, não constituindo, assim, varves (WARREN, 2006).

Laminitos podem ainda ser preservados sob condições de exposição subaérea efêmera. Laminitos algais entrecortados por gretas de contração caracterizam fácies marginais em diversos ambientes carbonáticos evaporíticos modernos, como, nas *sabhkas* do Golfo Pérsico. Antigos e modernos laminitos

carbonáticos de grande extensão lateral, sem evidências de exposição subaérea, indicam deposição subaquosa sob influência de águas de superfície. Assinalam também profundidades de água que podem variar de poucos centímetros a dezenas de metros, não sendo necessariamente associados a condições de água profunda (KENDALL, 1992).

A dolomita é um constituinte comum de carbonatos lacustres antigos associados com minerais evaporíticos e seus pseudomorfos. É tipicamente atribuída a salinidades elevadas no ambiente deposicional, formando-se por precipitação direta em lago alcalino (BRADLEY; EUGSTER, 1969), por alteração diagenética de minerais carbonáticos preexistentes pela água salina do lago (DESBOROUGH, 1978), de alteração posterior por água subterrânea de carbonatos lacustres durante períodos de exposição subaérea (FREYTET, 1973) ou substituição de calcita rica em magnésio precipitada nos *flats* marginais, posteriormente transportada ao lago por inundação (EUGSTER; HARDIE, 1975).

A mais complexa das questões envolvendo esse mineral concerne no famoso ‘’problema da dolomita’’, que tem sido discutido na literatura nos últimos 50 anos e na essência consiste no fato de que ‘’as condições ambientais e diagenéticas na qual a maioria das espessas e regionalmente extensas rochas dolomíticas no registro geológico não são conhecidas’’. Detalhando essa afirmação, diversas facetas desse problema podem ser pontuadas, como: a presença comum de dolomitas em rochas pretéritas e sua raridade em sedimentos modernos e holocênicos; a não ocorrência de dolomita como precipitado marinho com composição e salinidade atual; a não precipitação em lagos continentais com supersaturação com respeito à dolomita; e a impossibilidade de precipitação da dolomita a partir da sintetização em laboratório a baixas pressões e temperaturas.

Recentemente, a partir de estudos de Vasconcelos et al. (1995) em dolomitas quaternárias da Lagoa Vermelha precipitadas em sedimentos hemipelágicos ricos em matéria orgânica, sugeriu-se que a mediação direta de bactérias pode suplantar a barreira cinética tipicamente encontrada em experimentos laboratoriais para precipitação do mineral, podendo ter uma participação ativa na sua deposição. Esse processo pode ocorrer sem quaisquer condições necessárias para o desenvolvimento de comunidade microbial em superfície deposicional até uma profundidade estimada de 1 a 3km.

Last (1990) ressaltou que apesar de grande parte dos estudos acerca da geração de dolomita ter ocorrido em sedimentos lacustres, pouco se sabia até o momento sobre o fenômeno nesses ambientes. Em seu artigo, o autor ressaltou que 95% das dolomitas quaternárias são encontradas em lagos salgados ou em sedimentos interpretados como depositados na fase salina da bacia. Sua origem é hipotetizada sua origem como primária a partir da água do lago ou águas de poro intersticiais, em ambientes muito rasos, tendo além de altas salinidades, geralmente alta alcalinidade carbonática (5000 mhl^{-1}) e alta razão Mg/Ca (embora geralmente sejam levemente enriquecidas em cálcio).

Ambientes lacustres ocupam uma posição única no âmbito dos estudos sobre processos de dolomitização. A descoberta de dolomita holocênica em lagos efêmeros da região de Coorong na Austrália alterou a percepção recente dos geólogos sobre processos de dolomitização. Analisando diversos lagos de composição química e concentrações variadas, pesquisadores têm avaliado, em bases quantitativas, quais fatores químicos, como a razão Mg/Ca, a salinidade e a alcalinidade, atuam de maneira fulcral em processos de dolomitização. Diversos autores citam exemplos de dolomitas lacustres de origem não detrital e enfatizam a associação de dolomita com condições evaporíticas (SONNENFELD, 1964, 1984; REEVES, 1968; EUGSTER; HARDIE, 1975; KELTS; HSU, 1978; WARREN, 1989).

No **Lago Deep Springs**, na Califórnia, que consiste em bacia de regime fechado intermontana alimentada por fontes de diversas composições, a alta alcalinidade favorece a precipitação de carbonatos, de acordo com Meister et al. (2011). Concentrações de 500 a 600 mM estão no range de equilíbrio com as águas do lago, de forma que sob essas condições, a supersaturação em carbonato é praticamente insensível à variação na alcalinidade de carbonatos, em particular, a variações na produção de carbono inorgânico dissolvido por diferentes processos microbiais**.** Por exemplo, a atividade de sulfato-redução produz poucos milimolares de carbono inorgânico dissolvido, em contraste com mais de 500 mM da salmoura. Igualmente, o pH da salmoura seria diminuído ao invés de aumentado devido à atividade microbial.

De acordo com cálculos de Soetaert et al. (2007), o pH atinge valor 7 durante a sulfato-redução. Até mesmo a oxidação anaeróbica de metano, considerada um importante caminho para a precipitação de carbonato em sedimentos de mar profundo, tem sido modelada a baixar o pH para valores próximos de 8. Em geral, de

acordo com Arp, Reimer e Reitner (2001), a remoção fotossintética de CO_2 é inefetiva para o incremento da supersaturação em carbonatos em altas concentrações de carbono inorgânico dissolvido. Baseado nesses argumentos Meister et al. (2011) considerou negligenciável o incremento de supersaturação carbonática devido também à atividade microbial, de forma que *oozes* dolomíticos se precipitam diretamente de salmouras altamente alcalinas. Meister et al. (2011) designou, assim, a baixa concentração de íons cálcio e magnésio como o grande inibidor da precipitação carbonática intensa.

Outras interpretações para a precipitação de dolomita no lago sugerem a hipótese de geração a partir de precursor rico em calcita magnesiana nas lamas de inundação do lago (PETERSON, 1965) e precipitação direta da solução, a partir de dados isotópicos de carbono, oxigênio e água de poro do lago (CLAYTON; JONES; BERNER, 1968).

No **Lago Searles**, situado bem próximo ao Deep Springs, que se caracteriza por ser uma *playa* salina de 100 km^2 de extensão, a dolomita ocorre em abundância nas unidades lamosas pré-holocênicas; Smith (1979) e Phillips et al. (1989) advogam em favor da precipitação primária dos cristais, e o primeiro também assume que a deposição deriva-se de períodos em que a salmoura salina e alcalina do lago se misturou com águas provenientes de fontes mais diluídas ricas em cálcio e magnésio.

No **Great Salt Lake**, por ser também um lago salino bem estudado, ainda persistem diversas ideias a respeito da formação da dolomita. Graf, Eardley e Shimp (1961) reportaram dolomita não estequiométrica em sedimentos pleistocênicos, ocorrendo interacamadadas com aragonita e magnesita, assim como disseminada em argilas lacustres, as quais são interpretadas como de precipitação direta da solução ou produto de alteração diagenética extremamente precoce, esta última defendida com maior veemência por Bissell e Chilingar (1962), os quais advogam que a sua precipitação teria se dado por substituição de calcita próxima à interface sedimento-água em lago raso hipersalino.

No **Lago Coorong**, na Austrália, embora os carbonatos se formem em todo o complexo de lagos e lagoas, somente nas porções mais distais das lagoas efêmeras a dolomita é encontrada. Essa dolomita tem sido estudada desde os anos 1950 por diversos autores e foram sumarizadas em trabalhos de Bathurst (1975), Muir, Lock e Von der Boreh (1980) e Lock (1986). Von der Borch (1965) reportou a ocorrência de dolomita em lagoas efêmeras, lagos efêmeros proximais e lagos efêmeros distais,

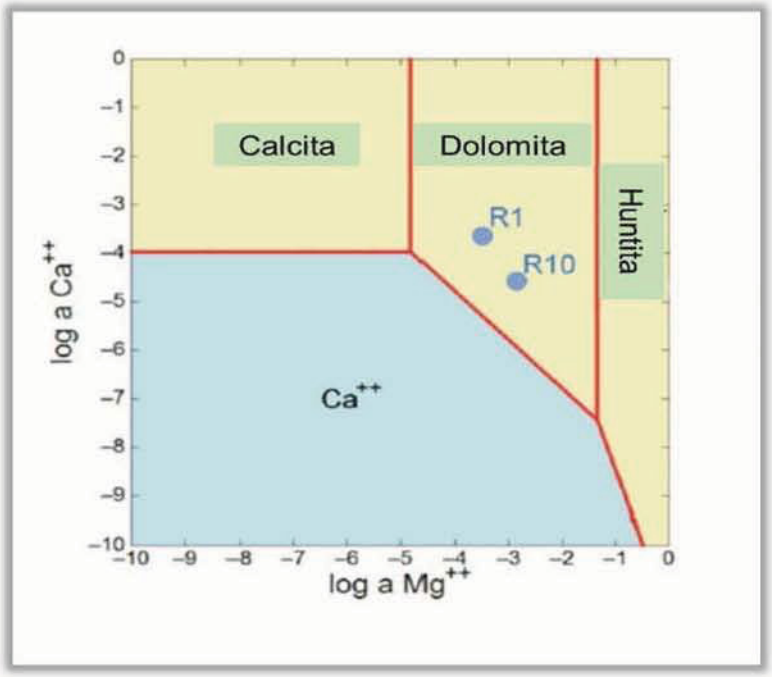
associada com: a) aragonita, calcita com alto Mg e calcita com baixo Mg; b) calcita com alto Mg; c) e magnesita respectivamente, chamando a atenção para o fato de que a dolomita não ocorre em lagoas abertas , sendo frequentemente observada em lagos sujeitos a intensa recarga de água subterrânea de origem continental e a ciclos de ressecamento anual (VON DER BORCH; LOCK, 1979). Tanto a dolomita estequiométrica como a não estequiométrica ocorrem em Coorong, juntamente à pobremente ordenada e levemente rica em cálcio (58% $CaCO_3$). No entanto, os autores que estudaram a região concordam unanimemente que a dolomita presente em material não consolidado nos lagos efêmeros são verdadeiros precipitados primários, com evidências petrográficas, isotópicas e relações estratigráficas nas fácies carbonáticas que apontam fortemente para essa hipótese (ROSEN et al., 1988; WARREN, 1988; LOCK, 1982). Ainda assim, restam enormes dúvidas quanto à ocorrência da dolomita em outros sedimentos, aventando-se como importantes fatores para sua gênese a mistura de águas subterrâneas continentais de baixa salinidade com águas subterrâneas de origem marinha.

O **Lago Balaton** é um lago de grande extensão (590 km^2), raso (3-5m), que se situa na região leste da Hungria, circundado por rochas carbonáticas, as quais favorecem a lixiviação em larga escala de íons cálcio e ânions carbonato, gerando um lago alcalino de água dura. Nesse lago, o mineral mais abundante é a calcita magnesiana que precipita diretamente do corpo d'água (CSERNY; NAGY-BODOR; HAJÓS, 1991). Em adição a carbonatos primários e detritais, proto-dolomita diagenética foi descrita (MULLER, 1970), e confirmada posteriormente em sedimentos profundos (CSERNY; NAGY-BODOR; HAJÓS, 1991). Essa presença, que se refere a um mineral metaestável, com arranjo ordenado parcial dos íons cálcio e magnésio, levantou a dúvida sobre a formação ou não da dolomita diretamente do corpo lacustre.

Estudos recentes no lago (TOMPA et al., 2014) sugerem a possibilidade da precipitação direta de dolomita no lago, sem influência microbial, de acordo com comparações de parâmetros anômalos nas células de dolomita relacionadas a gradientes químicos no corpo lacustre e se apoiando no fato de que, em ambientes saturados em íons cálcio, a precipitação química suplanta a influência microbial presente. Segundo este estudo, o grau de supersaturação do lago com respeito aos minerais carbonáticos depende da temperatura, do pH e da química da água. Dentre esses fatores, destaca-se a variação na razão Mg/Ca como o principal na definição

da fase carbonática termodinamicamente estável e, com períodos secos, resultando em alta razão Mg/Ca e períodos úmidos com razões menores (Figura 13; Figura 14).

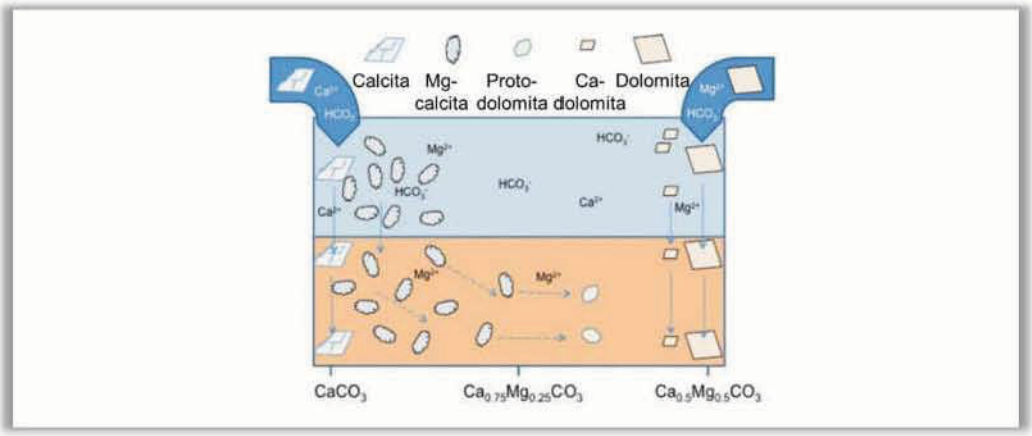
FIGURA 13 – MODELAMENTO GEOQUÍMICO DA PRECIPITAÇÃO CARBONÁTICA COMO FUNÇÃO DAS ATIVIDADES DE MG^{2+} E CA^{2+} NO LAGO BALATON



FONTE: TOMPA et al. (2014).

LEGENDA: O resultado do modelamento geoquímico (Temp. + 13^0C; e pH 8,3) da precipitação carbonática como função das atividades de Mg^{2+} e Ca^{2+} indica que a dolomita é um sólido termodinamicamente estável em condições típicas do Lago Balaton.

FIGURA 14 – FAIXA DE PRECIPITAÇÃO DE MINERAIS CARBONÁTICOS NO LAGO BALATON



FONTE: TOMPA et al. (2014).

LEGENDA: Diagrama esquemático ilustrando a faixa de precipitação de minerais carbonáticos no Lago Balaton, alocadas no espaço composicional entre calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($Ca_{0,5}Mg_{0,5}CO_3$). A porção superior azul representa a lâmina de água e porção inferior marrom o sedimento. Mg-calcita e dolomita rica em cálcio, de caráter anômalo, precipitam-se no corpo lacustre e Mg-calcita se transforma em protodolomita junto ao sedimento. Setas sólidas indicam a deposição de partículas e as linhas pontilhadas mostram o processo de *aging* junto ao sedimento.

Em estudo detalhado no **Lago Basques**, na Columbia Britânica, Nesbitt (1974) mostrou que a primeira aparição de protodolomita sob condições crescentes de evaporação tem composição de $Ca_{0,68}Mg_{0,32}CO_3$ e razão Mg/Ca em torno de 13,3. Grandes quantidades de uma protodolomita em condições mais normais, $Ca_{0,57}Mg_{0,43}CO_3$, formam-se no lago em uma salmoura associada com razão Mg/Ca de 22,5. Essas conclusões são embasadas também pelos estudos de Jones (1965) no lago Deep Springs, na Califórnia. Em outras palavras, a presença de protodolomita em sedimentos lacustres evidencia um ambiente altamente evaporítico. Isso é indicado também pela alta razão Mg/Ca das águas. Águas continentais normais só podem atingir esse raio através de evaporação e extensa precipitação de carbonato de cálcio (HARDIE; EUGSTER, 1970).

Zonas concêntricas de zeólitas e argila (especialmente esmectita trioctaédrica e sepiolita) são reportadas em depósitos terciários e holocênicos comumente associadas com minerais salinos (HAY, 1964, 1966, 1970; SHEPPARD; GUDE, 1968, 1986, 1969, 1973a, 1973b; SURDAM; PARKER, 1972; SURDAM; SHEPPARD, 1978; BOLES; SURDAM, 1979; SMITH, 1979; LEFOND; BARKER, 1985; HAY et al., 1986; GALL; HYDE, 1989; STAMATAKIS, 1989). As zeólitas comumente substituem vidro vulcânico em tufos. A zonação é atribuída em parte à alteração diagenética precoce de sedimentos lacustres sob condições de *mudflat* salino.

Sendo mais específico, a evolução da hidrologia salina pode levar à formação e alteração de argilas. Argilas autigênicas que se formam em contextos hipersalinos são enriquecidas em magnésio (FISCHER, 1988), embora estas não estejam presentes em grande volume em lagos antigos e modernos. A maioria das argilas em lagos salinos e *playas* é detrital e reflete composições de formações argilosas mais antigas nas áreas de paleodrenagem. Ilita, caulinita, clorita, esmectita dioctaédrica e interestratificados são argilas detritais comuns em formações salinas (CALVO et al., 1999). A composição de sedimentos argilosos em contexto de *playa* reflete largamente a composição dos minerais trazidos em carga suspensa para a depressão lacustre (Tabela 2).

TABELA 2 - PRINCIPAIS ARGILOMINERAIS AUTIGÊNICOS EM AMBIENTES CONTINENTAIS EVAPORÍTICOS

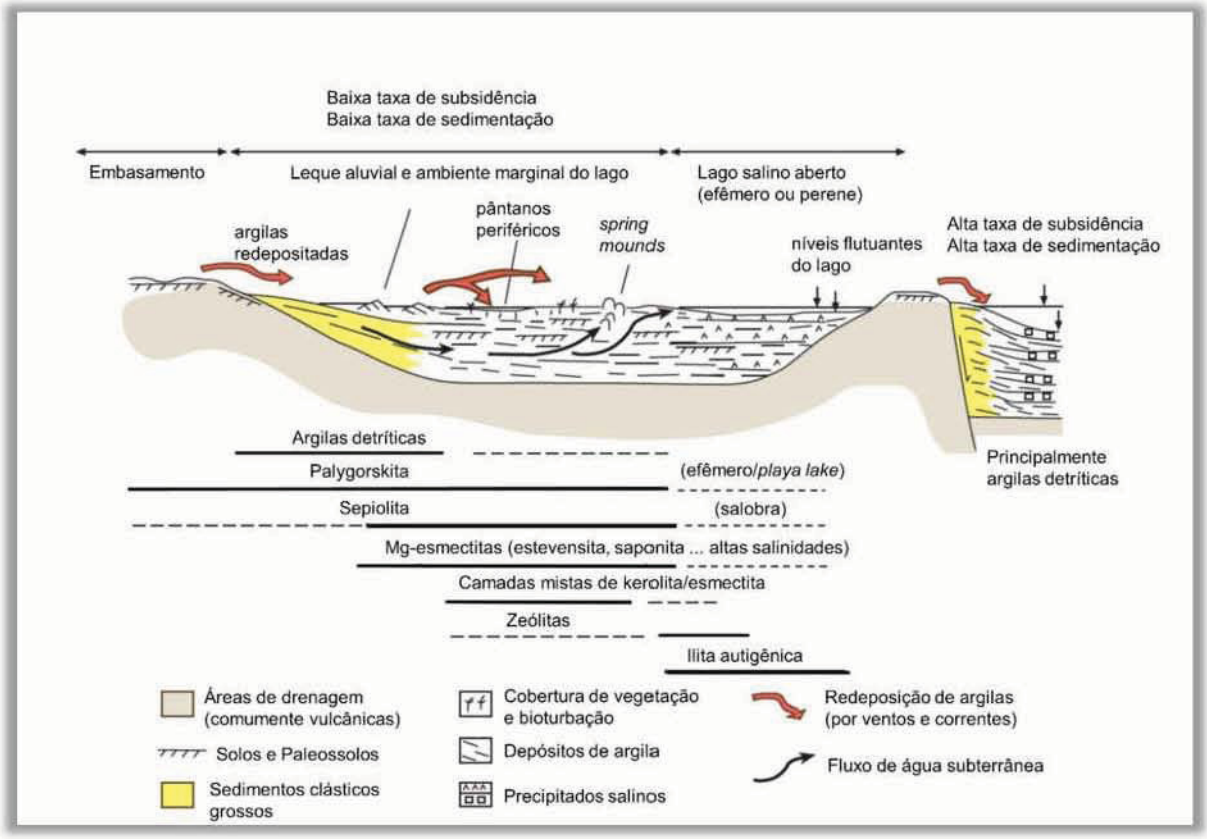
	Fórmula Estrutural	Mg/Si	Al/Si
Saponita	$(Ca, Na)_{0.3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(OH)_2{\cdot}4H_2O$	0.76-0.87	0.07-0.18
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}H_2O$	0.75	0.0
Estevensita	$Na_{0.15}Mg_3Si_4O_{10}(OH)_4$	0.75	0.0
Hectorita	$Na_{0.3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH_2$	0.67	0.0
Sepiolita	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2{\cdot}6H_2O$	0.67	0.0
Paligorsquita	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH){\cdot}4H_2O$	0.17-0.49	0.02-0.31

FONTE: WARREN (2010).

A magnitude do influxo clástico detrital é considerado um importante fator no volume relativo de argilas autigênicas em uma bacia. Regiões com rápida deposição de argilas, associada com alto influxo detrítico, tendem a ser áreas onde a argila autigênica é inibida por esse influxo. A autigênese de argila em bacias evaporíticas é favorecida nas porções marginais de ambientes de *playa*, onde as taxas de deposição de argilas detritais são baixas. Isso engloba depressões interdunais, *sandflats* periféricos, *flats* compostos de carbonatos e lama. Nestas áreas de baixas taxas de sedimentação, a transformação de argilas precursoras é mais efetiva, pois estas são geradas por influxos episódicos de superfície e descarga de água subterrânea (CALVO et al., 1999). Condições altamente reativas em pontos próximos da superfície são favorecidas pela grande variação de salinidade da água de poro, pelo pH e pela pCO_2. Autigênese de argila em diversas depressões salinas é ativada por processos pedogenéticos, especialmente nas áreas marginais onde a taxa de sedimentação é baixa e a exposição subaérea predomina na superfície de sedimentação (Figura 15).

Nestes casos, argilas neoformadas são o resultado de reações complexas entre salmouras intersticiais ricas em Na e Mg e silicatos detritais. Processos pedogenéticos colaboram com a formação de paligorsquita e sepiolita nas porções marginais dos lagos, tipicamente associadas com a deposição de calcretes, dolocretes e silcretes. Zeólitas também podem se formar em águas subterrâneas salinas e ambientes pedogenéticos marginais de lagos salinos. Águas subterrâneas freáticas na forma de fontes em margens de lagos também podem precipitar argilas autigênicas, como ocorre em lagos salinos, ao pé do monte Kilimanjaro, na Tanzânia e Quênia (HAY et al., 1995).

FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS AUTIGÊNICOS EM AMBIENTES SALINOS CONTINENTAIS



FONTE: CALVO (1999).

LEGENDA: Distribuição dos argilominerais autigênicos em ambientes salinos continentais, enfatizando-se as diferenças entre bacias submetidas à subsidência lenta e rápida. Argilas autigênicas formam-se principalmente nas porções marginais de lagos salinos e sua formação em ambientes de lago aberto dependem do seu grau de esquizohalinidade.

Chert tem sido usado como indicador de condições salinas em alguns depósitos lacustres. Nódulos silicosos têm sido atribuídos à substituição de gipso e/ou anidrita. Além disso, camadas e nódulos de chert têm sido interpretados como precipitados primários a partir de gel silicoso ou substituição de magadita ou outro silicato de sódio precursor em lagos alcalinos (HAY, 1968, 1970; EUGSTER, 1969, 1980, 1985; SURDAM, et al., 1972; EUGSTER; SURDAM, 1973; SHEPPARD; GUDE, 1974, 1986; EUGSTER; HARDIE, 1975; WHEELER; TEXTORIS, 1978; MUIR; LOCK; VON DER BOREH, 1980; HOUSER, 1982; BEHR et al., 1983; CHEADLE, 1986; PARNELL, 1986a; SOUTHGATE, 1986; SCHUBEL; SIMONSON, 1990).

Muitos depósitos lacustres associados à evaporitos não marinhos dispõem de padrões cíclicos de poucos metros de espessura de depósitos subaquosos alternando-se com depósitos subaéreos (*mudflats* salinos, *mudflats* secos, playa

salina e solo). Essa ciclicidade atribui-se a flutuações climáticas, que afetam o balanço de influxo/evaporação de lagos de bacia fechada.

4.1.3 Subambientes deposicionais - Depósitos Fluviais

As condições áridas necessárias para a produção de evaporitos também controlam os tipos de depósitos fluviais associados. A maioria da sedimentação fluvial ocorre durante inundações rápidas de curta duração. Esses eventos de sedimentação são separados por longos períodos de baixo fluxo, ou, no caso de córregos efêmeros e na maioria dos leques aluviais, períodos de completo ressecamento dos canais**.** Três variedades de depósitos se destacam em contexto de bacia fechada: leques aluviais, correntes efêmeras e correntes perenes.

4.1.4 Subambientes deposicionais – Depósitos eólicos, fontes e solos salinos

Embora haja predominância de depósitos lacustres e fluviais em bacias evaporíticas não marinhas, significantivas acumulações de depósitos eólicos, por fontes e solos salinos podem ocorrer (SMOOT; LOWENSTEIN, 1991). Em muitas áreas, deflação sedimentar é um importante processo modelador da bacia, com grande parte do deposito eólico consistindo de sedimentos deflacionados do *mudflat* adjacente.

Fontes (Springs) são praticamente ubíquos em depósitos lacustres. Representam escapes locais de água subterrânea, onde esta se intersecta com a superfície. Também podem se formar quando a água subterrânea flui ascendentemente sob pressão hidrostática por falhas ou ao longo de contatos entre sedimentos e rochas com diferentes permeabilidades. Podem se constituir na principal fonte de solutos para uma salmoura lacustre, assim como local para precipitação mineral (LOWENSTEIN; SPENCER; PENGXI, 1989).

A composição química das fontes reflete a trajetória do fluxo, de modo que fontes diluídas e de baixa temperatura geralmente emergem ao longo do ápice de leques aluviais; fontes quentes e ácidas que emergem ao longo de falhas podem ser derivadas de água subterrânea profunda hidrotermal que reage com rochas do substrato ou evaporitos antigos e fontes frias salinas, emergindo ao longo da margem de *mudflats* salinos, podem se formar pela mistura de água subterrânea diluída e salmoura bacial estagnante. Podem produzir piscinas locais, emergir diretamente na

superfície dos sedimentos e entrar diretamente no lago. Em cada caso, os depósitos de fonte diferem-se, dependendo se as águas resfriam ou esquentam, podendo sofrer processos de degaseificação, misturar-se com a água da superfície, evaporar ou reagir com os sedimentos.

As rochas mais comuns desses depósitos são tufas e travertinos compostos de calcita pobre em magnésio. Fábricas de tufa e travertino podem ser interacamadadas numa variedade de escalas produzindo *mounds* estromatolíticos. Quando emergem em leques aluviais ou em canais fluviais podem formar areias pisolíticas ou *coating boulders* (MCGANNON, 1975). *Spring mounds* de até 45m de altura são reportados nas margens do Lago Eyre, consistindo em margas micríticas com gastrópodes, areias eólicas cimentadas por micrita, tufas algais terraçadas e calcários pisolíticos. Risacher e Eugster (1979) descrevem extensos *flats* de fontes na Laguna Pastos Grandes, na Bolívia, com crostas tufáceas, pavimentos cimentados com estruturas do tipo *teepee*, e pisolitos com até 30cm de diâmetro. Pináculos de tufa podem se desenvolver quando fontes entram diretamente no lago e podem atingir muitos metros de altura. Tufa silicosa e sínter comumente se formam em fontes termais.

Fontes salinas podem depositar uma grande variedade de minerais. Eugster e Jones (1968) descrevem géis silicosos próximo à fontes termais que entram diretamente no Lago Magadi. Fontes termais na Depressão Danakil na Etiópia (HOLWERDA; HUTCHINSON, 1968) depositam halita, silvita, carnalita e bischofita. Hunt (1966) descreve depósitos cristalinos de gipsita e crostas de glauberita, henardita, halita e trona formando-se em piscinas alimentadas por fontes nas adjacências de leques aluviais no Vale da Morte, Califórnia.

Fontes hidrotermais entrando no substrato dos Lagos Tanganyka e Malawi no rifte africano tornaram os lagos estratificados e causaram precipitação de silicatos ferrosos e sulfetos metálicos (DEGENS; KULBICKI, 1973). Fontes artesianas que emergem em *playas* salinas ou *mudflats* salinos formam soluções em forma de cone que podem ser preenchidas pela salmoura ou por novos minerais precipitantes. Esta pode estar insaturada com relação à assembleia de minerais em superfície, causando dissolução, mas a mistura desta água com a água subterrânea local pode causar a precipitação de novos minerais, não relacionados com a química regional da água subterrânea.

Duas feições típicas de solos salinos são os denominados silcretes e caliches/calcretes. Silcretes ocorrem como extensos corpos tabulares de sedimentos cimentados ou carbonatos substituídos, geralmente em associação com evaporitos e depósitos eólicos (SUMMERFIELD, 1983a). Embora comumente interpretados como pedogênicos, a origem de muitos silcretes é duvidosa e alguns podem ser derivados da mistura água subterrânea com salmoura ou fontes. Caliche/calcrete se constitui em depósito carbonático que ocorre como agregados microcristalinos disseminados, concreções de nodulares a pisolíticas, e crostas de maciças a laminadas (GILE; PETERSON; GRASSMAN et al., 1966; GOUDIE, 1973, 1983; REEVES, 1976; ESTEBAN, 1976; CARLISLE et al., 1978; WATTS, 1977, 1978, 1980; MANN; HORWITZ, 1979; HAY; WIGGINS, 1980; CHAFETZ; BUTLER, 1980; KLAPPA, 1980; ESTEBAN; KLAPPA, 1983; ARAKEL; MCCONCHIE, 1982). Como o silcrete, o calcrete não é restrito a ambientes áridos e evaporíticos, podendo ter diversas origens, não sendo exclusivos de processos pedogenéticos. A seguir essas rochas serão detalhadas com maior profundidade.

4.1.4.1 Calcrete e dolocrete

Segundo Watts (1980), em definição modificada de Goudie (1973), calcretes pedogenéticos são materiais terrestres compostos principalmente por $CaCO_3$ (porém não exclusivamente), que ocorrem de formas nodulares ou poeirentas, até formas endurecidas, resultantes principalmente da introdução vadosa deslocante ou substitutiva de carbonatos em quantidade variável de solo, rocha, ou sedimento dentro de um perfil de solo. Wright e Tucker (1991) propuseram mais tarde um conceito mais amplo do termo calcrete, não restrito apenas a ocorrências pedogenéticas (originadas em ambiente vadoso) em regiões de semi-áridas a áridas, mas também se referindo às modificações diagenéticas que ocorrem em zonas freáticas rasas, formando extensos corpos de carbonatos autigênicos com diversas feições similares aos calcretes pedogenéticos e aos carbonatos de ambiente palustre.

A classificação de calcretes é complexa uma vez que vários critérios podem ser utilizados. Classificações descritivas consideram a mineralogia e morfologia dos carbonatos precipitados. Classificações referentes à gênese dessas rochas separam fundamentalmente calcretes precipitados em perfis de solo dentro da zona vadosa (calcretes pedogenéticos), daqueles formados ao redor da franja capilar do lençol

freático, ou abaixo deste, devido ao aporte lateral de fluidos, em alguns casos em profundidades consideráveis, denominados calcretes freáticos (CARLISLE, 1980, 1983).

Os calcretes pedogenéticos (formados na zona vadosa) se originam através de adição ou redistribuição de carbonato de cálcio associadas com processos eluviais/iluviais, enquanto os calcretes formados na zona freática se originam devido à cimentação interestratal e, ao deslocamento e à substituição de sedimentos por carbonatos junto a sistemas aquíferos rasos, denominados “calcretes de água subterrânea” (NETTERBERG, 1969; MANN; HORWITZ, 1979). Wright (1990) e Zhou e Chafetz (2009) baseados em características micromorfológicas classificaram calcretes em dois tipos: (1) alfa (de natureza abiótica) e (2) beta (de natureza biótica). Levando em conta a composição mineralógica predominante dos calcretes e dolocretes, Netterberg (1980) distinguiu entre os calcretes, quatro categorias diferentes: calcretes magnesianos, calcretes dolomíticos, dolocretes e dolocretes calcíticos.

A composição dominante nos calcretes é calcita pobre em magnésio (WRIGHT; TUCKER, 1991), apesar de que reações complexas são esperadas através de processos físico-químicos microbianos (WATTS, 1980). A ocorrência de dolomita é comum, sendo ela primária ou gerada por substituição, porém raramente é o constituinte principal (BUSTILLO; ALONSO-ZARZA, 2007). Nos dolocretes freáticos, a dolomita pode ser o constituinte principal, porque ela se forma quando a razão Mg/Ca é alta, que é mais comum de ocorrer quando o Ca é removido através da precipitação da calcita durante a evolução de águas subterrâneas a partir de uma fonte.

Os principais processos que ocorrem na zona vadosa e são responsáveis pelos calcretes pedogenéticos são: (1) infiltração mecânica de lama carbonática; (2) recristalização generalizada de constituintes para calcita microcristalina e cristalina fina (processo denominado, de forma genérica, “micritização” ou “pulverização”); (3) formação de grãos envelopados (*coated grains*), tais como oncoides e pisoides; (4) cimentação por calcita com textura geopetal, menisco e pendular. Os dois primeiros processos, geralmente são constituídos por calcita de natureza que varia de microcristalina a fina, enquanto o terceiro processo pode ser cristalino médio; (5) formação de gretas e brechas de ressecamento e (6) formação de rizólitos, *coated*

plants e *microcodium*, estes últimos resultantes de processos de mineralização de restos de matéria orgânica carbonosa de origem vegetal.

Os principais processos que ocorrem na zona freática e são responsáveis pelos calcretes freáticos são: (1) cimentação por dolomita na forma de um mosaico de cristais cuja estrutura varia de euédrica a subédrica/romboédrica, por calcita cristalina (espática) de tamanho fino a médio, na forma de mosaico ou franjas isópacas ao redor de partículas de rochas alóctones; (2) formação de nódulos esféricos ou subesféricos de calcita fibroradial ou arbustivos de calcita fascicular óptica; (3) cimentação por anidrita e dawsonita; (4) formação de crostas tabulares de calcita microcristalina ou espática fina; (5) formação de silcretes tabulares (interface freático-vadoso) ou nodulares; (6) e substituição de constituintes calcíticos, argilosos ou orgânicos do sedimento protólito por dolomita ou magnesita.

4.1.4.2 Silcrete

Silcretes são rochas derivadas da acumulação de sílica e formadas como resultado da cimentação ou substituição de rocha, sedimentos ou solos superficiais por sílica. O desenvolvimento de silcretes usualmente envolve a precipitação e/ou cristalização de sílica, provavelmente em longos períodos de estabilidade do relevo, durante o qual somente pequenas mudanças geomorfológicas e químicas acontecem no ambiente (HUTTON et al., 1972; HUTTON; TWIDALE; MILNES, 1978). O intemperismo de minerais silicáticos fornece a maior parte da sílica necessária para a formação de silcretes, com uma pequena parte proveniente da dissolução direta do quartzo, exceto sob condições de intensa lixiviação (NASH; ULLYOUT, 2007). Outras fontes para a sílica podem ser: cinzas vulcânicas contendo sílica amorfa, caolinização de feldspatos, diagênese de argilo-minerais e fontes biogênicas, como, diatomáceas (TERRY; EVANS, 1994; WOPFNER, 1983; KNAUTH, 1994).

Segundo Webb e Golding (1998) a formação dos silcretes depende de uma complexa interação entre o clima e o fornecimento de sílica, e é impossível generalizar que a presença do silcrete é indicativa de um clima particular. Da mesma forma, a composição elementar dos silcretes, particularmente o conteúdo de Ti, não é necessariamente um indicador paleoclimático. No entanto, estudos geoquímicos e de isótopos de carbono detalhados de silcretes e do seu material de origem podem esclarecer a formação destas rochas. A precipitação de sílica pode ser influenciada

pelo pH do ambiente, eH, temperatura, pressão, evaporação, processos bióticos e presença de outros constituintes dissolvidos (NASH; HOPKINSON, 2004).

Silcretes têm sido amplamente citados como um indicador de ambientes áridos ou semiáridos, uma inferência paleoclimática decorrente de uma série de estudos específicos de silcretes Cenozoicos no sul da África, Austrália e em outros lugares. Silcretes na Bacia do Kalahari (Botswana) são produtos de um intenso processo de substituição de sedimentos continentais de *playa-lake* e ocorrem associados com calcretes. Características petrográficas, incluindo a ocorrência de calcedônia com elongação positiva (*length-slow chalcedony*), a falta de perfis de intemperismo profundo e outras evidências de indicadores paleoclimáticos independentes, sugerem uma gênese em ambiente alcalino, árido / semiárido para aqueles silcretes (SUMMERFIELD, 1983).

Assim como nos calcretes e dolocretes carbonáticos, os silcretes podem ser geneticamente divididos em (1) silcretes pedogenéticos (formados na zona vadosa) e (2) silcretes freáticos (MILNES; THIRY, 1992).

Silcretes pedogenéticos são formados pela percolação de fluidos silicosos descendentes em ciclos de descarga e precipitação, usualmente sob condições climáticas com altas taxas de evaporação (WEBB; GOLDING, 1998). Perfis de silcretes pedogenéticos podem ser diferenciados em duas seções: uma seção superior, a qual usualmente exibe estruturas colunares com cimentos de sílica bem ordenados implicando na interação entre dissolução e percolação (MILNES; THIRY, 1992) e uma seção inferior, a qual é comumente pobremente cimentada, com aparência nodular e caracterizada por deposição iluvial (MILNES; TWIDALE, 1983).

Os silcretes freáticos geralmente se desenvolvem como lentes descontínuas próximas à superfície, podendo também ocorrer em profundidades de até 100 m, por vezes sotopostos ou sobrepostos a silcretes pedogenéticos (THIRY, 1999; BASILE-DOELSCH; MEUNIER; PARRON, 2005). Silcretes freáticos não apresentam um perfil organizado e a micromorfologia complexa dos tipos pedogenéticos e exibem texturas simples, com as estruturas da rocha hospedeira bem preservadas (ULLYOTT; NASH, 2006).

4.1.5 Diagênese

Feições diagenéticas sindeposicionais de evaporitos não marinhos incluem: texturas e fábricas de dissolução; cimentos como sobrecrescimento de cristais ou preenchimento de cavidades; crescimento intrassedimentar de minerais salinos, carbonatos e silicatos autigênicos (zeólitas, argilas magnesianas, feldspatos) (SMOOT; LOWENSTEIN, 1991).

Texturas de dissolução sindeposicionais são comuns na *playa* salina e no *mudflat* salino, porque águas de inundação diluídas podem dissolver as crostas salinas. As feições texturais produzidas na *playa* salina durante o estágio de inundação incluem: superfícies horizontais que truncam o arcabouço dos cristais; arredondamento de cristais individuais; cavidades de dissolução verticais e horizontais entre cristais verticalmente orientados e ao longo de planos de acamamento; cimentos anedrais de preenchimento de poro em cristais, os quais se precipitam de salmouras subterrâneas abaixo da superfície da *playa* salina durante o estágio de ressecamento (LOWENSTEIN; SPENCER; PENGXI, 1989), entre outras características. Crescimento diagenético sindeposicional de minerais salinos comumente ocorrem em lamas interacamadadas com crostas evaporíticas em playas salinas modernas assim como nos sedimentos saturados de salmoura do *mudflat* salino (LOWENSTEIN; HARDIE, 1985). Irion e Miiller (1968) reportam a formação de cristais microcristalinos de polihalita, dolomita e magnesita nas lamas de *mudflat* salino em Tuz Golu, na Turquia. Zeólitas, argilas e outros minerais silicáticos têm sido amplamente reportados como precipitados de lama de lago salino abaixo da superfície (HAY, 1964, 1970; MILLOT, 1970; SHEPPARD; GUDE, 1968, 1969, 1973a, 1973b, 1974; DEIKE; JONES, 1980; JONES, 1986; JONES; GALAN, 1988).

4.1.6 Distribuição de subambientes

Cada depósito evaporítico não marinho forma-se sob condições físicas e químicas únicas. Combinações de subambientes, tamanho e distribuição lateral e vertical são dependentes da tectônica, do clima, da hidrologia, das rochas do entorno e diversos outros fatores. Há certas associações, no entanto, que resultam de geometrias de bacia específicas, hidrologia e variáveis químicas. A seguir são dados alguns exemplos:

Leque Aluvial - *Playa* salina (*mudflat* seco) – Bacias profundas circundadas por montanhas derivadas de falhamentos em uma variedade de contextos tectônicos. Incluem riftes (Leste africano), cinturões de cavalgamento (Andes) e complexos *strike slip* extensionais (*Basin and Range* EUA). O substrato central dessas bacias pode ser ocupado por *playas* salinas, *mudflats* salinos e *mudflats* secos e são circundados por leques aluviais provenientes das frentes montanhosas. As bacias tectonicamente subsidentes atuam como fontes de sedimento e podem acumular grande espessura de sedimentos em período relativamente curto de tempo. As montanhas atuam como armadilhas para mistura e promovem as condições hidráulicas necessárias para o fluxo da água subterrânea para o centro árido da bacia. *Mudflats* secos desenvolvem-se nesse contexto, quando o nível da água subterrânea não é próximo da superfície.

Tipificam bacias orogênicas em áreas áridas tectonicamente ativas. Tectonismo gera a topografia e marcantes contrastes nos gradientes termais, de forma que os volumes de água nos *mudflats* evaporíticos e *playas* adjacentes podem ser muito altos, alimentados predominantemente por água subterrânea e, ocasionalmente, cheias por inundação. Esses baixios intermontanos áridos podem ser cobertos por extensivos *sabhkas* continentais, com as áreas de planícies salinas nas posições mais profundas do substrato da *playa*. Exemplos modernos proveem dos mais variados contextos tectônicos, e incluem as *playas* intermontanas do *Basin and Range* nos Estados Unidos, salares dos Andes Centrais, alguns dos vales de rifte no leste africano, vales salinos na porção mais ao sul do Mar Morto e *playas* do platô do Tibet e Mongólia. Nessas condições podem-se preservar espessas sequências de evaporitos, devido à rápida subsidência. Análogos antigos para esse estilo de deposição incluem as fácies de *playa* e *mudflat* salino do membro Wilkins Peak, no Great Salt Lake, e depósitos de boratos terciários da Turquia.

Leque aluvial – rio perene – lago salino perene – Esta associação é uma variação de bacias intermontanas com *playas* salinas e *mudflats*. A diferença é que rios perenes entram na bacia fechada produzindo lago permanente (Ex: *Great Salt Lake*). Ocorre em contextos tectônicos de alto relevo e usualmente não contém extensivos depósitos de *playa*, que tendem a ser localizados em embaiamentos lamosos sobre a linha de costa do lago. São caracterizados por inclinações íngremes em volta do lago, a qual permite a formação de poças de águas salinas em clima árido e a não existência de *playas* deve-se às bordas íngremes da bacia, com a associada falta de área extensiva para a atuação da franja capilar.

Rio efêmero – playa salina (*mudflat* seco) – campo de dunas eólicas – Esta associação de subambientes é comum em áreas intracratônicas estáveis de baixo relevo onde os sedimentos se acumulam em depressões locais. A área de deposição pode ser muito extensa e é limitada somente pela área de drenagem de córregos efêmeros (Ex Lago Eyre, Austrália). *Mudflats* salinos continentais ocorrem com frequência em regiões com lençol subterrâneo raso, mas baixas taxas de subsidência e altas taxas de deflação implicam em menor preservação de evaporitos em comparação com a associação de leque aluvial - playa salina. Córregos efêmeros entrelaçados, deltas em lençol e, dunas e planícies arenosas são as fácies dominantes nesse subambiente.

Rio perene – lago perene – campo de duna – Em ambientes geomórficos similares ao da associação de *playa* salina com campo de dunas eólicas, rios perenes podem produzir lagos perenes; os lagos perenes podem ser de grande extensão e rasos, e a linha de costa pode ser muito irregular, com múltiplos embaiamentos e poças formadas por água do lago circundando dunas eólicas (Ex: Lake Chad, África).

Fontes (Springs) – *playa* salina (lago perene) – Representada por playas salinas e lagos salinos primariamente alimentados por infiltrações de água subterrânea. Muitos dos lagos salinos ocorrem junto a sistemas de canais antigos ou junto a depressões cársticas (ex: Freefight Lake, Canadá).

4.1.7 Sedimentologia de evaporitos em *playas-lake*

Playa-lake efêmero é definido por Lowenstein e Hardie (1985) como ambiente evaporativo que é normalmente seco e sobreposto por sais acamadados. É característico de bacias áridas, formado por depressões rasas nas regiões mais profundas da bacia, sendo periodicamente inundadas, com a instalação de lagos perenes. Ocorre tanto em ambiente continental como marinho marginal (*sabhka*). Lagos rasos efêmeros localizam-se nas áreas mais baixas de regiões áridas, em bacias com drenagem fechada, e são sempre circundados por planícies lamosas secas ou planícies lamosas salinas (figura 16). Podem variar de tamanho, desde 1Km^2 até vários milhares de Km^2, como é o caso do Lago Eyre na Australia com 8000 km^2 ou o recentemente ressecado Lago Uyuni, na Bolívia (10000km^2). Quanto aos maiores lagos rasos salinos perenes atuais tem-se o Lago Chad, no norte da África

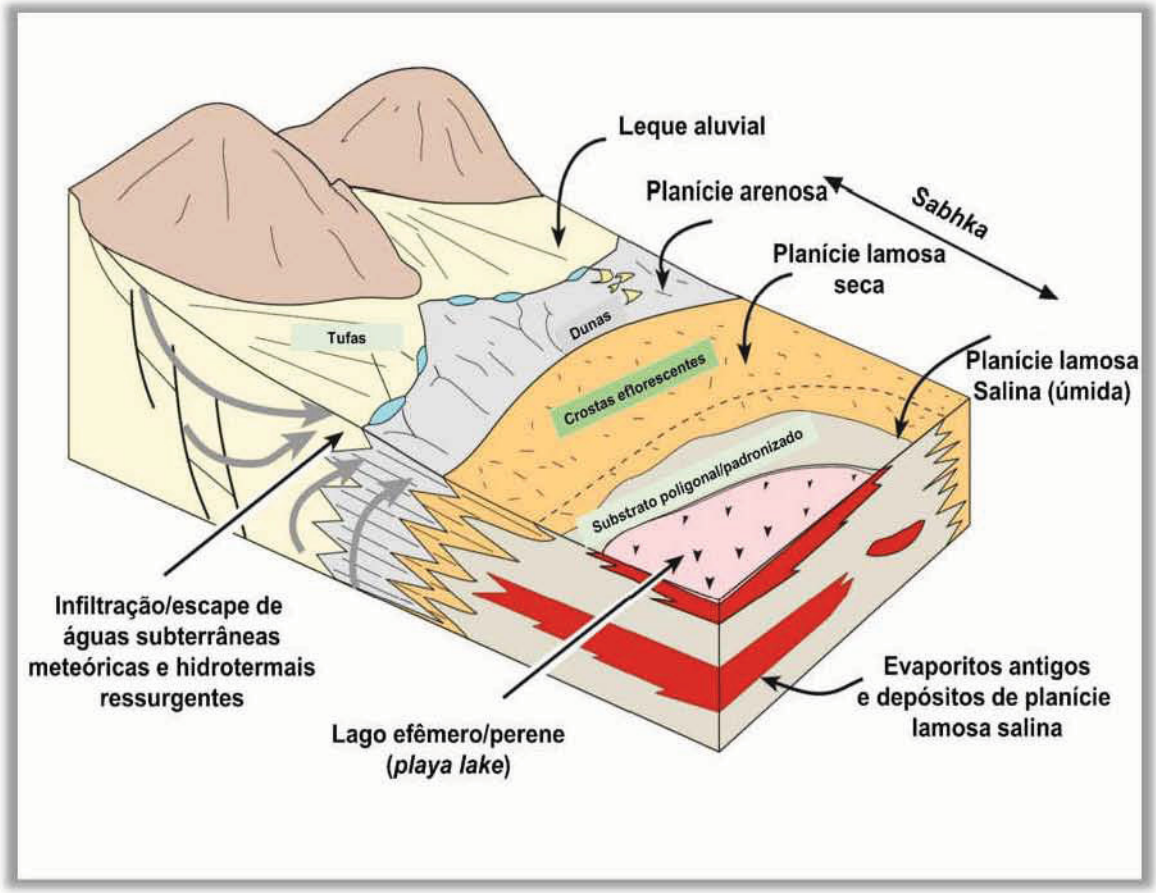
(10000 a 26000 km^2, 4-7m de profundidade) e Balkhash, na Rússia (17400 km^2, 26m de profundidade).

Os sedimentos encontrados nos *playas-lake* consistem de camadas alternadas de sais cristalinos (de espessura variada, mas comumente centimétrica e com lama rica em detríticos (cm a mm em escala)). A mineralogia das camadas cristalinas de sal depende da composição das águas de influxo. Na maioria dos casos, há predominância de apenas um mineral e comumente as camadas são monominerálicas, constituindo-se prncipalmente de halita, gipso, mirabilita, thenardita, epsomita e trona, sendo a halita amplamente dominante em ocorrência. Há também *playas-lake* ricos em potássio, como na Bacia de Qaidam, China, podendo ser amplamente importantes para a caracterização de sequências potássico-evaporiticas antigas. A chave para entender a deposição nesses ambientes reside no reconhecimento de repetidos ciclos que representam uma sequência de estágios que deixa notório registro petrográfico. Os estágios são os seguintes: estágio de ressecamento (período de lago seco); estágio de inundação (lago diluído); estágio de concentração evaporativa; retorno ao estágio de ressecamento (período de lago seco). A profundidade desses lagos é em torno de centímetros, mas, em alguns casos, pode atingir a escala métrica.

Lowenstein e Hardie (1985), estudando lagos salinos com deposição de halita, observaram que o estado predominante é o de ressecamento, quando a superfície se torna seca e dura. Esse estado é interrompido por inundações provocadas por tormentas, por exemplo. Segundo esses autores, as principais características dos estágios evolutivos de um lago efêmero são as seguintes: A) *Estágio de inundação*: cada nova inundação de águas saturadas em minerais evaporíticos provoca a dissolução de crostas que ficaram expostas, produzindo uma superfície de dissolução no topo dos cristais e cavidades no topo da crosta. Sobre essa superfície, deposita-se uma fina camada de lama, por vezes com grãos de areia eólicos. A inundação pode provocar também o retrabalhamento de minerais evaporíticos menos solúveis, depositando-os como *lags* de cristais arredondados. Grãos detritais podem também preencher as cavidades de dissolução. B) *Estágio de lago salino*: após a inundação, ocorre um período de concentração da salmoura, acompanhado por uma drástica redução da área do lago. As águas de inundação foram enriquecidas por solutos provenientes da dissolução das crostas evaporíticas efêmeras que ocorrem nas áreas de planície lamosa circunvizinhas. Elas dissolvem os minerais mais solúveis, gerando

salmouras quimicamente simples. Estas são a razão das crostas evaporíticas formadas nas regiões mais baixas das bacias evaporiticas serem praticamente monominerálicas. A cristalização começa na superfície da salmoura, como pequenos *plates*, *rafts* e cristais *hopper* que afundam para a base do lago e, servem como substrato para futuro crescimento sintaxial no substrato do lago, resultando na formação de *cornets* e *chevrons,* no caso de halita. C) *Estágio de ressecamento*: com o completo ressecamento da salmoura superficial, a cristalização da halita continua a ocorrer a partir da salmoura residual que permanece nos poros da recém-formada crosta. Esta precipitação produz cristais evaporíticos diagenéticos e sem uma direção preferencial de crescimento, preenchendo as cavidades deixadas pela dissolução. Crescimento de cristais euédricos também podem ocorrer nas lamas/argilas situadas lateralmente às crostas. Essa salmoura densa residual, sustentada pelo influxo de águas subterrâneas perenes, permeia as camadas salinas e sedimentares justamente abaixo da superfície da *playa* salina, a qual continua a evoluir em resposta à evaporação, levando ao crescimento dos cristais nos poros de dissolução e de minerais salinos deslocantes nas zonas freática superior e na zona vadosa (Figura 17). Evaporitos depositados em lagos efêmeros podem atingir espessuras consideráveis (300m de halita no Vale da Morte, nos EUA, 40m de trona no Lago Magadi, no Quênia).

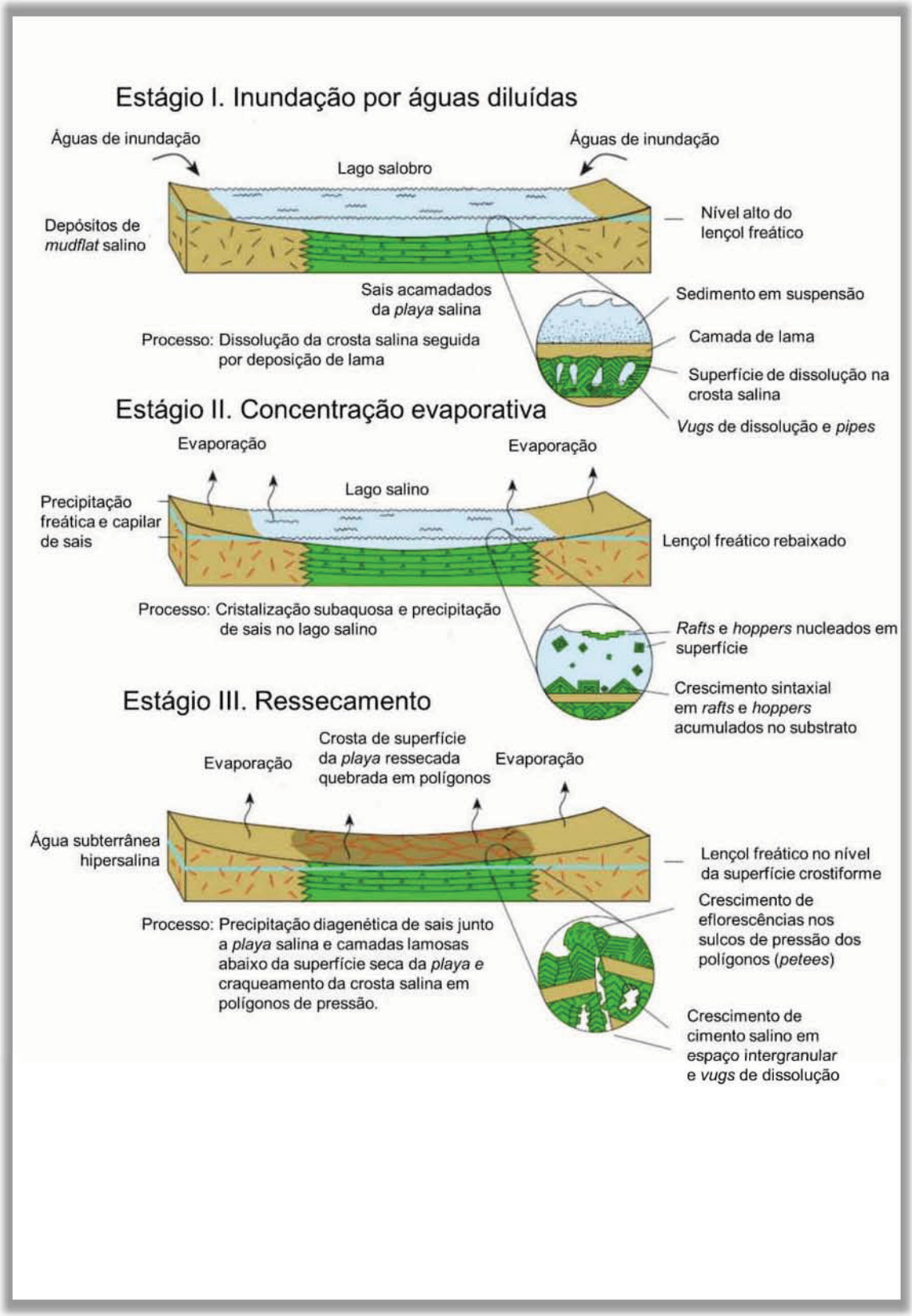
FIGURA 16 – CINTURÕES DE FÁCIES E TIPOS DE SOLUTOS EM UMA *PLAYA* CONTINENTAL



FONTE: traduzido de EUGSTER; HARDIE (1975); KENDALL (1992).

LEGENDA: Esquema de uma *playa* continental mostrando os diversos cinturões de fácies e os diferentes tipos de solutos que incluem escoamento de superfície e águas subterrâneas meteóricas e hidrotermais.

FIGURA 17 - ESTÁGIOS DE UM CICLO DE SEDIMENTAÇÃO EVAPORÍTICA EM UM *PLAYA LAKE* CONTINENTAL



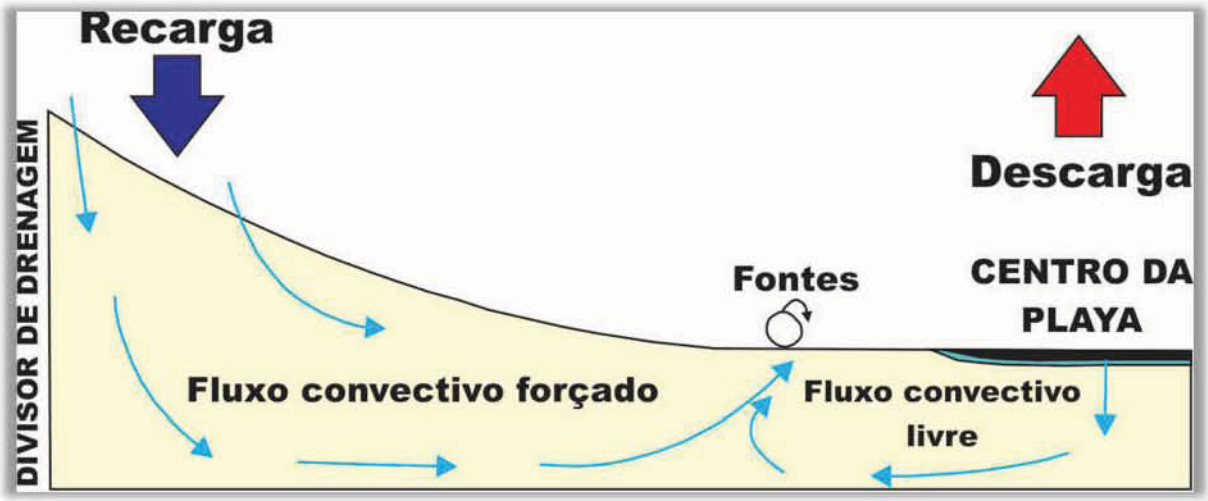
FONTE: traduzido de LOWENSTEIN; HARDIE (1985).

4.1.7.1 Importância da água subterrânea em *playas lake*

Duffy e Al-Hassan (1988) e Fan, Duffy e Oliver (1997) propuseram dois tipos distintos de fluxo subterrâneo para o clima árido. No primeiro, esse fluxo é caracterizado somente por convecção forçada (por gravidade em direção aos baixos topográficos), como caracterizado pelas bacias lacustres úmidas atuais. No segundo, soma-se ao fluxo de convecção forçada, o fluxo de convecção livre, caracterizado como fluxo para a subsuperfície da salmoura densa presente no corpo lacustre pelo processo evaporativo.

Em regimes áridos, a precipitação que entra na bacia imerge no sistema subterrâneo através do fraturamento de rochas, talus de declive e leques aluviais. Mais especificamente, em contextos rifte, as calhas tectônicas não oferecem uma forma de escape para essa água subterrânea, que retorna, influenciada por processos evaporativos, à superfície na forma de fontes e como descarga nos baixos topográficos ocupados por lagos do tipo *'playa'*. Esse fluxo é denominado convecção forçada. Um segundo tipo de circulação é considerado por esses autores como exclusivo de bacias fechadas. A evaporação concentra fortemente a água dos lagos. Este corpo aquoso, com o passar do tempo, se torna extremamente denso, tendendo a fluir para o subterrâneo por densidade, deslocando águas mais diluídas existentes previamente. Essa mistura saliniza o lençol freático, e a continuidade desse processo, com o contínuo suprimento de descarga subterrânea no lago, faz com que essa 'pluma de salmoura' atinja o substrato de preenchimento da bacia e se mova lateralmente, se misturando com as águas mais diluídas provenientes do fluxo forçado por gravidade; posteriormente, adquire movimento ascendente, atingindo novamente a superfície. Esse fluxo é chamado de convecção livre, e a atuação dos dois complementa o ciclo hidrológico em uma bacia fechada (Figura 18).

FIGURA 18 - MODELO DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS

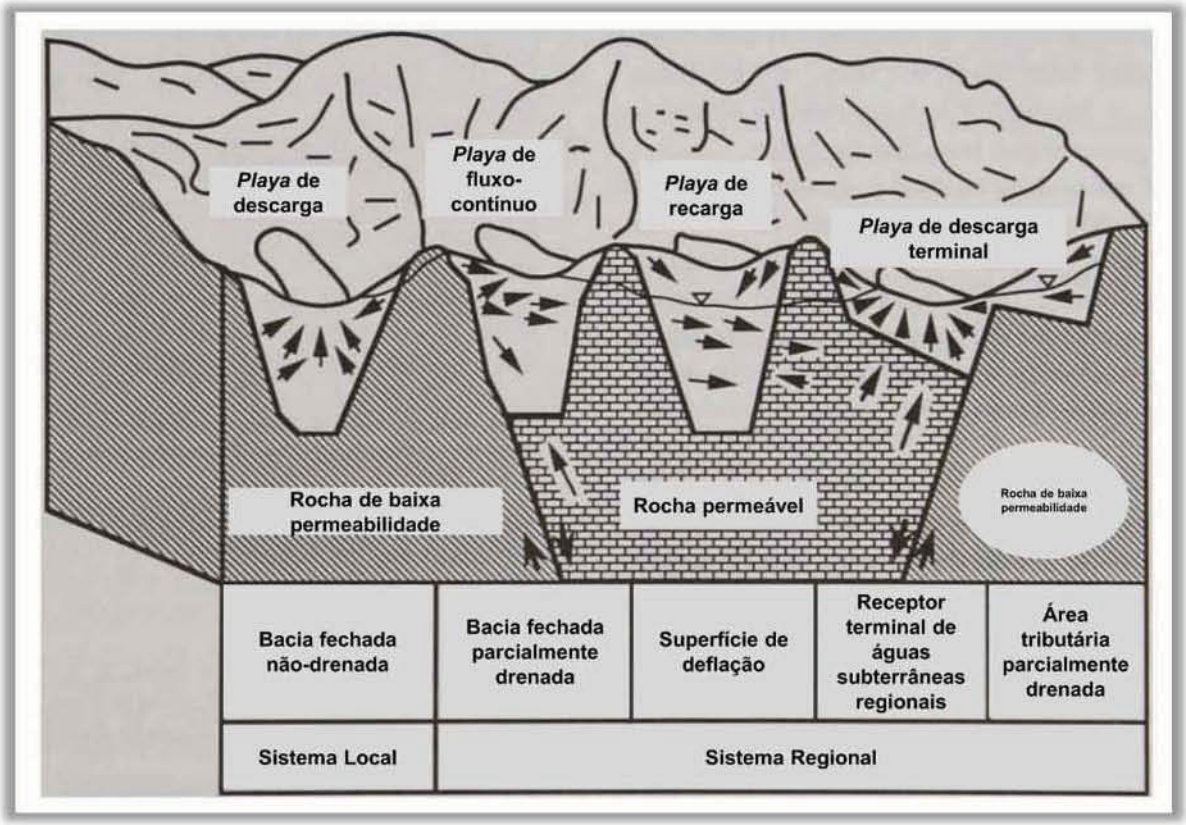


FONTE: DUFFY; AL-HASSAN (1988).

Quanto à classificação hidrológica, de acordo com Rosen (1994), as bacias do tipo *playa* podem ser classificadas como *playas* de descarga, *playas* de fluxo contínuo e *playas* de recarga. A primeira ocorre quando a franja capilar está próxima à superfície, de modo que o processo evaporativo faz com que ela se descarregue na superfície, não implicando necessariamente que a bacia seja hidrologicamente fechada, podendo ser um processo de escala local ou regional. Bacias hidrologicamente fechadas são nomeadas de *playas* de descarga, e *playas* que são conhecidas por ter uma saída de água subterrânea (mas localmente são zonas de descarga) são nomeadas *playas* de fluxo contínuo. Evidência de minerais evaporíticos é usualmente presente em partes da bacia, mas são mais comuns nas porções mais profundas. Também incluem nessa situação minerais carbonáticos que podem ter sua precipitação comprovada por processos evaporativos.

Um caso especial de *playas* são as *playas* de recarga; neste caso, a franja capilar ocorre muitos metros abaixo da superfície, de forma que a evaporação não causa a descarga da água em superfície. Para sedimentos muito finos, como a argila, isso significa que o lençol se posiciona a 2-3m abaixo da superfície da *playa*, ao passo que para sedimentos grossos essa distância gira em torno de 1 metro. Tal condição implica que a *playa* é um lugar de recarga da água subterrânea (Figura 19).

FIGURA 19 - DIAGRAMA SUMÁRIO DA CLASSIFICAÇÃO HIDROLÓGICA DE BACIAS DO TIPO *PLAYA*



FONTE: ROSEN (1994).

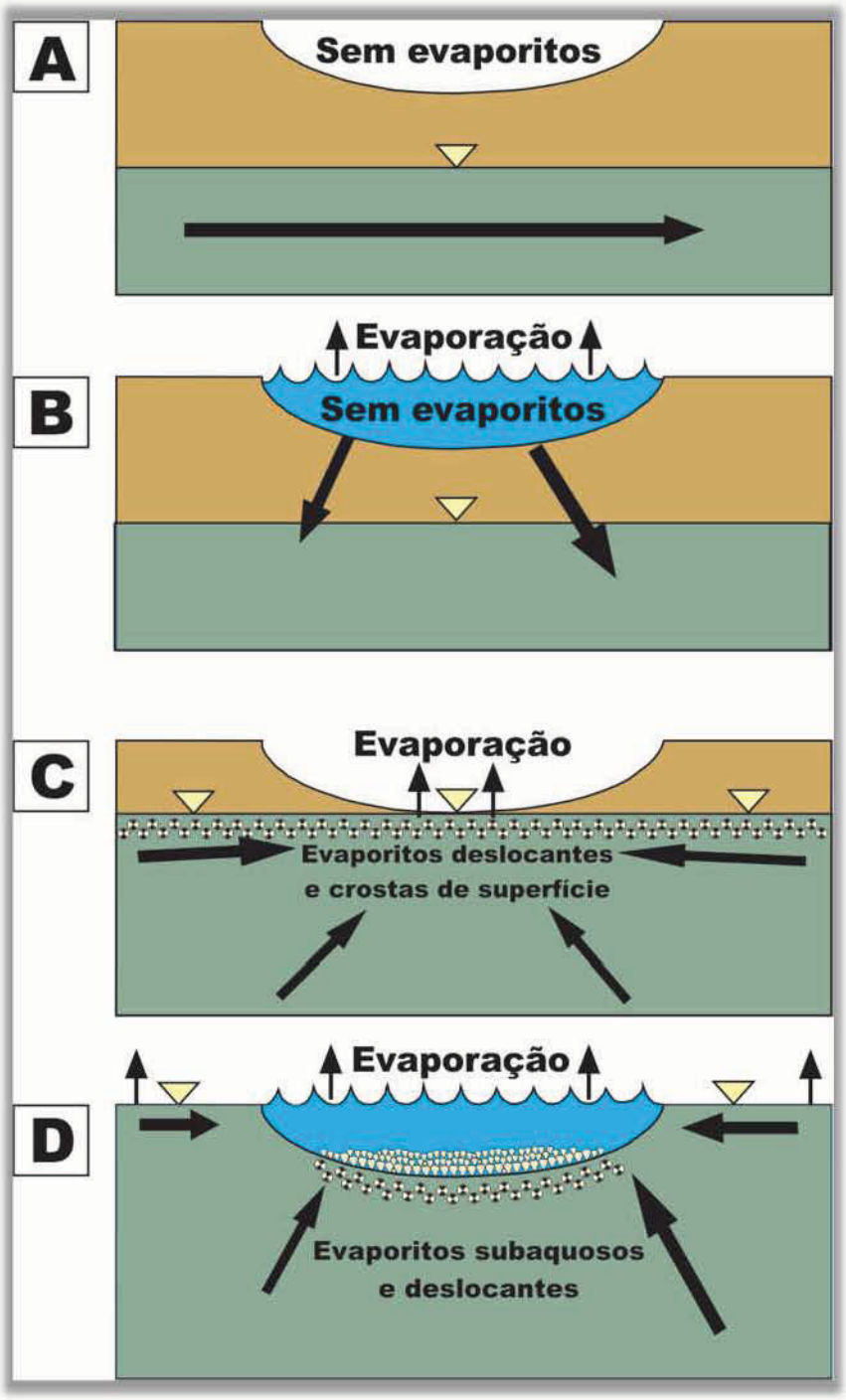
Uma característica peculiar da sedimentação em *playas lake* consiste no fato de que a morfologia de superfície também é controlada pela hidrologia dos sistemas de água subterrânea sob a *playa*. Devido à flutuação do lençol relacionado à variabilidade de recarga, novas infiltrações se desenvolvem e antigas ressecam completamente. Similarmente, sedimentos que se acumulam em uma área podem, em outra, ficar acumulados em poças. Durante um período significativo de tempo, diversas áreas da *playa* podem experimentar condições hidrológicas diferentes, de forma que as fácies laterais (controladas pela hidrologia) podem não se distribuir verticalmente na mesma sequência. Essa anisotropia do sistema é esperada devido à diversidade de permeabilidades associada com a alteração vertical e lateral de argila e lama siliciclástica insolúvel em comparação com os minerais salinos solúveis. Desse modo, a previsão de um modelo de fácies vertical se torna difícil nestes ambientes, devendo a estratigrafia ser estudada sob a ótica de um mosaico de fácies na qual efeitos hidrológicos verticais e laterais devam ser levados em conta (ROSEN, 1994).

Para uma acumulação significativa de evaporitos subaquosos ocorrer em uma bacia fechada é necessária uma entrada considerável de água subterrânea no lago, uma vez que se isso não ocorre, um lago alimentado somente por inundações de superfície não durará muito, devido à intensa evaporação. Somente repetidos eventos de inundação sob um determinado período de tempo manteria a bacia cheia o suficiente para possibilitar essa acumulação. Mas se essas inundações são repetitivas, ocorrerá um aumento do nível de lençol de água subterrânea na bacia, eventualmente produzindo um lago permanente. Para o lago atingir um balanço de maior evaporação que recarga, de forma que o corpo d'água fique permanente, o nível do lago necessita ser controlado pela água subterrânea. Na essência, somente lagos salinos permanentes mantidos por algum componente de fluxo de água subterrânea podem formar pacotes evaporíticos espessos (ROSEN, 1994).

Em uma bacia hidrologicamente fechada, a composição primária do soluto é determinada principalmente pela reação dos fluidos com as litologias ao redor da bacia de drenagem. Entretanto, modificações secundárias, como a mistura de duas águas de influxo com composições químicas diferentes podem ocorrer. A classificação quanto ao tipo de salmoura é baseada no reconhecimento dos ânions principais em solução, como explicitado no trabalho de Hardie e Eugster (1970).

A figura 20 exemplifica uma relação esquemática entre o fluxo da água subterrânea e a acumulação de minerais evaporíticos com todas as configurações possíveis: quando o lençol de água está muito abaixo da superfície, somente condições de fluxo contínuo podem ocorrer, não havendo acumulação evaporítica dessa forma (A); quando a água é transportada e precipitada nesse tipo de situação, a depressão atua como zona de recarga e vaza água para a subsuperfície. Nenhum evaporito se acumula, embora uma fina crosta possa se desenvolver após o ressecamento da solução final por evaporação, podendo sofrer processo de deflação (B); quando o lençol de água intersecta o substrato em uma bacia hidrologicamente fechada (situação de *playa*), evaporitos deslocantes podem surgir, de forma significativa ou não, não ocorrendo com expressiva acumulação de evaporitos subaquosos (C); somente quando o lençol de água subterrânea está acima da superfície da porção mais profunda de *playa* em regime fechado, de forma que o influxo de água ocorra de forma continua, é que ocorre acumulação significativa de evaporitos subaquosos (D). Embora um pouco mais complicado para bacias do tipo fluxo contínuo, esse modelo também pode ser aplicado a essas situações.

FIGURA 20 – RELAÇÃO ENTRE FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA E ACUMULAÇÃO DE EVAPORITOS



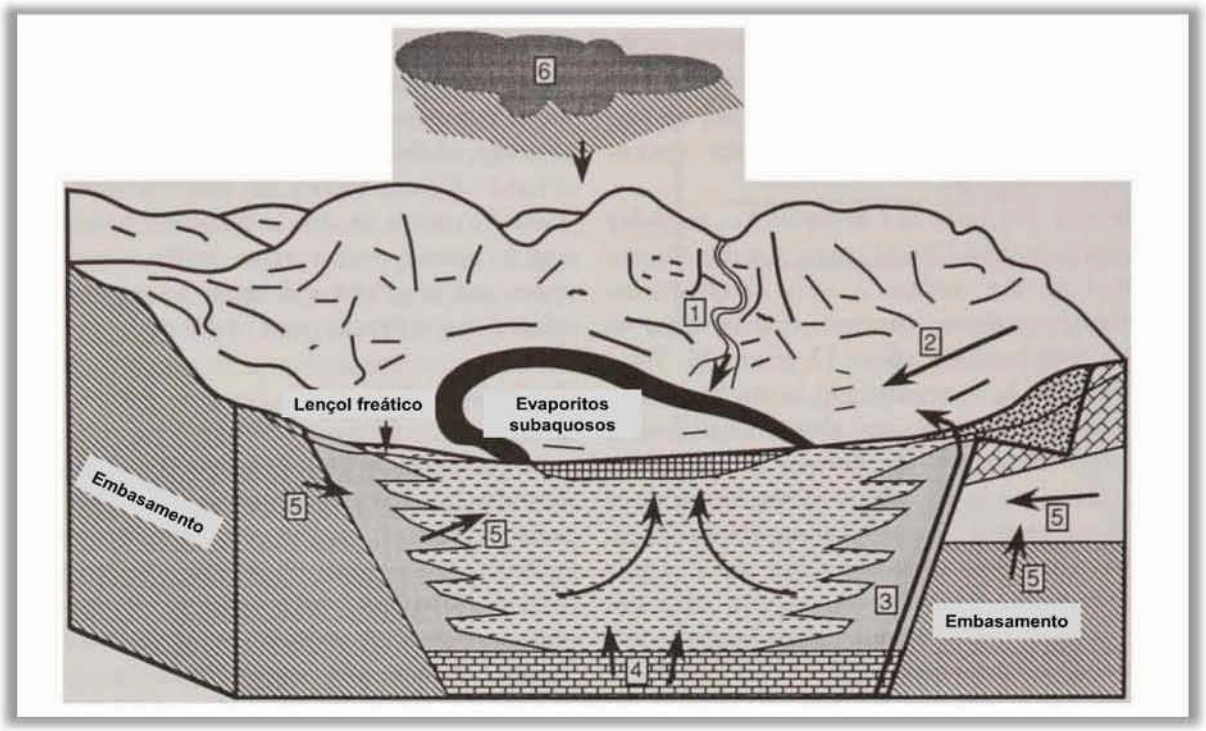
FONTE: ROSEN (1994).

LEGENDA: Desenho esquemático demonstrando a relação entre fluxo de água subterrânea e a acumulação de minerais evaporíticos.

A água de salmoura de *playa* pode ser derivada de duas fontes principais: água subterrânea e precipitação direta de água da chuva na área de captação (incluindo rios e todo tipo de influxo). A água subterrânea, mais especificamente, pode ser derivada do sistema meteórico regional, das águas de formação trapeadas no

sedimento e fluidos hidrotermais extrabaciais ou baciais profundos. Uma vez que sistemas de *playas* de grande extensão em área originam-se em áreas tectonicamente ativas, o componente hidrotermal do influxo de águas subterrâneas, particularmente em termos de origem do soluto na bacia, pode ser muito importante (HARDIE, 1990). Lowenstein, Spencer e Pengxi (1989) frisaram que mesmo pequenos volumes de água hidrotermal (>2,5%) podem alterar significativamente a composição química das salmouras de *playa* (Figura 21).

FIGURA 21 – FONTES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM BACIAS DO TIPO *PLAYA*



FONTE: ROSEN (1994).

LEGENDA: 1 - córrego efêmero; 2 - inundações episódicas; 3 - fluidos hidrotermais de fontes profundas; 4 - água de formação através da compactação de sedimentos; 5 - água subterrânea meteórica derivada de dentro da bacia (em regime hidrologicamente fechado) ou de fora da bacia (*through flow*); 6 - precipitação direta na superfície da *playa.*

Wood e Sanford (1990) mostraram que as divisões químicas iniciais para os tipos de salmoura em bacias fechadas enumerados por Eugster e Hardie (1975) podem depender muito mais do raio de vazamento (*leakage*) do que da litologia do entorno da bacia. Somente as bacias que se mostrassem completamente fechadas em seu regime apresentariam esse tipo de evolução da salmoura. Entretanto, a maioria dos *playas-lake* constitui regime hidrologicamente aberto, e mesmo as fechadas apresentam certo grau de escoamento da água, contribuindo para aumentar

seu raio de vazamento. Em um sistema fechado, o tempo de residência da água em contato com certa litologia é maior do que em um sistema aberto. Assim, em um sistema aberto, a taxa de influxo de soluto de precipitação e saída através de vazamento geralmente é mais rápida que a taxa de lixiviação das litologias do entorno. Devido ao sistema ser aberto, a taxa de remoção dos solutos derivada do intemperismo é mais rápida do que sua acumulação em água subterrânea. Isso tem como consequência uma *playa* que tem a química do corpo aquoso controlada pelo vazamento do sistema, e não pela entrada das águas de lixiviamento do entorno no sistema. Em um sistema fechado, onde a água subterrânea tem um tempo maior de residência e os solutos podem acumular-se na água subterrânea a uma taxa maior que os solutos derivados da precipitação, a *playa* tem a química do seu corpo aquoso controlada pela litologia do entorno. Obviamente, devem-se considerar exceções, como a mistura da salmoura com água hidrotermal; no entanto, em termos gerais, a derivação do soluto no sistema é relacionada ao seu grau de abertura ou fechamento.

Motts (1965) e Mabbutt (1977) sugeriram que embora as superfícies de *playa* possam ser variáveis, o grau em que a *playa* é alimentada por água subterrânea ou por água de superfície irá definir as características de sua hidrologia e evolução. Em particular, a razão do influxo de água de superfície e do influxo de água subterrânea é tomada como característica determinante, isto é, se a água de superfície é dominante, então a superfície da *playa* será seca, mas se a água subterrânea é dominante, a superfície da *playa* será úmida. Para acumulação de sedimentos em uma *playa* seca, a superfície deve ser inundada mais frequentemente do que o perduramento do estado de secura, do contrário, os sedimentos seriam completamente erodidos. Segundo Rosen (1994), *playas* secas são áreas de deflação que não estão em equilíbrio com as condições climáticas e hidrológicas. Se a bacia é de fato hidrologicamente fechada, a água subterrânea descarrega na superfície ou em suas proximidades e evapora. Se a bacia é hidrologicamente fechada e é dominada por águas de escoamento, o lago não será uma *playa,* mas sim um lago perene com possibilidade de *overflow*, sendo o Mono Lake, nos EUA, um possível exemplo desse caso. Entretanto, deve-se ressaltar que a presença das torres de tufa, como é o caso desse lago, implica também em grande influência do influxo de água subterrânea. Se a bacia é topograficamente fechada e a superficie é seca, sugerindo que a água subterrânea não descarrega em superfície, então o sistema de subsuperficie

apresenta alto grau de escoamento, sendo, assim, um regime aberto, sem acúmulo expressivo de sedimentos.

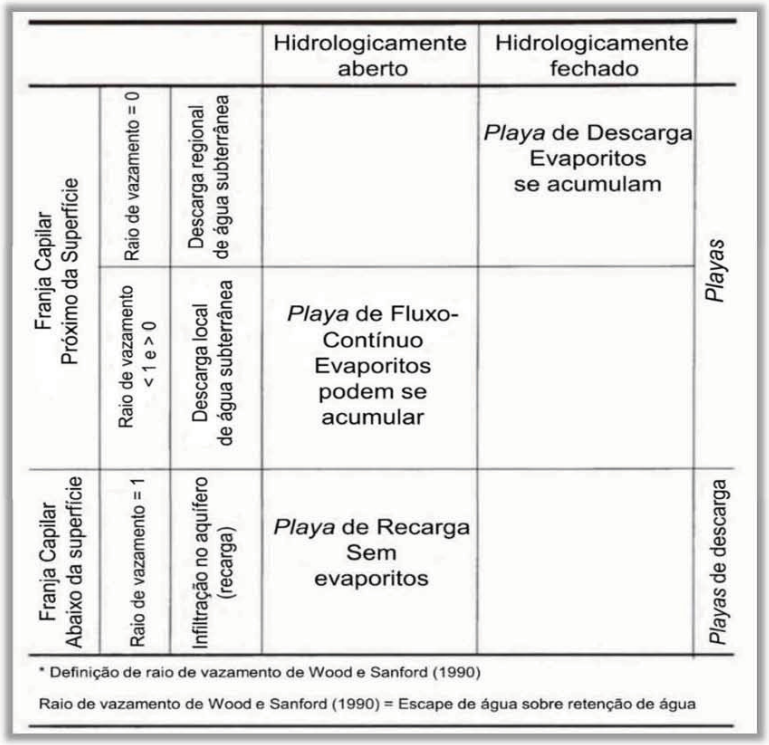
De acordo com Rosen (1994), as bacias são divididas em sistemas abertos e fechados, configurando *playas* bacias que tem descarga de água subterrânea local ou regional. Se a água infiltra para um aquífero através da depressão do centro da bacia, é chamada de *playa* de recarga. Somado ao conceito de Wood e Sanford (1990) de raio de escoamento (água de saída sobre água de influxo), *playas* de descarga têm raio igual a zero, e representam sistemas terminais de um complexo regional de água subterrânea. *Playas* de fluxo-contínuo (*through-flow playas*) têm um certo grau de escoamento (água de saída é menor que água de entrada) e em bacias de recarga a água de saída é igual à água de entrada (raio de escoamento = 1). A importância da evaporação é representada pela posição da franja capilar nos dois tipos de *playas*. *Playas* de descarga têm a franja capilar próximo à superfície, assinalando a importância do processo evaporativo, e bacias de recarga têm essa franja distante da superfície, indicando que o processo de infiltração é dominante (Tabela 3).

Estudos hidrogeoquímicos nem sempre conseguem distinguir corretamente entre fechamento hidrográfico (bacias endorreicas) e fechamento hidrológico (zero vazamento). A primeira situação é ponto comum em bacias evaporíticas, a segunda é rara. Diversos estudos hidrogeoquímicos de terrenos desérticos não marinhos de baixo relevo mostram que variados graus de vazamento de salmoura, em vez de fechamento hidrológico, caracterizam lagos endorreicos e *playas* continentais.

Sanford e Wood (1991) e Rosen (1994) argumentaram que há poucos sistemas verdadeiramente hidrologicamente ‘fechados’ em bacias evaporíticas, tanto em contextos marinhos como em não marinhos. Todos os sistemas de água subterrânea naturais em áreas de acumulação de sal têm certo grau de vazamento. Evidências geológicas de vazamento a partir de um substrato de uma bacia evaporítica incluem a formação de dolomita de refluxo; a estabilidade de longo termo de plumas de salmoura abaixo de lagos que estão acumulando espessas sequências de sais acamadados; a suíte diversa de alterações nos estágios iniciais de soterramento e reações de retorno (*backreactions*); e a formação de sais soterrados em grandes profundidades em plumas de refluxo abaixo de sistemas deposicionais salinos. Somente em áreas de captação com alto relevo, com substrato de bacia muito rebaixado devido a variado grau de subsidência (hidrologias quase que completamente fechadas), como em bacias riftes continentais, a química das

salmouras no corpo lacustre reflete as características químicas das rochas do entorno (grau baixo de vazamento).

TABELA 3 - CLASSIFICAÇÃO DE *PLAYAS* BASEADA NA HIDROLOGIA DAS BACIAS



			Hidrologicamente aberto	Hidrologicamente fechado	
Franja Capilar Próximo da Superfície	Raio de vazamento = 0	Descarga regional de água subterrânea		*Playa* de Descarga Evaporitos se acumulam	*Playas*
	Raio de vazamento < 1 e > 0	Descarga local de água subterrânea	*Playa* de Fluxo-Contínuo Evaporitos podem se acumular		
Franja Capilar Abaixo da superfície	Raio de vazamento = 1	Infiltração no aquífero (recarga)	*Playa* de Recarga Sem evaporitos		*Playas* de descarga

* Definição de raio de vazamento de Wood e Sanford (1990)

Raio de vazamento de Wood e Sanford (1990) = Escape de água sobre retenção de água

FONTE: ROSEN (1994).

4.1.7.2 Tapetes microbiais de cianobactérias em *playas lake*: condições de preservação e decomposição

Tapetes microbiais de cianobactérias estão entre os sistemas aquáticos fotossintéticos mais produtivos existentes, e podem prover quantidades substanciais de carbono orgânico, dependendo das suas condições de preservação ou decomposição dentro de uma determinada bacia (BAULD, 1981).

Um ambiente propício para a acumulação de grandes quantidades de matéria orgânica derivado de tapetes de cianobactérias são lagos salinos rasos com grande variação de salinidade em uma grande bacia árida a semi-árida. Nesse contexto, o

lago periodicamente passa por períodos de intensa evaporação, seguidos de inundações esporádicas, as quais traz sedimentos argilosos que tem o papel de capear a matéria orgânica concentrada no período anterior no substrato do lago. Essa situação favorece a situação de salinidades que oscilam entre baixas e altas necessárias para o crescimento dos tapetes de cianobactérias, uma vez que são adaptadas a essas constantes flutuações, assim como a mudanças no nível do lago devido a períodos de maior ou menor evaporação. Produção de carbono orgânico por tapetes de cianobactérias ocorre no máximo de sua produção, sob uma gama variada de salinidades, sendo que sua preservação máxima é alcançada se os períodos produtivos forem seguidos por incrementos rápidos de salinidade (além da saturação da halita e por rápido soterramento), de forma a evitar contato de fluidos intersticiais hipersalinos provenientes de algum evento de inundação. Ambientes com salinidade moderada a alta são os mais prováveis de preservarem esse tipo de sedimento através de cimentação e litificação rápida por carbonatos e evaporitos (BAULD, 1981).

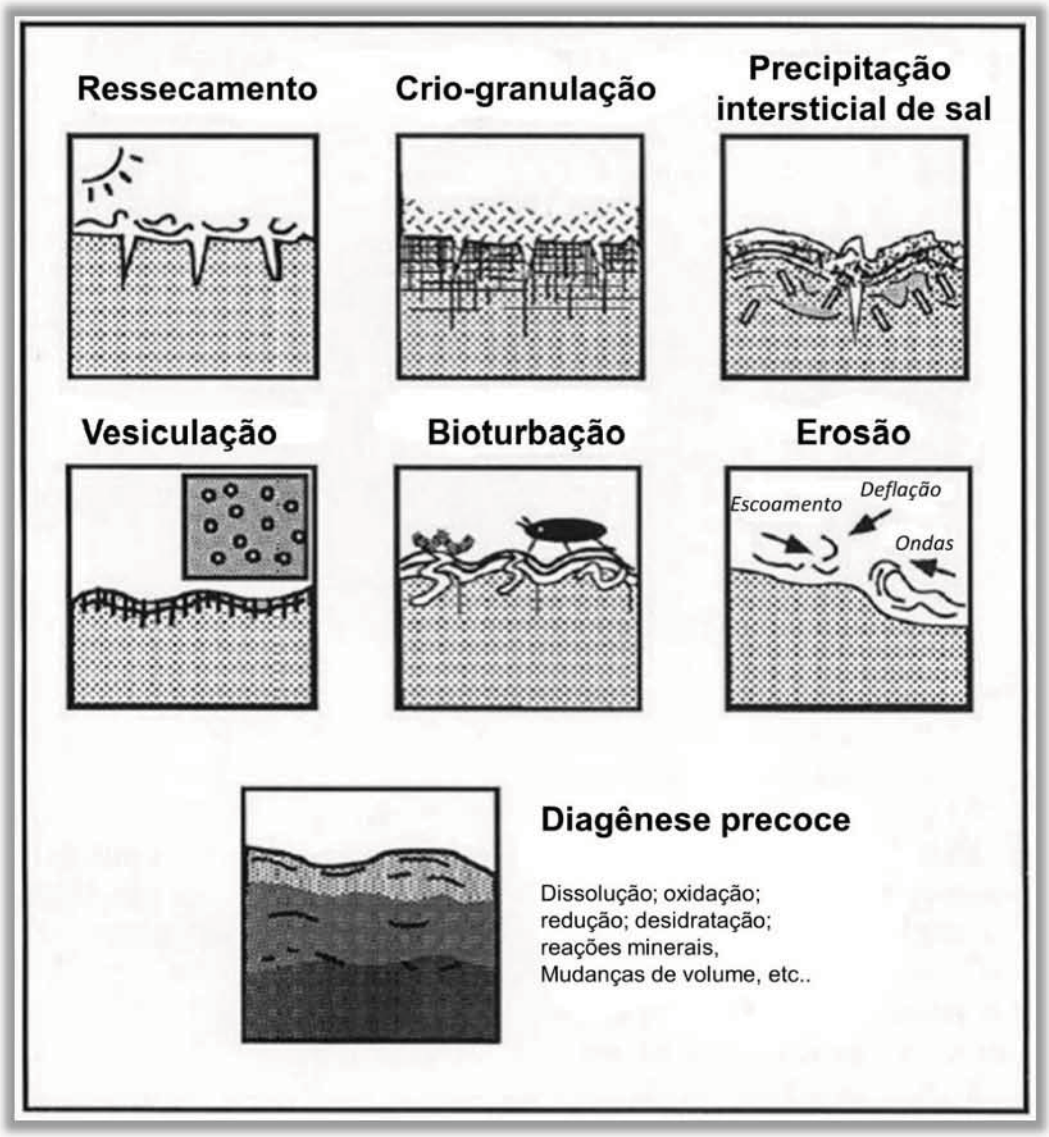
As altas concentrações de carbono orgânico dissolvido reportadas no Great Salt Lake e no Mar Morto são consistentes com grande preservação devido às altas salinidades das águas. Os tapetes de cianobactérias ocorrem em uma gama variada de ambientes modernos (lacustres, geotermais, marinho-marginais), sendo que não apresentam grande preservação, principalmente devido a períodos de grande ressecamento e subsequente deflação, bioturbação por metazoa e decomposição por bactérias heterotróficas. Condições anóxicas e/ou altas salinidades são usualmente pré-requisitos necessários para a preservação da matéria orgânica (BAULD, 1981).

Assim como no ambiente marinho, muitos processos inibem a formação de tapetes microbiais como estromatólitos em *playas-lake*, os quais ocorrem em vários subambientes, como zonas de descarga de água subterrânea, de fontes termais, próximas a canais efêmeros e *mudflats* marginais. Muitos dos processos são físicos; outros são químicos e/ou biológicos; alguns processos são efetivos em destruir os tapetes em superfície; outros destroem a laminação microbial no sedimento. Dentre eles podem-se citar: ressecamento; ciclos de inundação/ressecamento (processos de deflação são eficientes em romper os tapetes); precipitação de minerais intersticiais em subsuperfície por descarga de água subterrânea (nas microfábricas abertas dos tapetes, filamentos servem comumente de substrato para precipitação, mas, com o crescimento dos cristais intersticiais, as laminações são rompidas); atividades de organismos; diagênese orgânica junto e abaixo dos tapetes (atividades de bactérias

aeróbicas e anaeróbicas são eficientes na destruição de tapetes microbiais), entre outros processos (BAULD, 1981) (Figura 22).

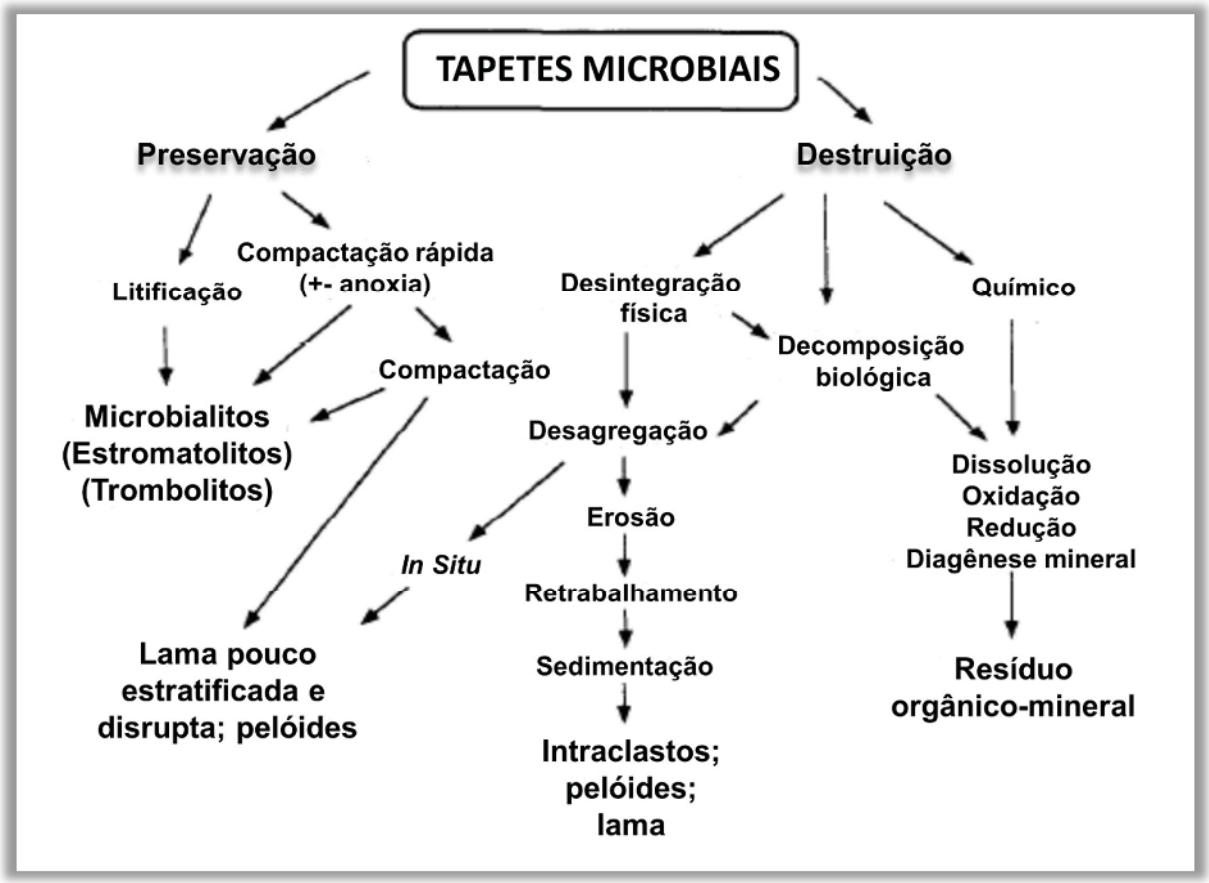
Park (1977) ressaltou que tapetes marinho-marginais, também estendidos para tapetes de *playas-lake* continentais, são preservados como estromatólitos em dois contextos principais: onde há altas taxas de sedimentação e rápido soterramento, com anoxia próxima a superfície, favorecendo a preservação de laminitos horizontais; e onde ocorre rápida litificação (Figura 23).

FIGURA 22 - PROCESSOS QUE DESTROEM TAPETES MICROBIAIS E LAMINAÇÕES EM *PLAYAS* CARBONÁTICAS



FONTE: BAULD (1981).

FIGURA 23 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO OS DESTINOS DOS TAPETES MICROBIAIS EM *PLAYAS-LAKE*



FONTE: BAULD (1981).

4.2 GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRAFICAMENTE FECHADAS

4.2.1 Evolução geoquímica de salmouras em bacias hidrograficamente fechadas

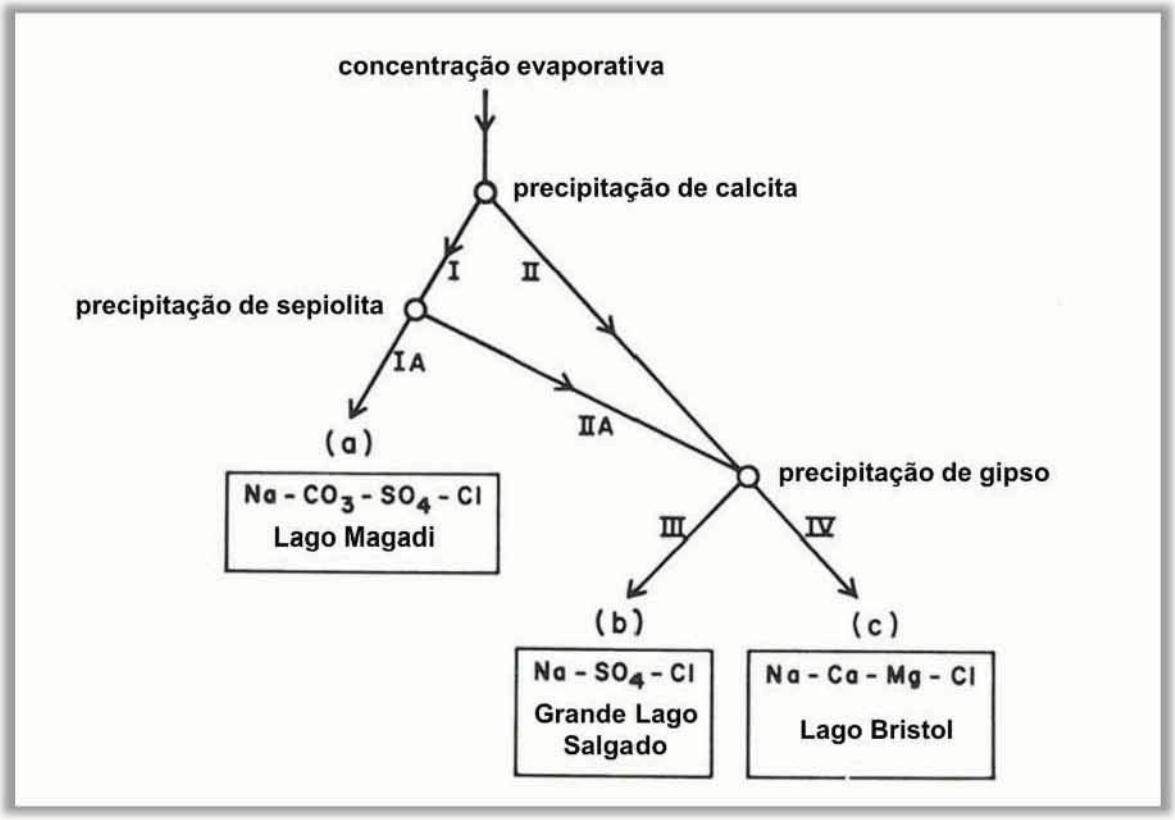
Hardie e Eugster (1970), através de simulações computacionais de concentração evaporativa de águas naturais diluídas em equilíbrio com a atmosfera, a partir do monitoramento dos cátions e ânions principais existentes, determinaram a predominância final composicional de um corpo aquoso (rio, lago, fonte termal). A conclusão mais significativa foi que a tendência composicional das águas tem seus destinos decididos nos estágios iniciais do processo pela precipitação de calcita ou co-precipitação de calcita mais sepiolita.

Águas que seguem o caminho do enriquecimento carbonático rapidamente perdem os cátions alcalinos terrosos, de forma que o próximo estágio de precipitação ocorre somente nos estágios de alta concentração requeridos para a saturação dos sais alcalinos altamente solúveis. Por outro lado, águas que seguem o caminho de

enriquecimento dos cátions alcalino terrosos rapidamente atingem o estado de saturação por gipsita. Quando isso ocorre, segundo os autores, outro estágio crítico na evolução das salmouras é atingido, sendo a partir daí definido se as águas em seu estágio final serão enriquecidas em cálcio e pobres em sulfato ou o reverso disso.

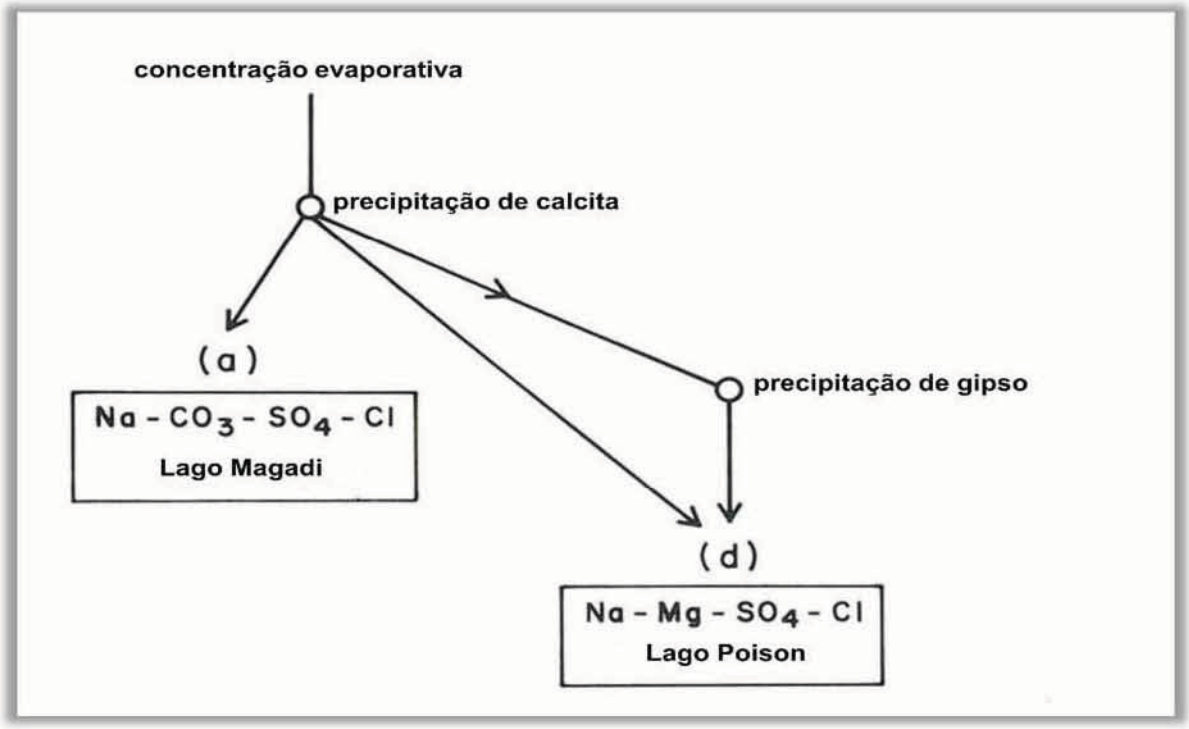
O princípio envolvido nestes casos é que tanto o Ca/ânion carbonato como o Ca/ânion sulfato são removidos da salmoura evaporativa em proporções molares equivalentes, mas o produto de atividade iônica de ambos se mantém constante. A partir da análise desses mecanismos críticos, Hardie e Eugster (1970) elaboraram um diagrama de fluxo evolutivo das águas, como mostrado na Figura 24.

FIGURA 24 – DIAGRAMA DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA DE ÁGUAS DILUÍDAS EM BACIAS FECHADAS



FONTE: HARDIE; EUGSTER (1970).

FIGURA 25 - DIAGRAMA DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA DE ÁGUAS DILUÍDAS EM BACIAS FECHADAS COM SÍLICA



FONTE: HARDIE; EUGSTER (1970).
LEGENDA: Diagrama proposto por Hardie e Eugster (1970) de concentração evaporativa de águas diluídas assumindo uma concentração inicial de sílica de 0,0001 ppm.

Se as águas que seguem o caminho 1 atingem a saturação por sepiolita, uma segunda alternativa ocorre, podendo as águas se tornarem enriquecidas em carbonatos e pobres em alcalinos terrosos (1a) ou vice-versa (2a). Se as águas seguem o caminho 2 ou 2a, os sedimentos precipitam em seu estágio final gipso, e as águas podem ficar ricas em sulfato e pobres em cálcio (III) ou vice-versa (IV). O segundo fluxograma (Figura 25) representa outra possibilidade não prevista no modelo computacional inicial devido à necessidade de tamponamento da sílica por sílica amorfa, havendo-se a necessidade de sempre decrescer o magnésio com a precipitação de sepiolita. Não obstante, em situações naturais a salmoura de certos lagos pode se tornar enriquecida em magnésio, devido à falha na nucleação de sepiolita ou na remoção da sílica, de alguma forma, nos estágios iniciais de evaporação (absorção em argilas estáveis).

Esse experimento, mesmo em seu caráter simplista e partindo da premissa que em uma bacia fechada a composição inicial das águas é derivada de reações de intemperismo com as rochas de seu entorno, demonstrou que o caráter composicional das salmouras pode ser previsto, sabendo-se de antemão certos parâmetros, como

foi demonstrado para diversas bacias fechadas ao redor do mundo (Lago Magadi, Lago Deep Springs, Great Salt Lake). No entanto, como os próprios autores ressaltaram, há diversas limitações na simulação, não consideradas durante o modelo composicional, como o papel da sílica durante a concentração evaporativa, a interação entre a salmoura e os precipitados ao longo de sua evolução, a variação da pressão atmosférica no tempo geológico, de forma que mesmo que toda bacia fechada possa ser submetida ao modelo, refinamentos adequados às condições particulares de deposição são necessários para o maior entendimento do processo.

4.2.2 Geoquímica de lagos alcalinos em regiões vulcânicas

Especificando a composição de lagos de trajetória I, lagos alcalinos são caracterizados por serem salinos ou hipersalinos, valores de pH geralmente maiores que 9, altas concentrações de íons sódio, ânions carbonato e bicarbonato e baixas concentrações de íons cálcio. São encontrados em regiões de quiescência ou áreas vulcânicas recentemente extintas, onde nem vapor de água ou gases magmáticos ácidos podem atingir as águas na superfície. Sua ocorrência depende de condições geológicas e climáticas peculiares, que permitam concentrações evaporativas da água (evaporação maior que influxo de águas e em bacias endorreicas), e fatores geoquímicos que favoreçam a evolução química em direção a um ambiente alcalino (composição de águas que chegam ao lago caracterizada por um raio entre o carbono inorgânico dissolvido total e os elementos metálicos alcalinos muito maior que 1). Essa composição inicial, devido à concentração por evaporação, após a deposição dos ions cálcio e magnésio, levará à composição acima mencionada. Lagos alcalinos também abrigam comunidades microbiais, algumas vezes caracterizadas por alta produtividade e por serem hábeis em viver em condições de alta salinidade e alto pH, mas também em presença de elementos de elevada toxicidade (As, Se, Te) (PECORAINO; D'ALESSANDRO; INGUAGGIATO, 2015).

Em um estudo pioneiro, Garrels e Mackenzie (1967) evidenciaram a relação entre lixiviamento de rochas ígneas e geração de salmouras alcalinas. Rochas ígneas de alta pureza são compostas por minerais silicáticos quase nulos em componentes aniônicos (Cl^- e SO_4^{2-}). O único ânion presente que pode balancear os cátions derivadas do lixiviamento dessas rochas é o ânion bicarbonato, o qual é, em regiões

vulcânicas ativas e inativas, derivado de CO_2 de origem endógena. Intemperismo de minerais silicáticos produz HCO^{3-} e cátions através da hidrólise de silicatos.

Os cátions produzidos em reação de hidrólise de silicatos refletem os cátions do mineral a ser lixiviado (minerais com alto teor de Na geram cátions Na^+ nessas reações). Lixiviamento de rochas graníticas e riolíticas é uma forma comum de produzir águas alcalinas, uma vez que essas rochas são compostas primariamente de feldspato potássico, quartzo e plagioclásio sódico, com pouco Ca no geral. Assim, hidrólise de rochas graníticas e riolíticas irão gerar HCO^{3-}, Na^+, e K^+, e pouco Ca^{2+}:

$CO_2 + H_2O$ + Na-plagioclásio; K-feldspato; quartzo (riolito) - argilominerais + $K^+ + Na^+ + HCO_3$

Como resultado, águas cuja química é controlada pela hidrólise de rochas graníticas/riolíticas têm $HCO^{3-} \gg Ca^{2+}$. Isso explica a presença de águas alcalinas em terrenos graníticos/riolíticos, mas estas águas também são encontradas em terrenos basálticos/andesíticos, cujas reações de lixiviamento podem ser sumarizadas como abaixo:

$CO_2 + H_2O$ + basalto (plagioclásio; olivina; piroxênio) – argilo-minerais + $Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^{2+} + HCO^{3-}$

Nestes casos, silicatos são mais reativos devido ao tamanho menor dos grãos e à presença de minerais máficos e vidro vulcânico (JONES, 1966). A rápida taxa de intemperismo dos silicatos gera uma reação de neutralização da hidroxila:

$Ca^{2+} + HCO_3 + OH^- - CaCO_3 + H_2O$

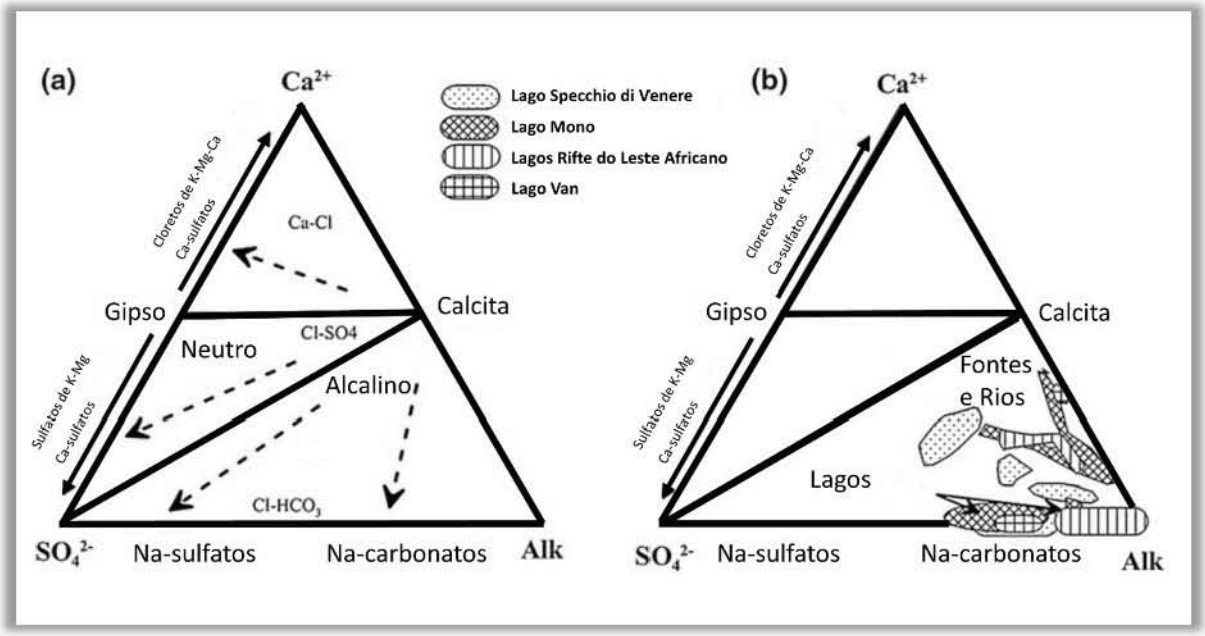
A reação efetivamente remove íons cálcio da solução e produz águas alcalinas (consumo da hidroxila OH^-) (JONES, 1966).

Embora exemplos de pH tão altos quanto 11 e 12 existam na literatura (JONES et al., 1998), estes casos são raros. Soluções de carbonato de sódio puras têm valores de pH em torno de 11,3-11,5. O contato com CO_2 atmosférico e a presença de outros sais, que é a situação real em lagos soda, resultam em valores mais baixos de pH. O sistema de sódio carbonato/bicarbonato tem sua máxima capacidade de tamponamento no *range* de pH em torno de 9,5-10,2.

Uma ferramenta útil para representar a tendência composicional da água durante processo evaporativo é o diagrama de Spencer (Figura 26): é expresso pelos íons Ca, ânions SO_4 e $HCO_3 + CO_3$ em um diagrama de fase ternário, dividido por linhas composicionais (*chemical divides*). O diagrama mostra como águas de influxo evoluem em composição devido à evaporação e precipitação mineral, de acordo com

o postulado por Hardie e Eugster (1970). Se a calcita é o primeiro mineral a se precipitar, a evolução da água sempre segue uma tendência que diverge do ponto composicional da calcita, se tornando pobre em Ca, e enriquecidas em Na, Cl e SO_4, a depender da composição inicial das águas. Águas no campo do Ca-Cl evoluem em direção ao vértice do Ca como consequência da depleção em sulfato e ânions bicarbonato, em razão da precipitação de gipso e calcita. Devido à concentração por evaporação e a alta solubilidade de ambientes alcalinos, diversos elementos traço podem atingir altas concentrações, levando a situações de alta toxicidade e/ou importantes concentrações econômicas. Por exemplo, lítio e elementos terras raras são por vezes extraídos de salmouras altamente concentradas, obtidas da evaporação de lagos alcalinos.

FIGURA 26 – DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO (SPENCER) DE ÁGUAS EVAPORATIVAS DE DIFERENTES COMPOSIÇÕES



FONTE: PECORAINO; D'ALESSANDRO; INGUAGGIATO (2015).

LEGENDA: Diagrama de fase ternário (Spencer) com as tendências composicionais (setas) de águas evaporativas de diferentes composições (a); alguns exemplos de águas de influxo (composição inicial original) e de águas de lagos (composição final) baseados em dados da literatura.

5 RESULTADOS

5.1 PARTE I – MANUSCRITO: A HYPOTHESIS FOR THE ORIGIN OF EVAPORATIVE CARBONATES IN THE PRE-SALT OF SANTOS BASIN

Felipe Farias a*, Anelize Bahniuk b*, Almério Barros França b*

a Petrobras Research Center, CENPES, Avenida Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

b Universidade Federal do Paraná, UFPR, LAMIR, Rua Francisco. H. dos Santos, 100, Curitiba, PR, Brazil.

***corresponding author. E-mail adresses: felipefarias@petrobras.com.br; anelize.bahniuk@ufpr.br; almeriofranca@gmail.com.**

ABSTRACT

Since the first discoveries of oil accumulations in the carbonate reservoirs of the Lower Cretaceous Barra Velha Formation, Lower Cretaceous of the Santos Basin, their genesis has been intensely discussed. Different models have been proposed, with some authors emphasizing their microbial origin, while others their abiotic origin, as travertines or travertine-like rocks. However, the search for a modern carbonate analogue for these unusual rocks may be putting aside other crucial factors. For this paper we made detailed petrographic observation (cathodoluminescence, SEM, QEMSCAN) added to geochemical analyses (XRD; Carbon, Oxigen and Strontium Isotopes; Clumped Isotopes; Major, minor and trace elements by LA-ICP-MS) in a fully cored carbonate section 50m long of a single well. The data obtained trongly support an alternative, evaporative model for the genesis of these deposits. Evaporitic sediment patterns in endorheic basins, defining a depositional framework of brine drawdown, are dominated by an ephemeral salt pan hydrology indicated by bedded salt crusts. The crusts accumulate as a stack of subaqueous aligned crystal beds, together with diagenetic growth of salt within saline and mud layers beneath the dry pan surface followed by deposition of laminated sediments. The same pattern is suggested here as the cause of cyclicity between shrub-like crystal growths, diagenetic spherulites in magnesium clay matrix and laminites observed in the pre-salt core we described. Hence, in an unprecedented approach for carbonate sediments, we successfully applied the petrographic criteria for recognition of salt pan evaporites to the Santos Basin pre-salt carbonates. The unusual deposition of these carbonate rocks was due to highly specific conditions in the basin environment. The key factor in our conceptual model was the presence of the Walvis Ridge volcanic barrier as a topographic dam in Aptian times. It is proposed that the reaction between seawater and the basaltic volcanic barrier at depth was the major source of calcium to the Barra Velha paleolake. The Moho, close to surface at that time, increased the geothermal gradient, generating hydrothermal $CaCl_2$ brines, facilitated by the elevated Ca ion concentration of the Cretaceous ocean. Such fluids would enter the basin due to the potentiometric gradient between ocean level and basin level. The determining factor in the saturation of paleolake in calcium bicarbonate/carbonate under high salinity conditions is the mixing of these $CaCl_2$ brines with internally drained waters inside the

rift with alkaline filliation ($NaHCO_3$), derived from chemical weathering of basaltic rocks penecontemporaneous with carbonate deposition and basement rocks exposed on the flanks of the basin. This mixing would form a highly specific hybrid brine ($2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl$), warm, saline and alkaline, with high influx of magmatic CO_2, and elevated metal contents derived from hydrothermal brines. All of these conditions are supported by our geochemical data (5 to 11‰ ^{18}O SMOW in clumped isotopes, Sr contents up to 3000ppm and ~300ppm of Fe and Mn in LA-ICP-MS). In a geotectonic context, we propose that the Aptian carbonates of the Barra Velha Formation, presenting the same pattern of facies throughout the basin, are evaporative carbonates formed at the base of a huge sequence of thick basinwide evaporites, as marine or hybrid (marine, continental and hydrothermal waters) successions that filled a large scale tectonically and hydrographically isolated subsealevel sedimentary basin to their hydrological equilibrium level. Such basins result from a combination of geotectonic cirscumstances not present at modern times, as when the spreading of a continental rift caused the rift valley to subside below sea level, a situation probable during the implantation of South Atlantic Ocean along the conjugate margins of the separating South American and African continents.

Keywords: Santos Basin; Pre-salt; evaporative carbonates; hydrothermal brines

INTRODUCTION

The discovery of the giant Lula Field in 2006, in the Santos Basin has, focused exploration on the pre-salt lacustrine carbonate play in Brazil. The genesis of the pre-salt carbonate rocks, both in Brazil and on the African margins, is a theme of intense debate in the geoscientific community. Different interpretations have been suggested, some with microbial influence on deposition (SALLER et al., 2016) as well as chemical influence on deposition (WRIGHT; BARNETT, 2015). Understanding the main controls on deposition and the link to the unique setting of the South Atlantic during the Early Cretaceous is fundamental in successful exploration, which makes non-actualistic models of carbonate sedimentation worthy of consideration.

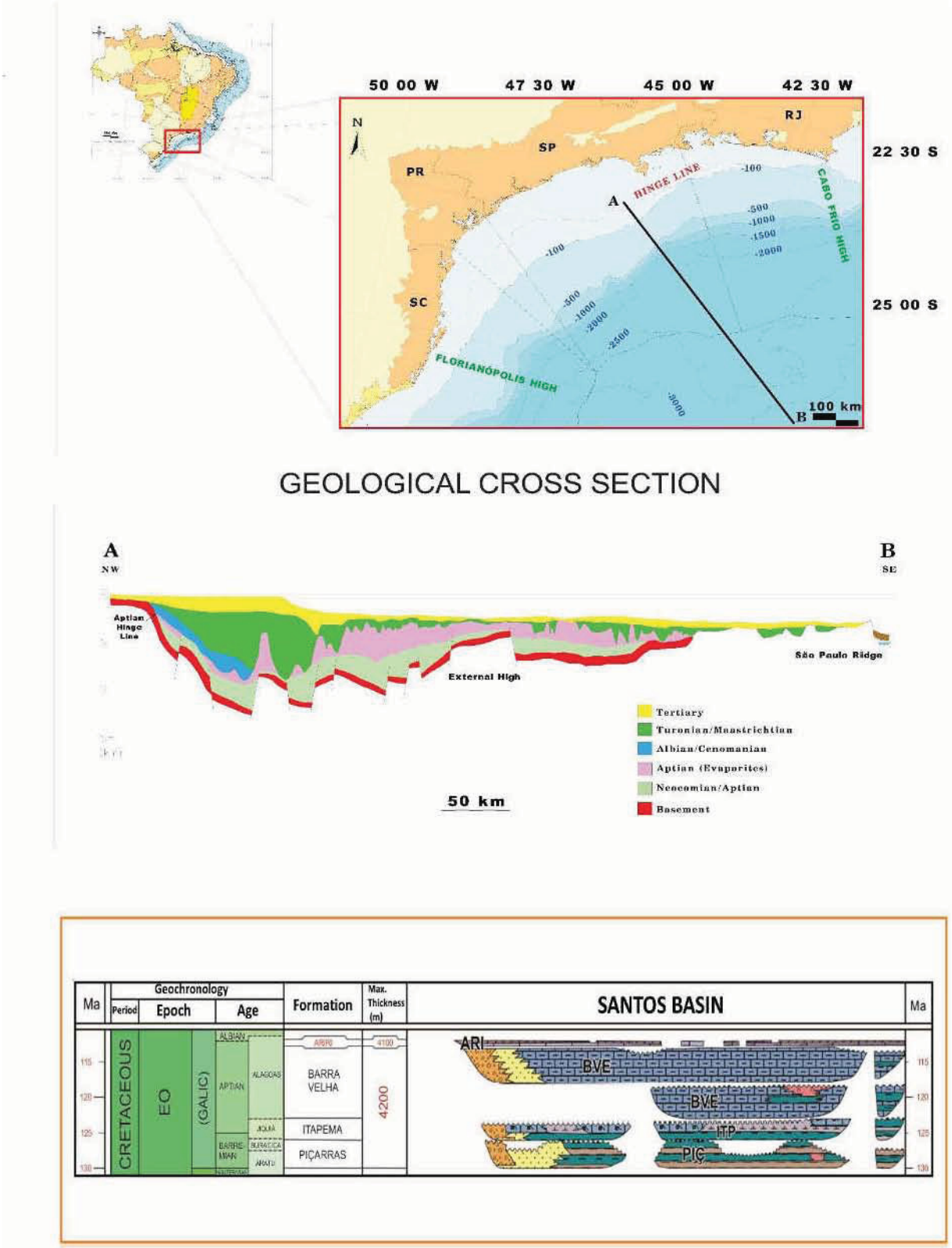
The carbonate rocks analysed in the present work were sampled from the core BS-2, from a well drilled in the deepest part of the basin. The core is about 100m thick and only the upper 40m have been used in this research. We have considered the geochemical signature of the carbonate beds using minor elements, trace elements and rare earth elements (REE), Strontium, Carbon and Oxygen isotopes. The results are interpreted in the contest of the regional setting and linked with detailed petrographic analysis. The chemistry and sedimentology of this unsual set of carbonate rocks reveals important lessons about the depositional processes in a rift context.

GEOLOGICAL SETTING

The Pre-Salt of South Atlantic Margin is a result of slow tectonic and depositional process involving continental rifting, seafloor spreading and sedimentation, associated with the split between South America and Africa during the Cretaceous break-up of Gondwana (KUZNIR; KARNER, 2007; ASLANIAN et al., 2009; MOULIN et al., 2010). The Santos Basin is located on the southeast Brazilian margin, limited on the north by the Cabo Frio High and on the south by the Florianopolis High (Figure 1). The basin covers an area about 350.000 km^2, of which some 200.000 km^2 is under water at depths to 400m, and 150.000 km^2 between 400 and 3000m. The tectonic-stratigraphic framework comprises three megassequences: *syn-rift*, *transitional* and *post-rift* (PEREIRA; MACEDO, 1990; PEREIRA; FEIJÓ, 1994; MOREIRA et al., 2007).

The *syn-rift sequence*, Neocomian-Barremian age, records coarse-grained silicilastic sediments discordantly atop older volcanic rocks of 130-120 ma. The *transitional sequence* is characterized by the deposition of siliciclastic sediments along the basin margins and carbonatic sediments in the axial portion, both followed by a thick sequence of evaporitic rocks. The *post-rift sequence* is associated with the thermal phase of rift subsidence, marked by deposition of extensive marine carbonates. The post-Albian succesion recorded rising sea levels and the deposition of siliciclastic sediments. The southern extent of the pre-salt basins in Africa and Brazil is marked by the volcanic lineament of the Walvis Ridge and Rio Grande Rise, respectively (THOMPSON et al., 2015). The Walvis - Rio Grande Rise worked as a barrier in the Aptian, isolating from seawater several rift basins to the north (HARRIS, 2000).

FIGURE 1 - LOCATION MAP OF SANTOS BASIN, IN SOUTHEAST PORTION OF BRAZIL



SOURCE: adaptated of MOREIRA et al, 2007; CARMINATTI; WOLF; GAMBOA, 2008.

MATERIAL AND METHODS

A total of 39 samples from different carbonate facies were analysed for mineralogical and chemical composition. The petrographic and microfacies analysis were performed using standard petrographic thin section with Zeiss microscope A2 Digital Imager. For cathodoluminescence microscopy we used a MK5-2 model fabricated by Cambridge Image Technology Ltd. Coupled with a Zeiss microscope Scope A1 AND Axioimager A1 (operating conditions: 15kV beam voltage and 240 mA beam current) at CENPES research center in Rio de Janeiro, Brazil. The morphological and elemental analysis of the studied samples were obtained using a JEOL JSM6490LV Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an electron back-scattering and energy-dispersive X-ray spectometry (EDS) OXFORD microanalysis system at CENPES research center. SEM-EDS investigations were performed in polished thin sections and epoxy mounts (operating conditions: 20 kV accelerating voltage). X-ray diffraction (XRD) analysis were done using a RIGAKU D/MAX – 2200/PC difratometer, utilizing k-alpha copper radiation at CENPES research center (operating conditions: 40 kV and 40 mA of filament current and fendas respectively; DS = 1 degree; Div = 10mm; SS = authomatic; RS = 0,3mm; scanning velocity = 2,33 degrees/minute). For thin section mineralogical mapping the samples were covered by a thin layer of carbon EMITECH K950X in order to make it conducive of eletricity. It was then adhered in aluminum conductor support and analyzed in the automated mineralogical mapping equipment QEMSCAN 650/FEI with two EDS/Bruker coupled detectors operating at high vacum at 15 Kv with a resolution of 10 microns. The operating principle of QEMSCAN (Quantitative evaluation of mineral by scanning electron microscopy) is the same as a scanning electron microscope coupled to EDS detectors however operates in an automated way and has a robust database that tranforms EDS chemical data in mineralogy.

For bulk C and O isotopic composition, the pulverized samples were analysed 'online' by reaction with 100% H_3PO_4 at 70^0C. In this type of analysis CO_2 is obtained by an automathized acidification system in the mass spectometer Delta V Plus Advantage coupled to a dispositive for extraction of CO2 Kiel IV. For punctual C and O isotopic composition, with *micromill* equipment, the unique difference was sampling of specific particles instead of bulk rock. $^{18}O/^{16}0$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios were determined against a work calcite standard and are expressed in the common &-notation relative

to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). The isotopic values encountered represents a deviation in part per mil of a sample in relation to a secondary pattern (NBS-19) calibrated from as international pattern (VPDB) (VPDB: $^{13}C/^{12}C$ = 0,0112372 and $^{18}O/^{16}0$ = 0,0020671; NBS-19: $^{13}C/^{12}C$ = 1,95 VPDB and $^{18}O/^{16}O$ = -2,20 VPDB).

The Sr isotopic compositions, due to the high sensibility of this analysis, were analysed directly, without pulverization, at Rio Grande do Sul Federal University (UFRGS). In this lab, non-pulverized fragment samples and pulverized samples were subject to acid attack, releasing Sr in solution. After this solubilization, the supernatant was collected, followed by chromatograph column separation and then the Sr fraction was collected for analysis in NEPTUNE MC-ICP-MS.

LA-ICP-MS meaurements of three carbonatic samples were performed in the Neptune Isotope Laboratory of Miami University, using a ThermoFisher Neptune Plus equipped with ultimate sensivity Jet Interface and variable multicollectors, including Faraday cups with 10^{12} Tera-Ohm current amplifiers and multi ion counting. The samples were placed into an airtight, closed-ablation-cell which is flushed with a constant He-flow ($1LMIN^{-1}$). The ablated material, was carried by He/Ar to the plasma of the ICP. The ICP atomized and ionized the aerosol produced by the Laser at 8000K. In ICP-MS the ion beam came through the interface into the mass analyzer to transport the ions efficiently from the plasma, which was at 760 Torr to the mass spectrometer analyzer region, which was at approximately 10^{-6} Torr. For the detection of the elements, the New Wave Excimer 193 nm Laser Ablation system was used.

Clumped Isotope measurements of nine carbonate samples were performed at California Institute of Technology (USA) with an automated acid digestion and gas purification device coupled to a dual inlet Thermo MAT253. Briefly, samples weighed into silver capsules (~ 8 mg) were reacted in a common phosphoric acid bath (~ 103%; $1.90 < \rho < 1.92$) for 20 minutes at 90°C under static vacuum (evacuated to < 0.5 Torr at the beginning of the reaction). The evolved CO_2 was passed through an ethanol/dry ice U-trap (~ -80 °C) before being collected on a liquid nitrogen temperature (-196 °C) U-trap. Following the 20 minute reaction period, the CO_2 was carried through a Porapak Q 120/80 mesh gas chromatography column held at -20° C using He as the carrier gas. Yields of gaseous CO_2 were not precisely quantified, but were qualitatively monitored relative to yields observed for pure calcite samples using the pressure gauge in the bellows volume of the dual-inlet system. The high-precision clumped-isotope measurements with purified CO_2 were performed using a modified Thermo

Finnigan 253 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) housed in the Laboratory for Stable Isotope Geochemistry at Caltech configured to collect masses 44-49 (Eiler & Schauble, 2004; Wang et al., 2004; Affek & Eiler, 2006; Ghosh et al., 2006a,b; Schauble et al., 2006; Ghosh et al., 2007; Huntington et al., 2009). The oxygen isotopic fractionation factor accompanying phosphoric acid digestion was assumed to equal 1.0093 and 1.00806 for dolomite and calcite, respectively (Rosenbaum & Sheppard, 1986; Sharma et al., 2002; respectively). The isotopic composition of the water in equilibrium with the dolomite samples was determined using the equation 1000 ln adolomite-water = 2.73 x (10^6T^{-2}) + 0.26 (Vasconcelos et al., 2005) and for calcite using 1000 ln acalcite-water = 2.78 x (10^6T^{-2}) – 2.89 (FRIEDMANN; O'NEILL, 1977). The isotopic results are reported in the conventional per mil notation with respect to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) and standard mean ocean water (VSMOW). Note however that accuracy of such corrections was checked with carbonate standards that were concurrently run to samples (notably Carrara marble and in-house standards, for which accepted values in the CDES are now available).

SEDIMENTOLOGY

Arborescent Calcitite (Intercalated with Spherulites, Non-Bedded and Arbustiform)

Arborescent calcitite (calcite) is a characteristic feature of the deposits. It has a stratified structure, tabular in general, commonly with vertical orientation from a substrate, presenting sometimes slightly convex structures, and average height of 2mm. Bedforms are characterized by alternate layers (cm) of crystalline aggregates and thin layers (mm) composed of spherulites, microcrystaline calcite, dolomite, organic matter and possible thin microbial mats with microcrystalline dolomite. The intercalation with spherulites is very significative in certain portions, both with equal layer size, having a major importance in the interpretation of the sedimentology of such deposits (Figures 2B and 2C). Individual elements have a conical or fan form in longitudinal section and a semi-circular form in transversal section. The crystalline aggregates organize themselves in a branching-divergent way, with height greater than length. The void space between the arborescent crystals is the most important pore type in the porous system. Often present are grains of rhombohedral dolomite

(20-100 mM), showing strong concentric zonation and shiny red-orange colours in cathodoluminescence (Figure 15). The dolomites have a floating aspect in thin section and reduce porosity to a variable degree. Besides floating dolomite, there are also: isopachous fringe dolomite; spathic dolomite cement, without concentric zonation; chalcedony, microcristalline and mosaic quartz; magnesium clay and an exotic mineral suite composed of dawsonite and barite. Micro and macrocrystalline quartz occur also replacing calcite crystals, with prismatic and euhedrical macro quartz commonly succeeding paragenetically rhombohedral dolomite in pore space.

Locally the arborescent calcite, instead of occurring intercalated with spherulites, occurs with a non-bedded aspect, predominating in metric portions with different orientations of the crystals. It also occurs transitional to smaller crystals, with length equal to height and abundant nucleation, considered as a variation of the arborescent calcite facies (Figures 2A and 2B).

The calcite crystals were formed dominantly as crusts precipitated on lake's substrate and cumulatic/ background sediments, acquiring an irregular stratified aspect. The sparse presence of interstitial sediments between the aggregates indicates that they precipitated from and not within background sediments. The irregular stratification observed seems to be related to crystals and aggregates of smaller crystals formed directly from a hypersaline lake at the air-water interface associated with lower crystallization rate from substrate or resulted from sediments carried from flooding stages reaching the lake. Some samples show interstitial sediments within the carbonatic aggregates consisting of syngenetic magnesium-rich clay, argillaceous peloids or more rarely ostracod bioclasts, occasionally dolomitized. Locally, some arborescent calcite occurs displacing magnesium-rich clay, instead of growing from these sediments, indicated by substantial amount of argillaceous inclusions, truncated laminations and other particles interstially or within the crystals, confirming that syngenesis and eodiagenesis seems to be penecontemporaneous.

The substrate sediments where the calcite crystals precipitated, comprise various proportions of four principal components: (1) detrital clays; (2) quartz, mica and feldspar siltic grains; (3) syngenetic laminations of magnesium-rich clay; (4) intrabasinal peloids of silt to sand size. Other types of less common substrate sediments are: carbonatic ostracod bioclasts; intraclasts of reworked calcite crusts; irregular carbonatic lamination, either wavy or crenulated, with grumose fabric, of possibly microbial origin.

In the optical microscope, under polarized light, the crystals are grouped into polycrystalline aggregates arranged as a myriad of fibrous crystals oriented parallel to the C-axis. Calcite occurs also with relicts of original texture and strong divergent extinction, characteristic of fascicular-optic calcite, representing the typical recrystallized pattern of this facies. Abundant fluid inclusion and some vacuoles are common. They show a uniform cathodoluminescence pattern, homogeneous, dark-red or slightly hetereogeneous with a color pattern varying between red-orange and red-dark without evidence of zonation, characteristic of oxic environments (Figure 15). Calcite replaced by rhomboedrical dolomite and microcrystalline quartz and partial dissolution of internal crystals are diagenetic processes commonly observed. The UV fluorescence emission is weak in calcite crystals evidencing rare organic remains. The excellent heritage of fibrous morphology of non-magnesian calcite neomorphised in diverse crystals indicates an original composition of magnesian calcite, since aragonite neomorphism produces an escalonated prismatic microfabric, with cubic terminations, features not observed in this study (MAZZULLO, 1980; ROSS, 1991). SEM detailed analysis confirms that they are constituted by dense aggregate crystals without microbial filaments. However, internally there are microlaminations with diminutive dolomite crystals associated with possible organic remains.

Magnesium Argillite with interstitial displacive/replacive spherulitic calcite

The argillaceous rocks occur, in an alternate form, ubiquitously associated with carbonates, intensely dolomitized at the base and less altered at the top (Figure 2A). They are composed of magnesium silicate clay, with autochtone fine laminations suggesting a syngenetic character, locally containing silt-sized detrital constituents of siliciclastic compostition (quartz, feldspar and biotite). The magnesium-rich clay is diagenetically altered by early diagenesis, almost syndepositionally, in the form of displacive/substitutive calcite crystals with spherulitic habit, and substitution by fine subhedral/rhombohedral dolomite crystals and microcrystalline quartz. Dawsonite, magnesite (as overgrowth in dolomite crystals and mineralized filaments) and barite are common trace minerals. Locally there is a second phase of dolomite characterized by larger crystals (60-100m) without CL zonation and more limpid. XRD and SEM analysis reveal the presence of kerolite, magnesium smectite and kerolite-smectite interstratified, all of which are planar and tri-octahedric clay minerals (Figure 15). The

high content of Mg and Si indicates highly alkaline parental water (pH > 8) and elevated salinity (MEES, 2001; TOSCA et al., 2011). The dissolution of the magnesium rich-clay laminations probably starts during deposition and extended to eodiagenesis, controlled by variations in the chemistry of lacustrine waters.

The interstitial displacive/replacive calcites are crystalline aggregates with normally spherical or sub-espherical shape with lobate or smooth contours (petal-like), generally less than 2mm. They commonly show homogeneity in terms of size distribution, but sometimes are normally or inverse graded. Besides such different habits, there are also observed cubic crystals, frequently showing growth interruption by dissolution/cementation, recrystallization and replacement. The interstitial displacive/replacive calcites occur isolated and/or amalgamated in protolith sediments of fine nature (magnesium clay, organic/clay sediments) or previously dolomitized and less commonly silicified (microcrystallize quartz, chalcedony). In the optical microscope, the spheroidal aggregates have a fibro-radial habit, with sector recrystallization, commonly forming a cross under cross-polarized light. Normally it shows cryptocrystalline texture in the nucleus composed of Si-Mg and vacuoles, which imparts brownish color under transmitted non-polarized light. Petrographic evidence indicates that these spherulites develop within a syngenetic matrix, either replacing or displacing protolith, during early diagenesis (WRIGHT; BARNETT, 2015; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; SOUZA et al., 2018). Although some spherulites occur with microcrystalline texture in their nucleus, some occur with other type of materials such as clay peloids, ostracodes or with no nucleus at all. Detailed analysis in SEM revealed that the spherulitic crystals are composed of crystalline aggregates with straight termination, with no filament-like organic structure, more clearly seen in the protolith (Figure 15). It is common to find spherulites incorporating host-matrix material during growth, mainly Mg-clay, which is subsequently, in an eodiagenetic stage, partially replaced by quartz. Dissolution/degradation evidence of organic matter, locally in the form of dissolution seams over the argillaceous laminae and/or organic matter-rich are common, with small amplitude stylolites.

Laminites

Macroscopically, they are composed of alternate light and dark bands, wavy and/or crenulated, with various degrees of dolomitization and silicification (Figure 2D).

In optical microscope the light bands are characterized by microcrystalline spherical to sub-spherical calcite/Mg-calcite (50 a 100Mm) and the dark bands by microcrystalline rhombohedrical planar dolomite or Ca-dolomite (< 50m), with Mg-rich phylossilicates and organic matter. Detailed analysis in cathodoluminescence and SEM show that they are rich in organic structures (elongated filaments partially mineralized by magnesite/dolomite). There are also micro nodules of spherulitic calcite and intense cementation by idiomorphic rombohedrical dolomite with crystal zonation, occasionally followed by fibrous overgrowth or sparry dolomite, both with dark-red pattern without zonation in CL. Trace minerals are dawsonite, magnesite, cryolite, barite and strontianite. Occasionaly, laminites show variable amounts of silt-sized grains, composed of quartz, feldspar and micas, scattered or in laminae, clearly seen in cathodoluminescence analysis. Ostracodes and phosphatic fragments occur in specific levels. Centimetric to decimetric beds of silica, intercalated with laminites, are also present, sometimes replacing carbonatic constituents. The laminites occur with fenestrae pores, predominating micro and mesopores oversized or not by dissolution and/or degradation of organic matter, sometimes generating honeycomb porous structure. Frequently show preferential dissolution features along clay/organic-rich laminae, without evidence of high-amplitude styloliths. The laminites show also pores between spherical to sub-spherical aggregates of microcrystalline calcite and intercrystalline (between dolomite and calcite crystals), constituting a more organized porous system, better oriented in horizontal direction, reinforced by dissolution and organic matter decay.

Caliche

The early diagenetic process of recrystallization, dissolution, cementation, substitution and fragmentation by evaporation and desiccation, so common in evaporitic continental settings submitted to constant fluctuations of water-table, exposing rocks to vadose conditions, generates a total alteration of host rock texture. One of the most common aspects seen in the present research, though locally, is the intense recrystallization of the protolith to microcrystalline calcite (spherulites mainly, locally arborescent calcites), resulting in intense rock pulverization. Partial dissolution of the calcitic constituents and sometimes the intense dolomitic cementation, records common process of the phreatic zone. This interpretation is supported by, the absence

of biogenic features, the presence of mosaic cement, pendant and meniscus cement, micro stalactites and mud infiltration, indicating formation through successive passages at vadose/phreatic interface (Figure 3D).

Calcarenites and calcirudites

Clastic carbonate deposits are present only locally throughout the bedded carbonate succession. They are limited to decimetric layers between calcite precipitates and in most of the cases the clasts are slightly corroded suggesting local erosion and deposition as consequences of floods in the basin margins.

The calcarenites are moderate to well sorted, with grain size varying between fine and coarse, composed predominantly of intraclasts of autochtonous calcite crusts, moderately to intensely recrystallized, peloids and locally silex and laminite fragments. The calcirudites are poorly sorted, with grain size between fine to pebble, average of sand-sized grains, with composition similar to the calcarenites (Figure 3C).

The calcarenites and calcirudites are commonly cemented by isopachous fringe calcite and crystalline mosaic calcite, medium to coarse size. Subordinately there are micro and macrocrystalline quartz crystals, medium to coarse barite mosaics, fine euhedric dolomite mosaics and saddle dolomites. The porosity types are interparticle and intraparticle. The main pore reducing factor is mechanical compaction, evidenced by concave-convex and dissolution seams between grains, with rare high-amplitude stylolites.Textural parameters like rounding and esphericity are inherently to the genetic nature of some constituents, like spherulitic/silica nodules and calcite crusts fragments, with no direct relationship to transportation. However, carbonate fragments with tabular form like laminites and volcanic fragments could be related to erosion and transportation. Absence or rarity of carbonatic mud or micritic (<4 mM material sensu Folk 1974) is typical of the calcarenites and calcirudites herein studied.

FIGURE 2 – MAGNESIUM ARGILLITE WITH DISPLACIVE CALCITE, BEDDED CARBONATE AND LAMINATE IN THE CORE STUDIED

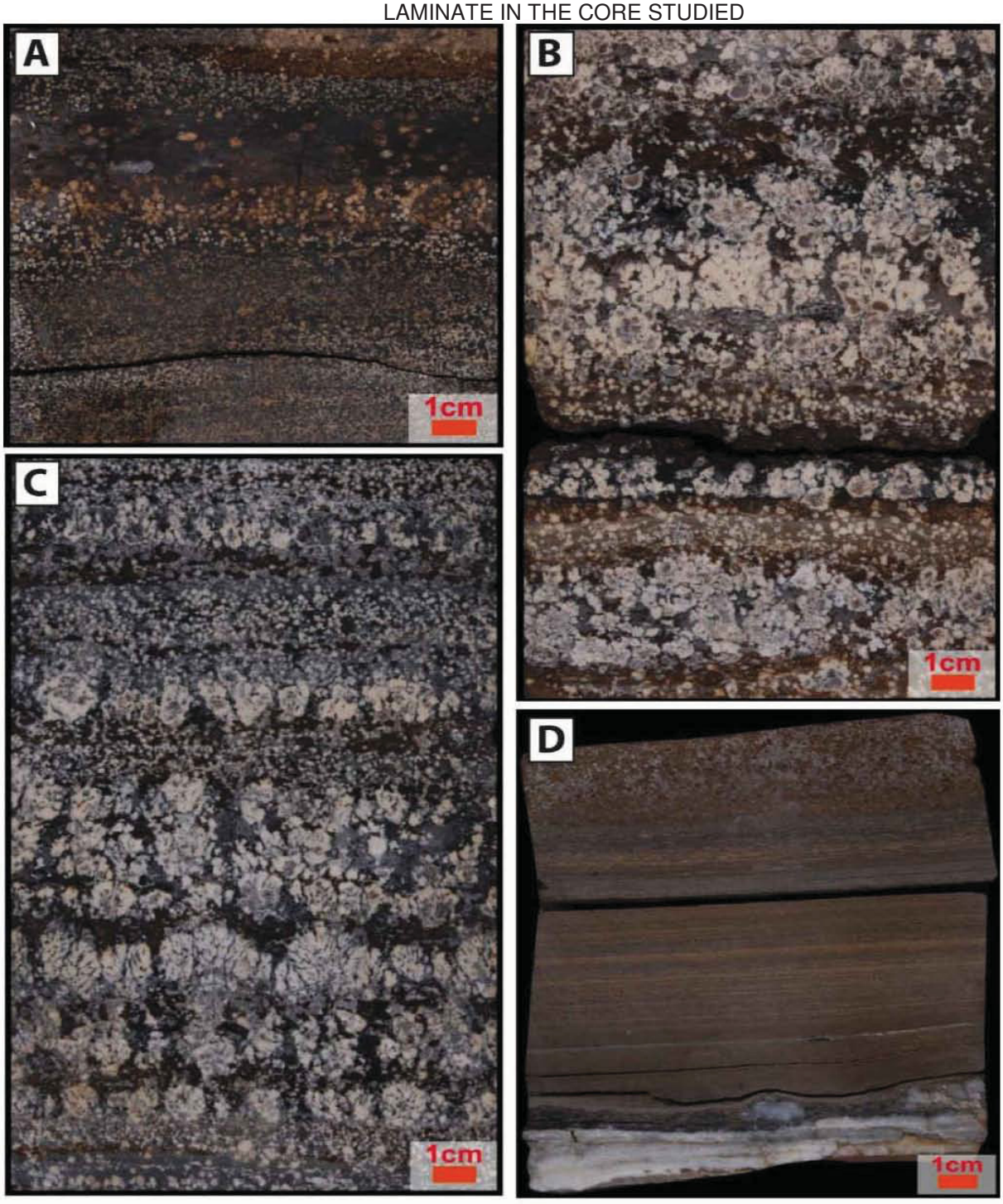


FIGURE CAPTION: Magnesium-rich argillite showing interstitial displacive spherulitic calcite (A); intercalation between arborescent calcite, with growth direction parallel to C-axis and interstitial displacive calcite in previously dolomitized sediment (B); another intercalation between arborescent calcite, with growth direction parallel to C-axis and interstitial displacive calcite in previously dolomitized sediment (C) and partially dolomitized laminite (D).

FIGURE 3 – ARBORESCENT/ARBUSTIFORM CALCITE, CALCIRUDITE AND CALICHE IN THE CORE STUDIED

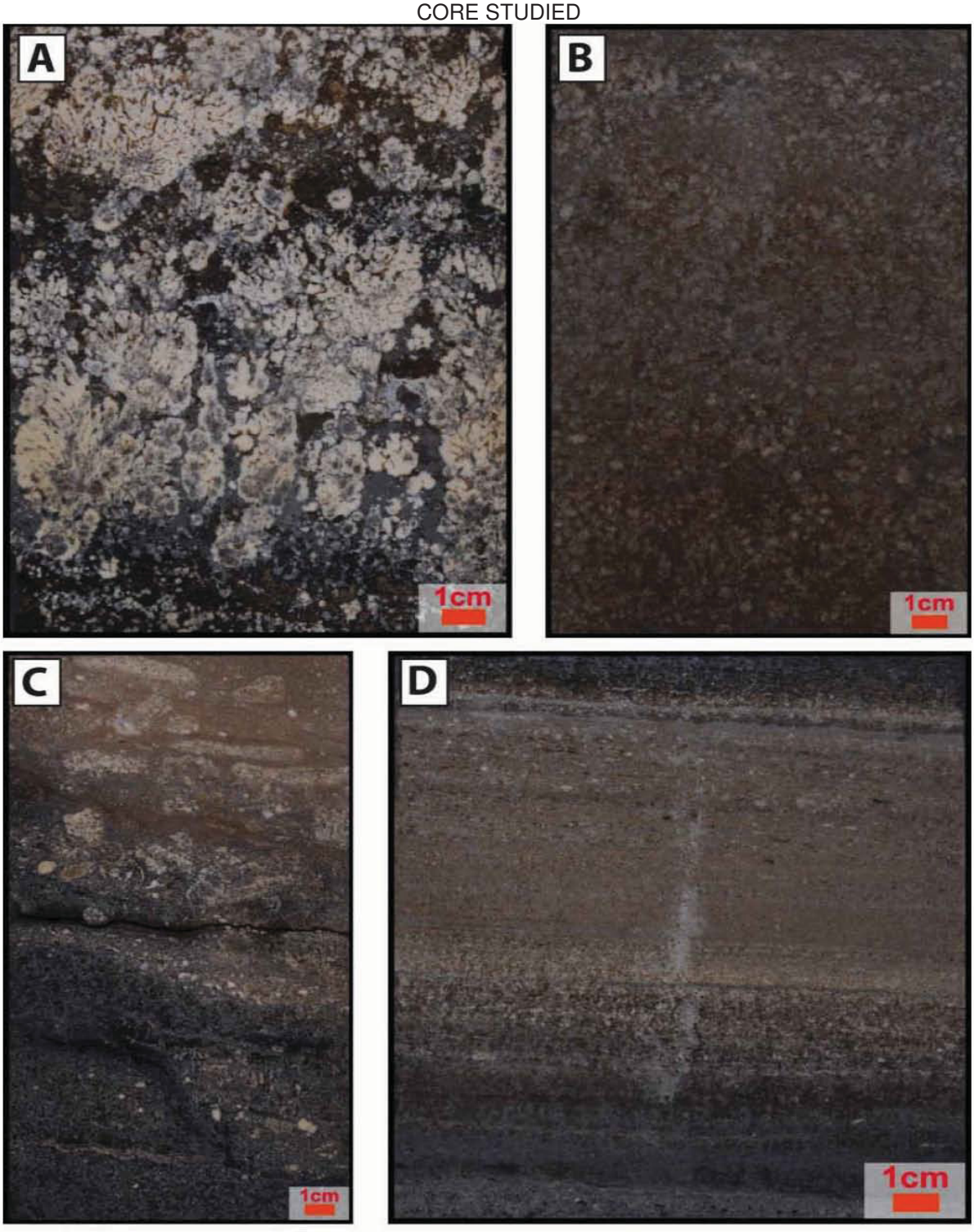


FIGURE CAPTION: Rare interval where arborescent calcite develops subaqueously with certain depth, non-submitted to constant fluctuations in water-table, acquiring a non-bedded aspect (A); Arbustiform calcite, interpreted as the deposition at higher stages of brine evaporation once due to kinetic effect, small crystals represent episodes of high supersaturation and growth rate (B); calcirudites representing the reworking of calcite crusts by flooding waters (C) and caliches formed after a local drop of saline groundwater exposing the spherulitic rocks to vadose conditions (D).

Discussion – Sedimentology

The macroscopic and microscopic description above, with the cyclic pattern between arborescent calcite, displacive calcite in magnesium clays and laminites, suggests tectonic and/or climatic control in the depositional environment. Cyclic deposits have been challenging geologists for decades. The recognition of recurrent patterns disrupted by erosion, non-deposition of a bed or the introduction of a new bed, has given rise to diverse interpretations with respect to understanding the relationship between sediments and their depositional environment, as well as a clear recognition of some physical and chemical control on sedimentation. The correct characterization of such patterns is a great advance in the reconstruction of the genesis of cyclic deposits, and also is a way to express geological observation in a quantititative mode, creating an important tool to predict its occurrence in exploratory studies.

The rarity of similar textures such as those in the Barra Velha Formation in the geological record, their considering their thickness, varying from 55m on fault blocks highs up to 500 meters in the lows, plus the exclusion of more typical carbonate lake deposits, reflect what must have been the very unusual conditions under which such carbonates formed.

Despite the wide range of techniques currently available to distinguish between biotic and abiotic features, assumptions could easily be established and distinguished using microfabric and lamina criteria (FLUGEL, 2004; RIDING, 2008).

According to Riding (2008) authigenic seafloor carbonate crusts in Precambrian stromatolites include four types: Fine-grained Crust, Sparry Crust, Hybrid Sparry Fine-grained Crust and Sparry Crust plus coarse grains. Focusing on the end-members, Fine-grained (micritic, clotted, peloidal, filamentous) microfabrics and irregular uneven layering with relatively poor inheritance, appearing dark in thin section, are typical of microbial stromatolites (MONTY, 1976). In contrast to fine-grained fabrics, Sparry crust includes, among others characteristics, botryoidal fans and other crystal pseudomorphs, and are all characterized by coarse sparry, commonly radial fibrous fabric formed at the sediment-water interface, conical and fan-shaped with a convex upper surface and appear light-coloured in thin section (SUMNER; GROTZINGER, 2000; 2004). Present-day analogues of Sparry Crust fabrics occur in some speleothems, hot springs, and splash-zone marine crusts, and in Fine-grained Crust in lithified microbial mats.

The classification proposed by Riding (2008) is a good start to establish some petrographic criteria in Pre-Salt deposits, since evaluation of biotic and abiotic features in Precambrian stromatolites is also a debated issue. The petrography of the bedded carbonates in this study does not support any microbial processes in the formation of dominant textures, classified, at first, as Sparry Crusts. On the other hand, it would be inappropriate to completely exclude any microbial influence since recent works emphasized the possible influence of EPS in microbial mats on concentrating magnesium and silica to form Mg-silicates (ARP et al., 2003; BONTOGNALI et al., 2010).

The similarity to travertine textures is striking but features associated with travertines, such as cascade features, pisoids, flow carbonates, vents and gas bubble spheres, are not seen; neither are features suggesting the former presence of macrophytes. The similarities to some abiotic travertine textures might reflect similar processes, such as rapid precipitation from highly saturated solutions, but not necessarily similar depositional settings. Besides, the bedded carbonates of Barra Velha Formation are found as tabular/mound units over areas that are orders of magnitude larger than most modern or ancient travertine deposits, which form as irregularly shaped, discontinuous units over smaller areas (less than a few Km^2).

In closed basins, mainly in the central portion of the water body, regardless of their dimension, it is common to see the deposition of evaporitic crusts in cyclic patterns, as identified by Lowenstein & Hardie (1985) in several modern salt pans. Such cyclic patterns, controlled by climatic factors influencing the position of the water table with respect to the depositional surface, leave a distintictive imprint on the petrographic record, once established for halite and then identified in other evaporitic crusts. Starting from this premise, it is proposed in this work to identify such carbonatic cycles as a salt pan evaporitic cycle applying the criteria of the referred authors to confirm this hypothesis.

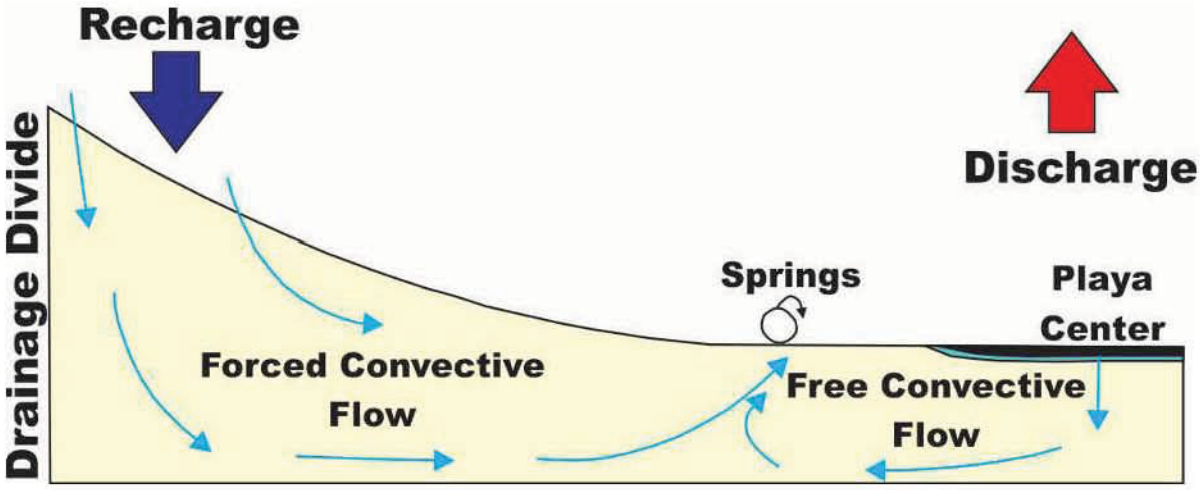
Formation of evaporites in continental playas – The importance of groundwater flow path

The precipitation of evaporite minerals should be discussed within the context of groundwater hydrology in continental settings, because hydrology controls the mechanical and chemical deposition within the basin (ROSEN, 1994). Water from

pluvial precipitation falling on the mountain front enters groundwater through fractured rocks, talus slopes and alluvial fans. Because rift valleys are tectonic troughs, they often lack a subsurface outlet and let waters return to surface as springs and drains into the playa, from where it returns to the atmosphere by evapotranspiration. This flow path defines one type of groundwater circulation named forced convective flow.

A second type of circulation also occurs and is unique to closed basins. Evaporation concentrates the lake solution, and the denser fluid may flow into the underlying, fresher groundwater. In this case, as long as brine is supplied, a closed, cellular flow may result. Over time, a brine plume reaches the bottom of the basinfill, mix with the freshwater in the forced convective path, flows upward after being diluted and returns to the playa surface. This process has been named free convective flow, completing the hydrologic cycle of a closed basin (Figure 4). Using a numerical model, Duffy and Al-Hassan (1988) and Fan et al., (1997) demonstrated that free convection is a realistic groundwater flux model in sediments under saline lakes in a closed basin.

FIGURE 4 - THE CONCEPTUAL MODEL OF GROUNDWATER CIRCULATION IN A CLOSED DESERT BASIN BY DUFFY AND AL-HASSAN (1988)

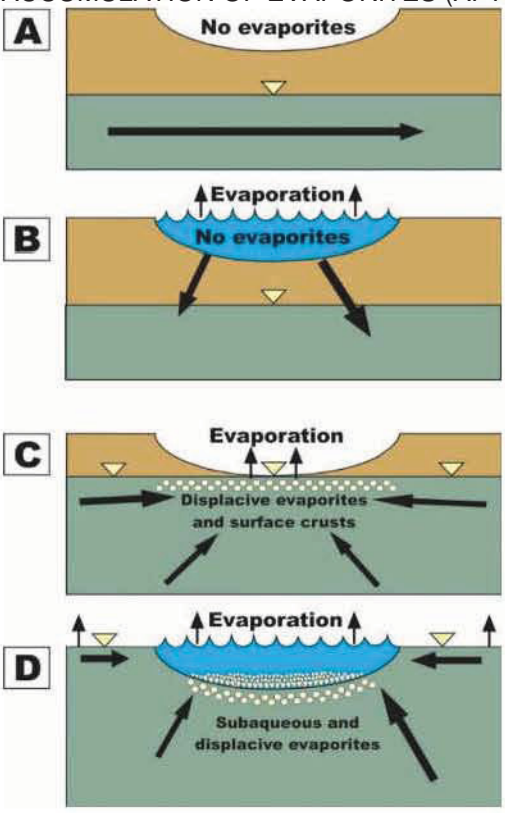


According to Rosen (1994) for a significant accumulation of subaqueous evaporites to occur in a closed basin it is necessary for there to be a significant proportion of groundwater entering the lake, otherwise if groundwater is not important, a completely run-off fed lake will not last long and will evaporate before significant evaporite minerals could accumulate. Only repeated run-off events over a period of time would keep the basin full enough to produce a significant accumulation of evaporites. But if there are repeated run-off events discharging into the basin, then the groundwater table must rise and eventually produce a permanent lake. For the lake to

achieve a balance of greater evaporation than recharge, such that the water body is permanent, the lake level must be groundwater controlled.

According to figure 5, whenever the water table is far below the ground surface only flow-through conditions can occur and no evaporites will accumulate (A); when water is transported or precipitated in this type of situation, the depression act as as a recharge zone and leaks water to the subsurface (B); when the water table intersects the ground surface in a hydrologically closed basin (playa situation), displacive evaporite may form, with no significant accumulations of subaqueous evaporites (C). Only when the groundwater table is above the surface of the deepest part of a closed basin playa, with constant groundwater input, can subaqueous evaporites accumulate in a hydrologically closed basin (D).

FIGURE 5 - MODEL DEMONSTRATING THE RELATIONSHIP BETWEEN GROUNDWATER FLOW AND ACCUMULATION OF EVAPORITES (AFTER ROSEN 1994)



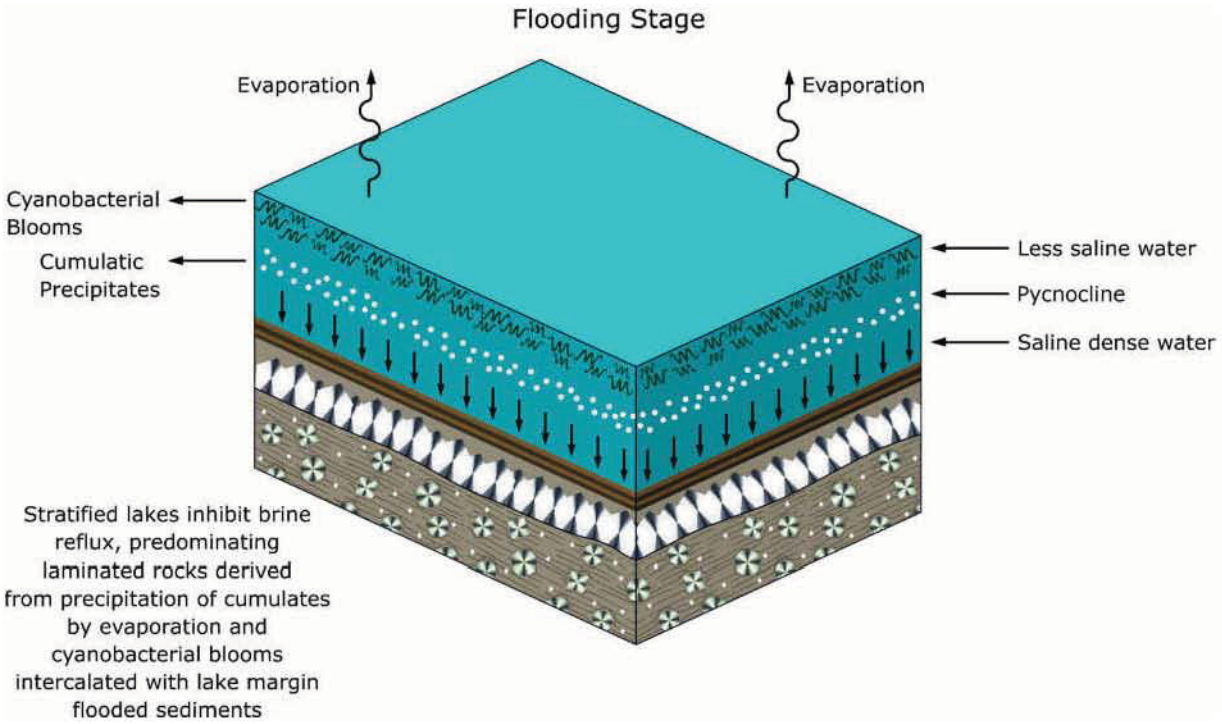
Deposition and syndiagenesis of salt pan calcite

The evaporite sedimentation in shallow lakes is commonly discussed in terms of the saline pan cycle (LOWENSTEIN; HARDIE, 1985). This cycle involves the development of horizontal truncation surfaces and dissolution cavities during the lake's

flooding by diluted waters, sedimentation through settling of surface-nucleated crystals and bottom growth during evaporative concentration, followed by crystal growth in voids and diagenetic growth within saline pan and mud layers beneath the dry pan surface during desiccation of the lake. The saline pan cycle model was created specifically to explain halite sedimentation but some of the textural features related to each stage have also been recognized for monomimeralic deposits of other compositions such gypsum and trona (SMOOT; LOWENSTEIN, 1991). The deposits studied in this paper document aspects of mineral formation and dissolution in salt lakes that have not been considered previously. We propose that calcium carbonate sedimentation, due to highly specific conditions in the depositional environment, mimicked evaporite sedimentation and precipitated as calcium carbonate evaporites *sensu stricto* (Figure 9).

During flood stage, dilute floodwaters form ponds in the saline pan and dissolve the underlying calcite crusts (Figure 10A; 10B; 10C; 10D). The textural features produced during the flood stage, identified in the study of thin sections, include: 1) a horizontal truncation surface where floodwaters dissolve the surface calcite crusts forming fine levels of reworked calcite crusts, clay-silt particles and organic micro-laminations, possibly related to microbial mats; 2) cavities formed by dissolution where undersaturated waters percolate through arborescent calcites; 3) mud partings formed by the settling of muds from suspension. Muds may be washed away by floods or could locally be derived by reworking of mud from dissolved calcite layers. Muds drape the truncation surface and settle into dissolution cavities where they may form a layer of internal sediment. Spherulite crystals have also been described in this stage, possibly representating punctuated evaporative concentration events. When a flood stage is prolonged, it records an interval of laminite deposition, consisting of the intercalation of organic detritus and cumulate crystals precipitated at the air-water/chemocline interface, background sedimentation on the lake floor, and possibly suspended sediments washed in from the surrounding margins during occasional storm floods (Figure 6; 10E; 10F).

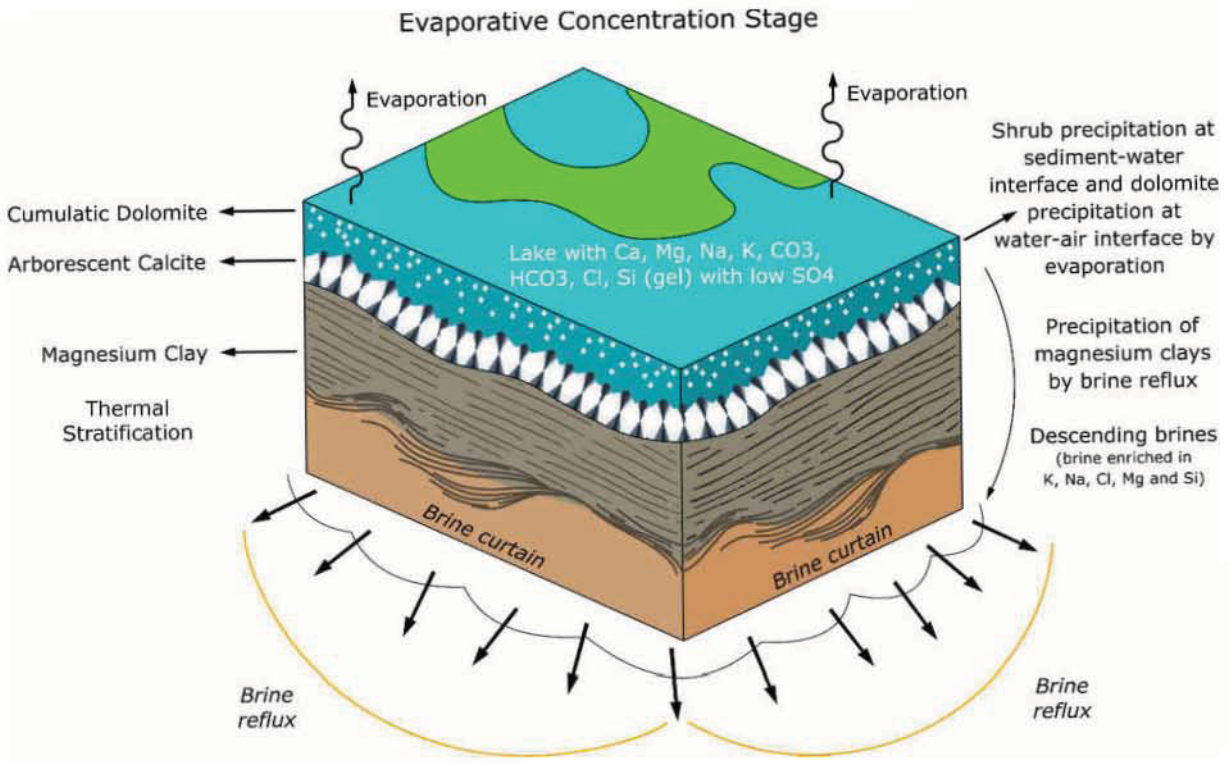
FIGURE 6 - SCHEME FOR THE DEPOSITION OF LAMINITES DURING SALT PAN FLOOD STAGE



The combination of dissolution of calcite and evaporative concentration causes the ephemeral lake to reach saturation with respect to calcite (evaporative concentration stage, Figure 7). Calcite crystallizes at the brine-air interface as milimeter to centimeter-size crystals and if the concentration of magnesium is high enough, rhombohedral dolomite crystals settles to the bottom of the brine pool (Figure 11C; 11D). These crystals may form a loose pile of cumulate crystals on the floor of the saline lake. Calcite could also crystallize as a bottom precipitate at the sediment-water interface by competitive growth, producing vertically-oriented arborescent calcite crystals (Figure 11A; 11B). These crystals show a fibrous/radial texture (resembling fascicular optic calcite), pseudopleochroic layers with banded appearance and concentration of abundant fluid inclusions, reflecting rapid crystal growth in highly saturated alkaline solutions under evaporation. There is a noticeable predominance of precipitation at the bottom of the lake, compared with the rare presence of calcite rafts and a loose pile of cumulate crystals. However, we interpret the presence of floating dolomite crystals interstitially at arborescent calcite and peloids encountered inside this crystals as having precipitated at the brine-air interface. Corroborating this interpretation the carbon and oxygen isotopic signal of *floating dolomites* is the same as the arborescent calcite crystals (see geochemistry item), both precipitated in hot

hypersaline brines saturated with respect to $CaCO_3$ through evaporation. As discussed by Lowenstein and Hardie (1985), the relative proportions of surface nucleated and bottom grown crystals probably depends on the rate of evaporation of the saline lake: at higher evaporation rates surface nucleated crystals form continuously and precipitation of bottom growth crystals is inhibited; at lower rates both interfaces are supressed allowing time for bottom growth crystals to occur (ARTHURTON, 1973). Then, the lower precipitation rate is a reasonable explanation for the lack of abundant surface nucleated crystals preserved. A transitional aspect in this facies is the arbustiform calcite: as lake evaporation proceeds, reaching higher stages of calcite saturation, the brine kinetic effects favour precipitation of smaller crystals due to higher nuleation and growth rates. When ponded brines are not subject to constant water-table fluctuations, with water body acquiring stable depth, non-bedded calcite (without macroscopic bedding) appears, usually forming beds up to two meters thick.

FIGURE 7 - SCHEME FOR THE DEPOSITION OF ARBORESCENT CALCITE, CUMULATIC DOLOMITE AND MAGNESIUM CLAYS DURING SALT PAN EVAPORATIVE CONCENTRATION STAGE



The continued evaporation of the saline lake causes brine level to drop below the saline pan surface. The brine is then a perennial groundwater (desiccation stage, Figure 8). Calcite continues to precipitate from the groundwater brine as clear, prismatic void-

filling cements and displacive crystals, predominantly with spherulitic habit, within previously dolomitized sediments and magnesium rich clays, precipitated as authigenic phases in organic unconsolidated mudflats (Figure 12A; 12B). In this stage, it is important to discriminate the paragenetic sequence, considering the role of silica in evaporative brines. In the waning flooding stage, vertically-oriented calcite crystals precipitate at the bottom of the lake; simultaneously, the hypersaline groundwater brine becomes enriched in residual cations such as K, Mg and Si (interstitial brines). With the advance of evaporative concentration, the precipitation of magnesium rich clays as autighenic phases begins. As has been emphasized by Hardie and Eugster (1970), in closed-basin alkaline brines with significant concentrations of silica, the next chemical divide after calcite is Mg-clay (see more detail in geochemical model). Continuing in the desiccation stage, a renewed phase of hypersaline waters saturated in $CaCO_3$ trapped in the argillaceous/organic mudflat sediments starts to precipitate diagenetic displacive/replacive spherulite crystals. The spherulitic habit is opposite to the arborescent calcites because the growing space is only horizontal, favoring a diffusing aspect of the crystal. The displacive/replacive crystals of calcite are cloudy, commonly incorporating millimetric inclusions of the host sediment and quartz inclusions, probably replacement of argillaceous sediments. The nucleus of some calcite crystals are silica-rich/peloidal-rich and are surrounded by clear calcite rims or syntaxial calcite overgrowth. These crystals might have been formed entirely by in situ displacive/replacive growth in the matrix or, as remnants of calcite crusts overgrown by displacive calcite. Besides spherulitic and spherulitic-derived habits, we also observed cubic crystals with radiaxial texture, interpreted as halite pseudomorphs. The presence of cubic crystals is frequently inhibited by dissolution/cementation, recrystallization and replacement indicating that this process could be much more widespread than once thought. Syntaxial/non-syntaxial rehealing of partially dissolved arborescent calcite is also common. Within the evaporative framework of sabhkas, Wood et al. (2005) argue that brine warming drives calcium sulphate precipitation in the capillary zone of Abu Dhabi sabhka due to their retrograde solubility. It is the result of increasing temperature of solute-rich deeply circulated groundwaters as it moves through the capillary zone toward the surface during summer months. Such mechanism is also proposed in this work for the precipitation of magnesium clays and displacive/replacive spherulitic calcites in the Barra Velha Formation, since both have retrograde solubility.

Backreactions occur both at the sediment-brine interface and within shallow subsurface brine plumes that displace and mix with less dense underlying pore brines. Some examples include the formation of authigenic magnesium clay, dolomitization, both explained above, halite pseudomorphs after calcite and magnesite overgrowth over dolomite (Figures 13 and 14; Figures 12E and 12F; see detailed discussion in the *depositional environment* item).

The calcite crystals are modified by repeated saline pan cycles. Individual calcite crusts will be subjected to dissolution during each flood stage and to cementation during each desiccation stage. Thus, calcite pan crusts do not retain pristine crystal growth textures. Common patterns are: dissolution cavities that are partially to completely filled by clear prismatic calcite cements (Figure 12C; 12D), crystal rehealing due to dissolution-precipitation process (Figure 11E; 11F) and layers of internal sediments. It is the abundance of syndepositional dissolution textures and fabrics that caracterizes this specific depositional environment, as ilustrated in figures 9 and 16.

FIGURE 8 - SCHEME FOR THE DEPOSITION OF INTERSTITIAL SPHERULITIC CALCITE DURING SALT PAN DESICCATION STAGE

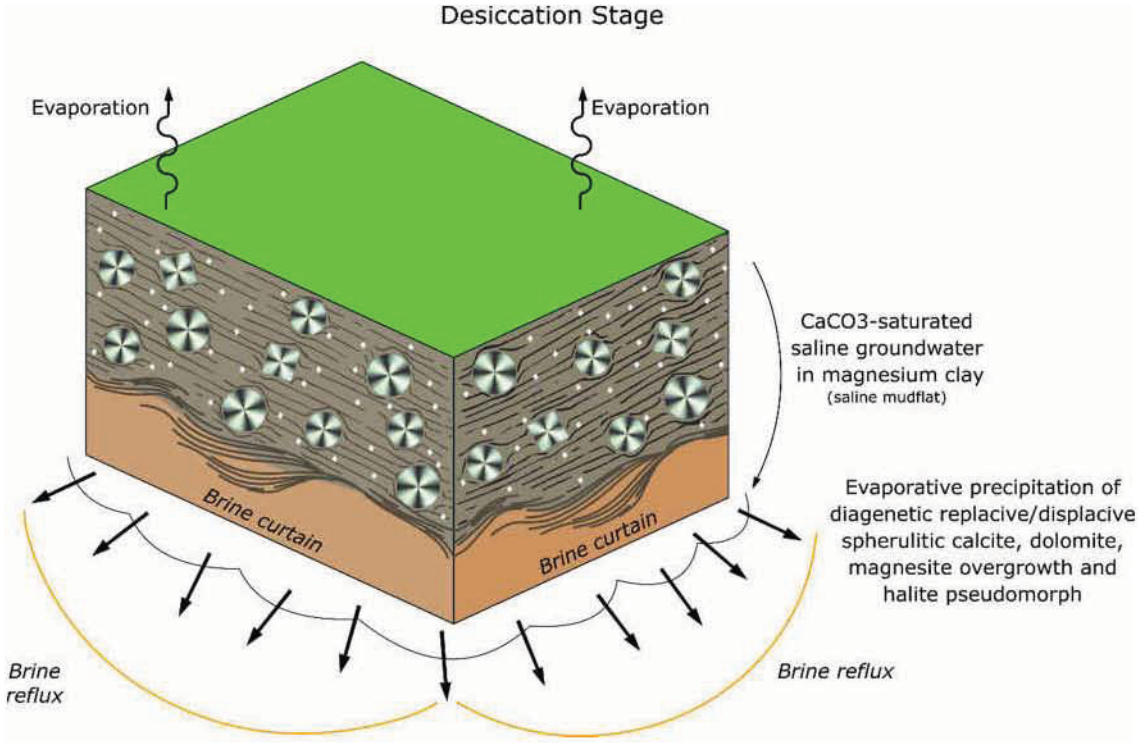
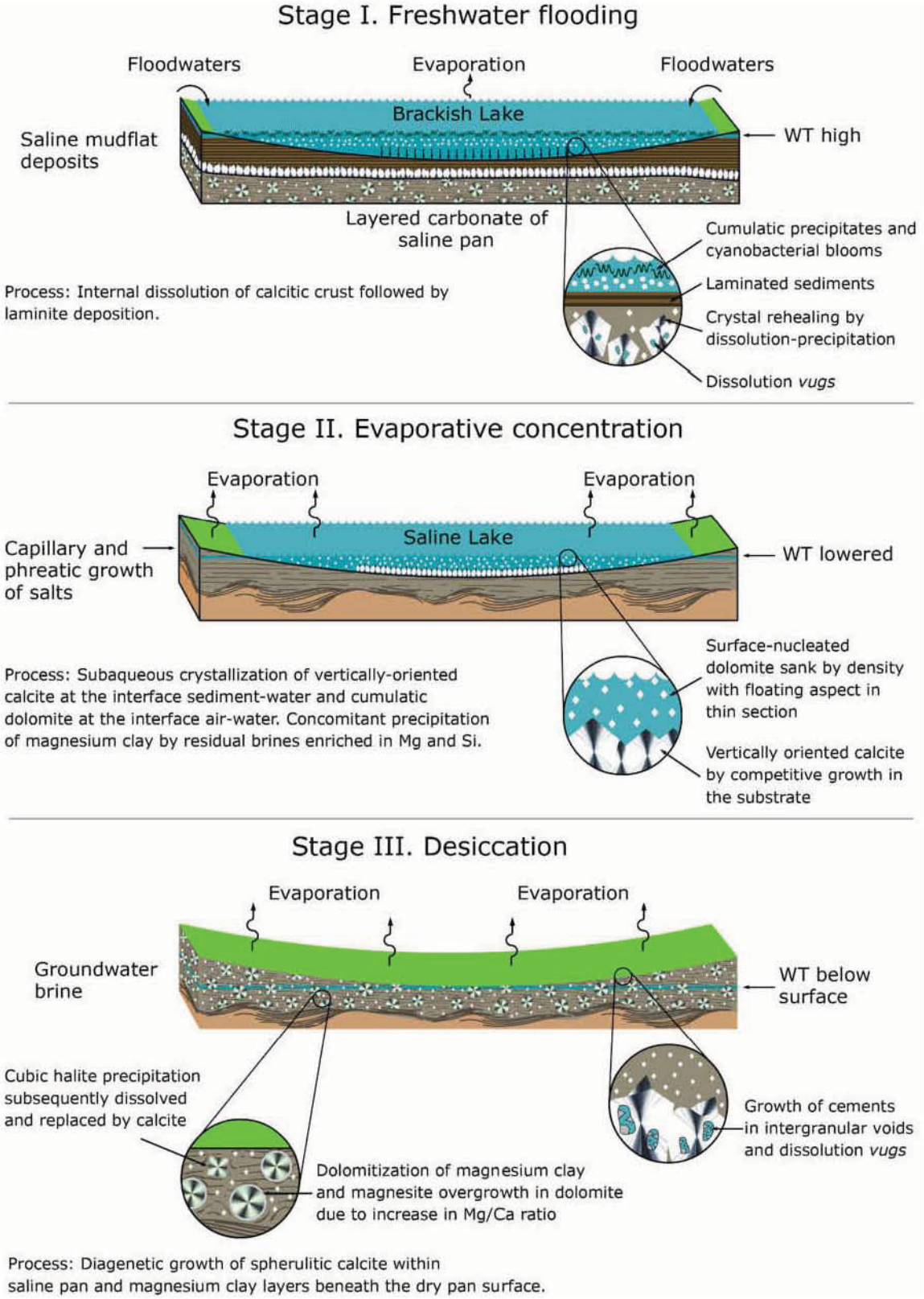


FIGURE 9 - STAGES OF SALT PAN CYCLE FOR THE DEPOSITION OF BEDDED CARBONATES OF BARRA VELHA FORMATION (BASED ON LOWENSTEIN; HARDIE, 1985)



Displacive versus replacive growth of diagenetic evaporitic crystals

It is common, in the evaporite literature, to see discussions about displacive versus replacive growth of crystals. Displacive crystal growth is a term used to describe the situation where a growing crystal pushes aside the surrounding matrix. This has been interpreted (CURTIS et al., 1963; KENDALL; WARREN, 1988) as the main precipitation mechanism in anhydrite nodules of Arabian Gulf sabhkas. Replacement is defined as the process where a new mineral of partly or wholly differing chemical composition may grow in the body of an old mineral or aggregate. However, when a crystal grows replacively, there are often small remnants of the original material left behind within the new crystal, making both processes hard to separate. Kastner (1970) modelled this situation for gypsum crystals, where it was found that gypsum growing rapidly in a matrix will poikilotopically incorporate some of the matrix and, when the same crystal grows a little slower it does not incorporate any matrix but pushes the matrix aside; another factor to be considered is the permeability of the matrix: A gypsum crystal growing in a sand often envelops the sand grains as it grows by passive precipitation in the pore space, creating a poikilotopic texture; when gypsum crystals of the same size grow in a clay matrix , they typically grow by displacing matrix with only an occasional rapid burst of poikilotopic growth (WARREN, 1991). This is an interesting analogy for the diagenetic spherulite calcite found in the studied sequence: these crystals occur either displacing argillaceous/dolomitized matrix, or replacing it; it also contain diverse peloidal and argillaceous inclusions, sometimes replaced by quartz or even using ostracods as nuclei for passive growth.

Thus, the predominance of replacive/displacive growth of calcite in magnesium clay could be related to growth rate and permeability of the clay, the same argument is valid for more organic-rich intervals. Besides spherulitic calcite, there occurs also arborescent calcite with vertical orientation and with clayey truncations, acquiring a displacive character as well. This could be interpreted according to the work of Rosen & Warren (1990) who pointed out for certain portions of the Brystol Dry Lake (Death Valley, USA) that sedimentological, stratigraphical and geochemical data of vertically aligned gypsum fabrics indicate precipitation within the sediment as an early displacive diagenetic mineral. Such gypsum fabrics are related to a relatively strong vertical capillary component to the groundwater evaporation along the horizontal flow path coupled with faster crystal growth along the minimum (upward) stress direction.

FIGURE 10 - STAGE I - FRESHWATER FLOODING

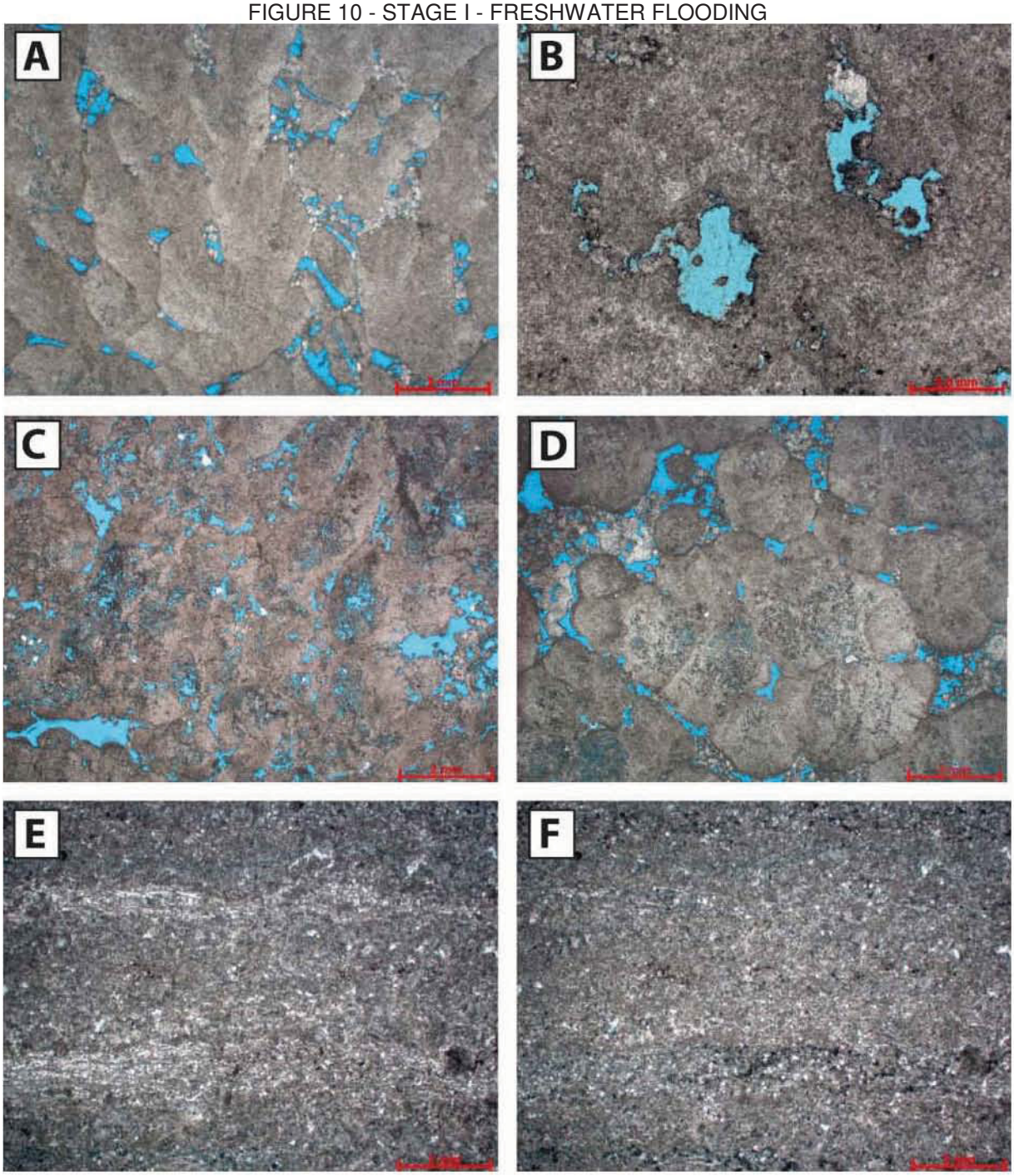


FIGURE CAPTION: Internal dissolution of vertically-aligned calcite through undersatured waters with respect to brine lake (A, B, C and D) and evaporitic laminite deposition represented by intercalation of microcrystalline calcite and magnesium clay partially replaced by dolomite crystals (E and F).

FIGURE 11 - STAGE II – EVAPORATIVE CONCENTRATION

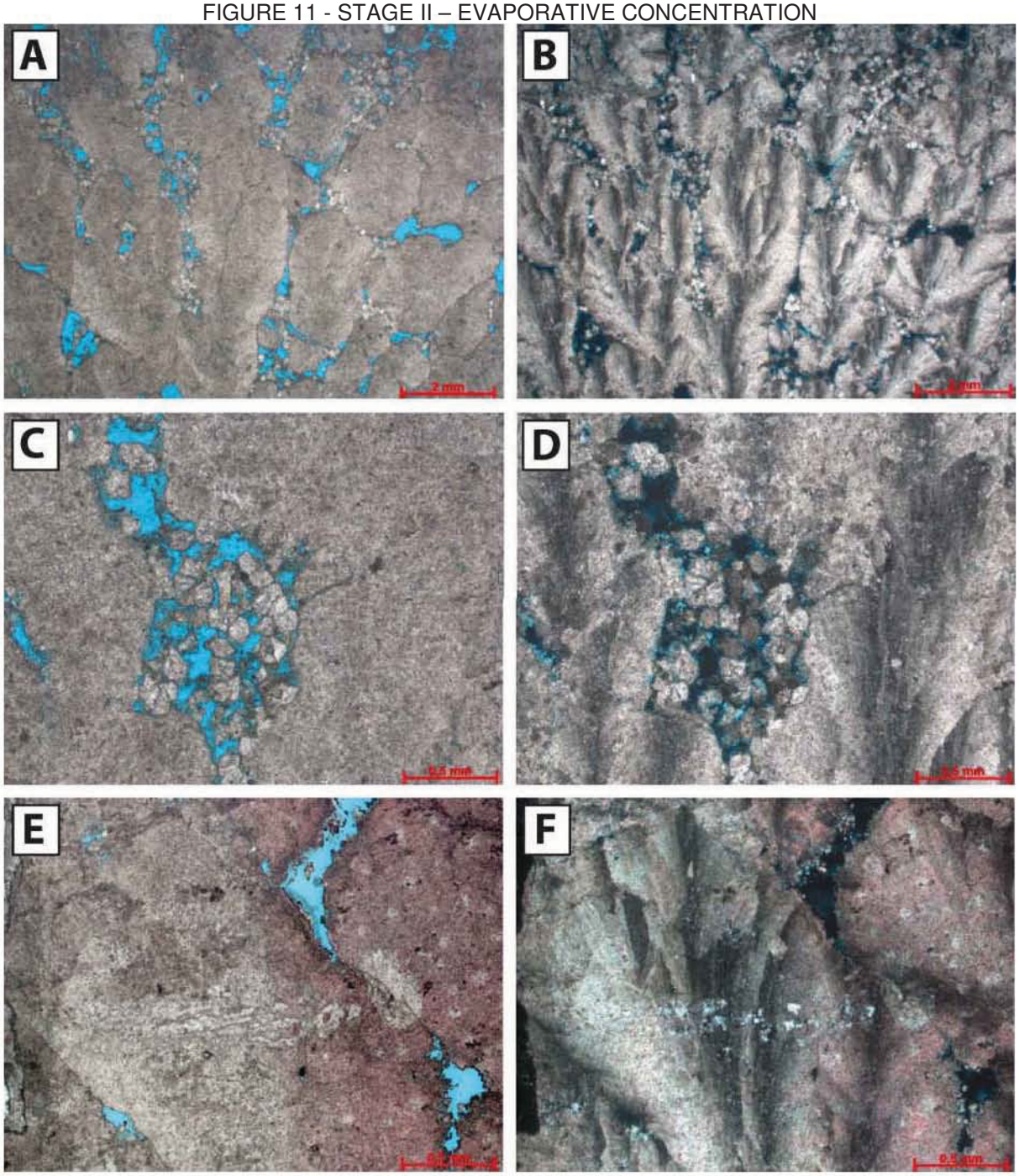


FIGURE CAPTION: Vertically-aligned calcite growth on lake's floor (A and B); dolomitic crystals precipitated at the air-water interface and sank by density to the lake's floor, acquiring 'floating' aspect in thin section (C and D) and arborescent calcite showing optical discontinuity pattern, interpreted as a sign of dissolution-precipitation process, with rehealing of crystals by evaporative concentration after dissolution event (E and F).

FIGURE 12 - STAGE III – DESICCATION

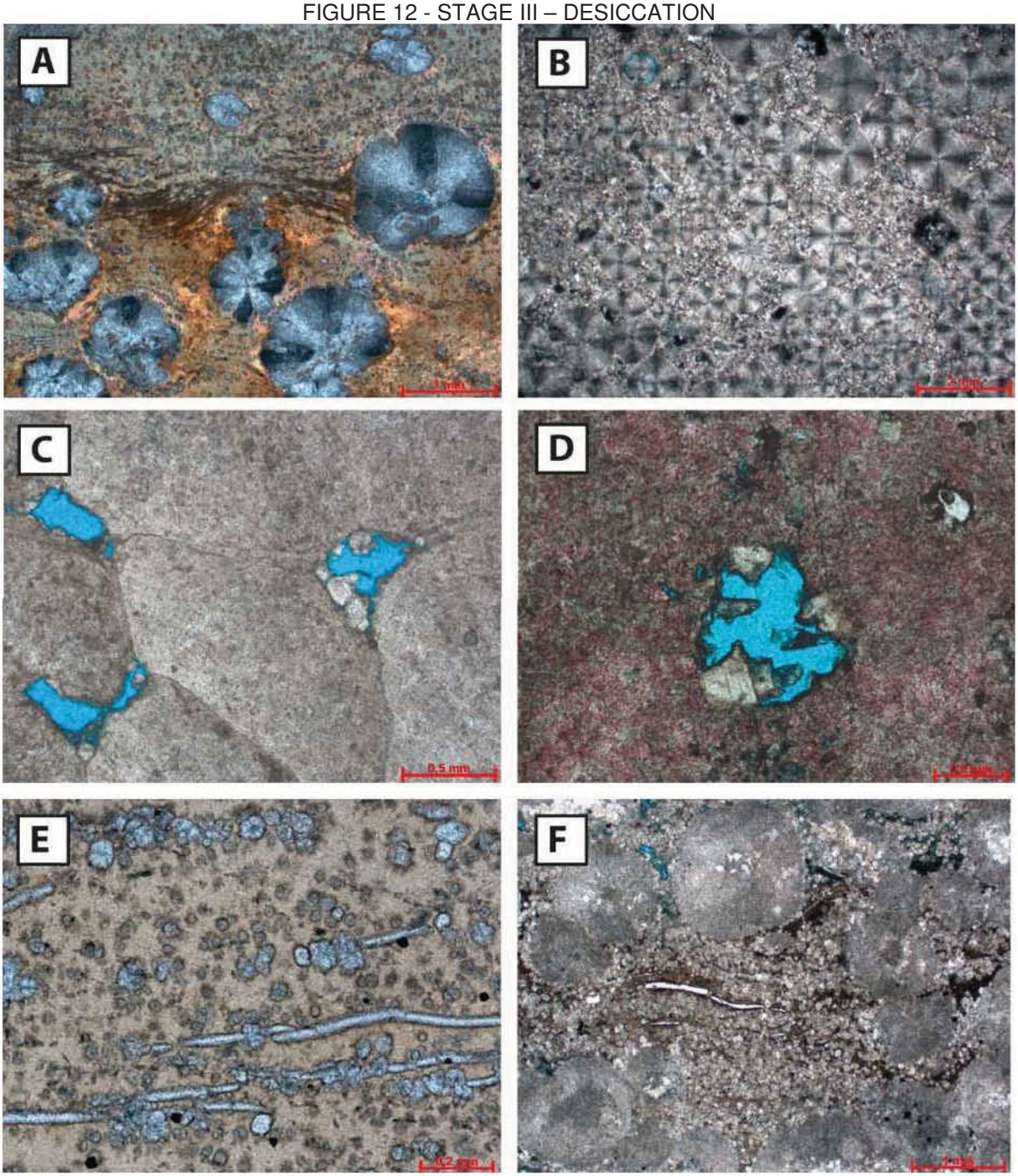


FIGURE CAPTION: Diagenetic growth of interstitial spherulitic calcite in magnesium clays from hypersaline groundwater brine in shallow subsurface or in previously dolomitized sediment (A and B); calcite cement growth in arborescent calcite dissolution vugs (C and D); magnesite overgrowth over dolomitic crystals and magnesite filaments (E) and dolomitization of mudflat sediment (F).

FIGURE 13 - HALITE PSEUDOMORPHS FORMED FROM REFLUX BRINES IN SHALLOW SUBSURFACE

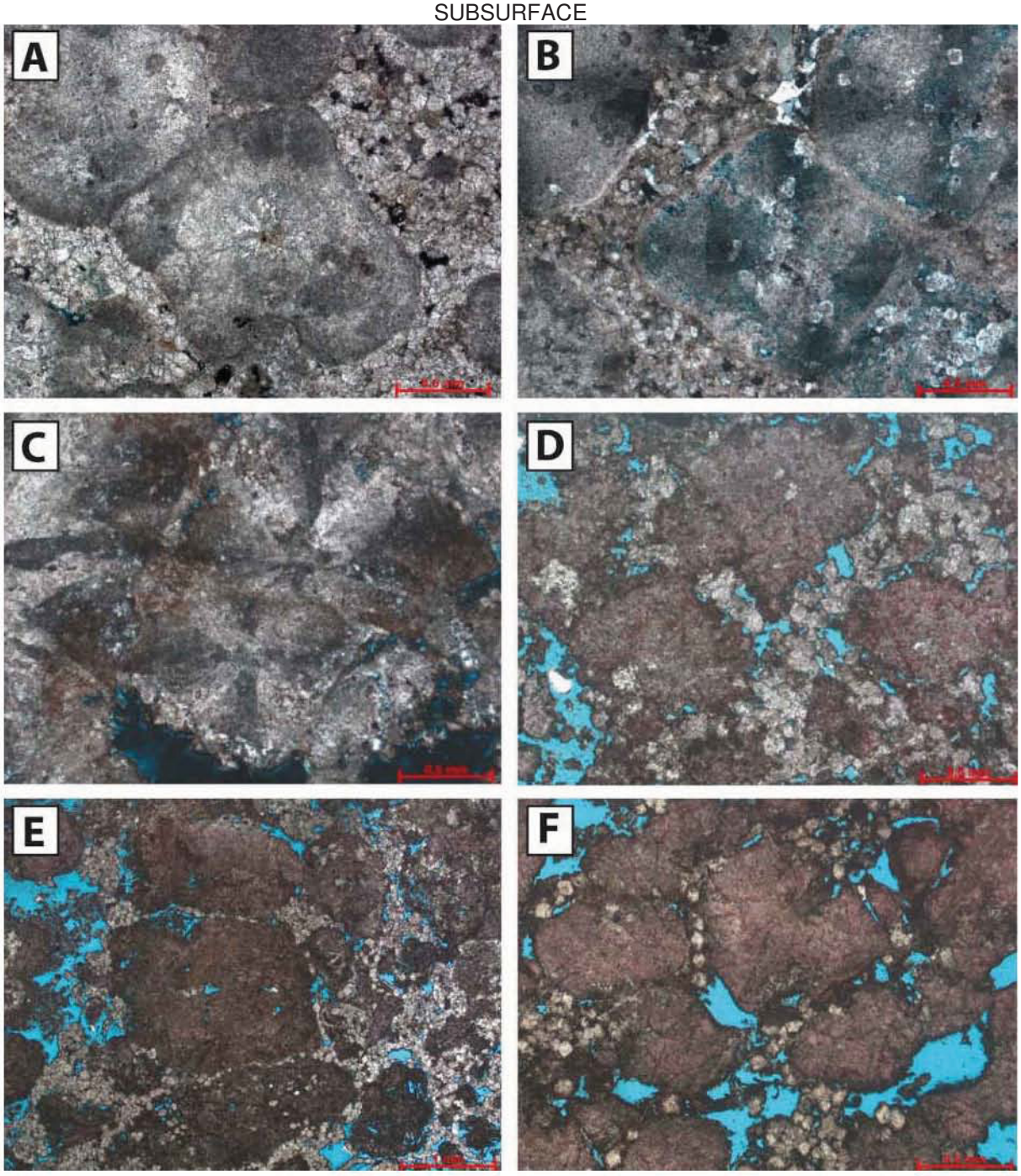


FIGURE 14 - ANOTHER SET OF HALITE PSEUDOMORPHS FORMED FROM REFLUX BRINES IN SHALLOW SUBSURFACE

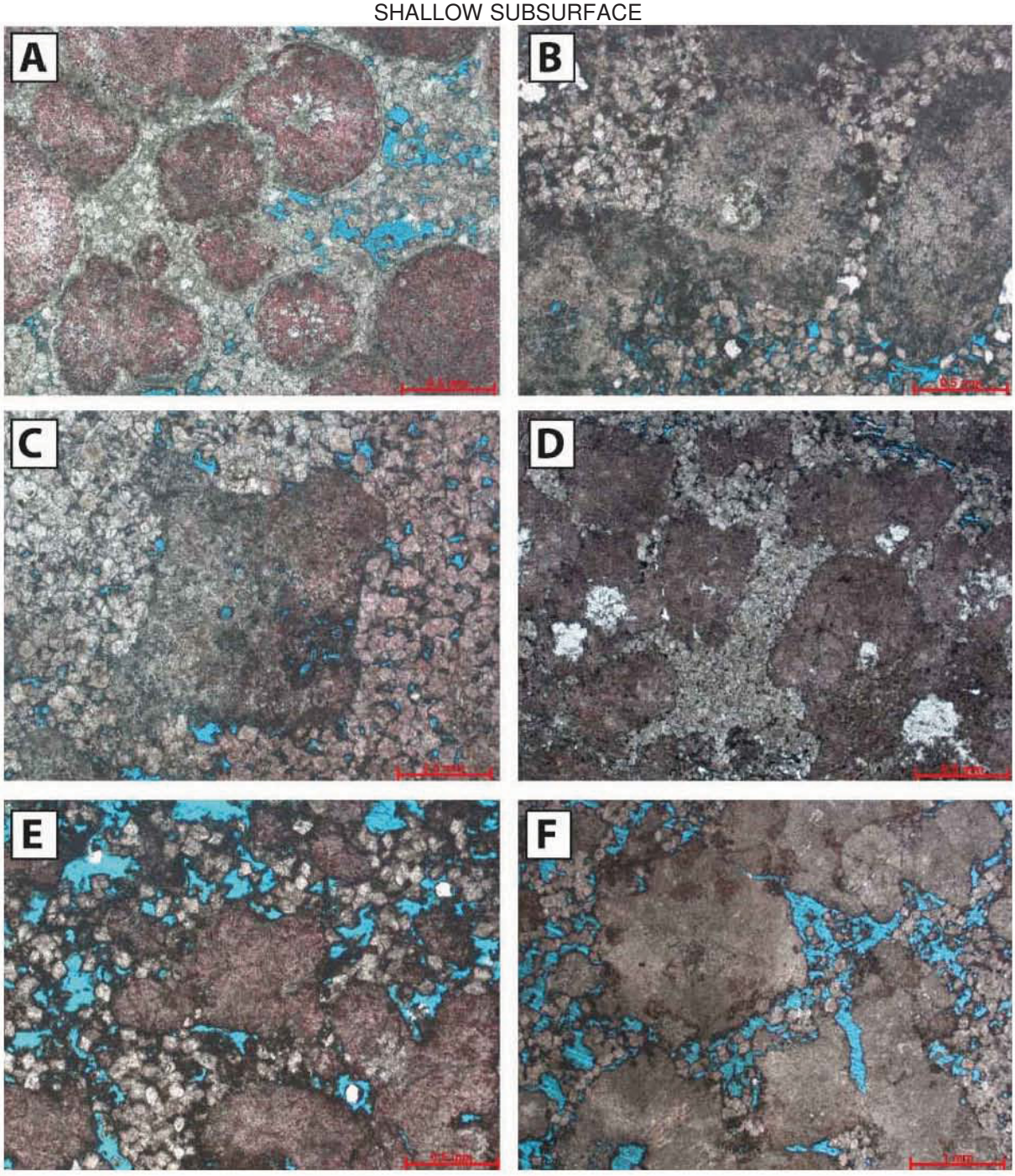


FIGURE 15 – CATHODOLUMINESCENCE AND SEM IMAGES OF *IN SITU* FACIES

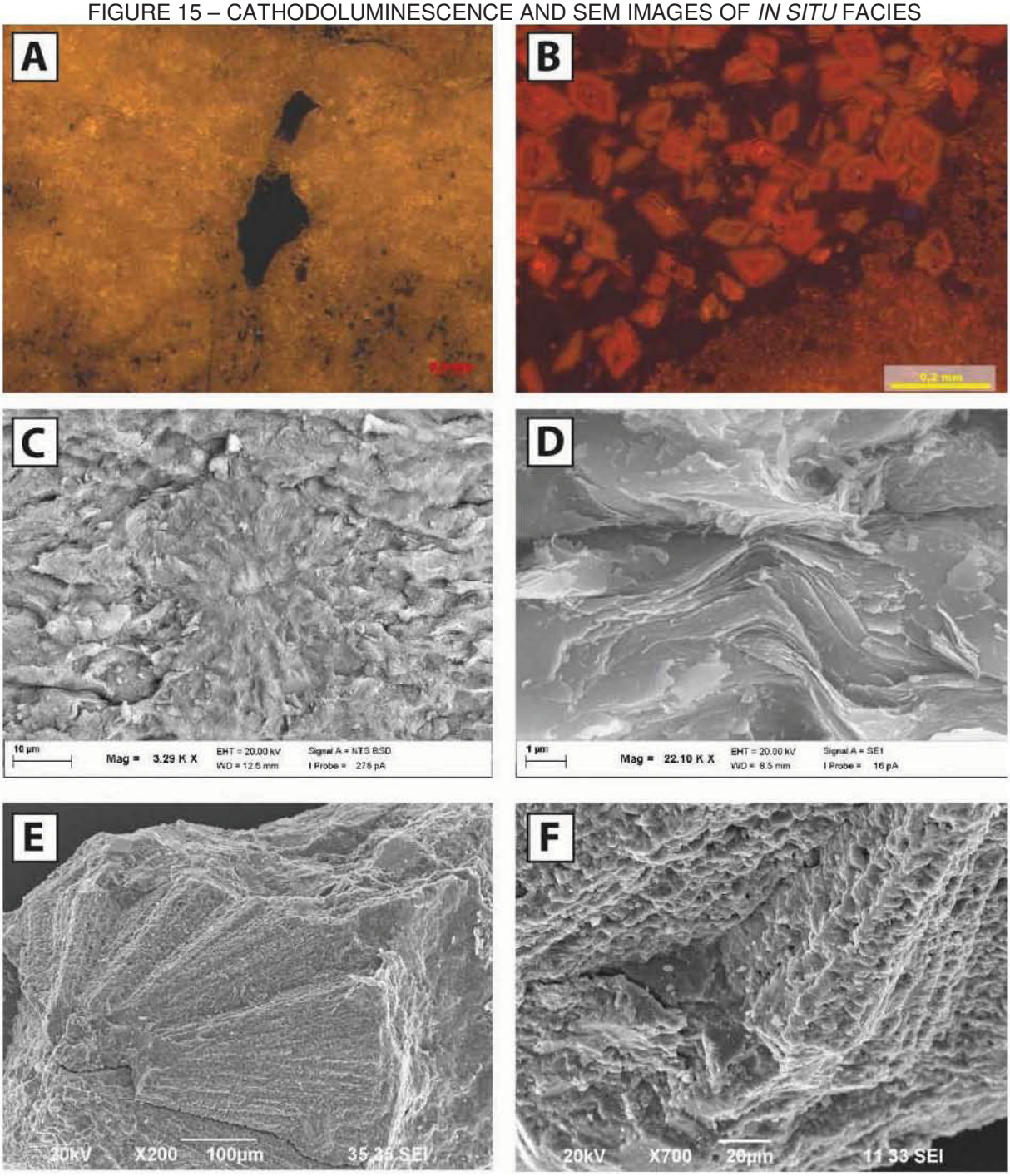


FIGURE CAPTION: Red-orange bright cathodoluminescence pattern of arborescent calcite, characteristic of oxic environment (A); 'floating' dolomite with clear zoned pattern (B); backscattered SEM image of spherulitic calcite displacing magnesium clay (C); detailed image of magnesium clay habit (D) and backscattered SEM image of spherulite crystal morphology with detailing of crystals prismatic terminations (E and F).

GEOCHEMISTRY

Mineralogy of bedded carbonates

The XRD analysis revealed that samples from different carbonate facies consist of low-Mg calcite (75%), with minor occurrences of dolomite and Ca-dolomite (20%) and quartz (5%). Some samples are dolomite-rich (60-70%) and locally with quartz contents as high as 20%. Trace minerals identified, better characterized in QEMSCAN analysis, are barite, pyrite, dawsonite, magnesite, strontianite, apatite, fluorite, goyazite, cryolite, halite and sylvite (Figure 16 and 17).

FIGURE 16 - QEMSCAN ANALYSIS OF FOUR THIN SECTIONS SHOWING THE DIVERSITY OF MINERALS ENCOUNTERED IN PRE-SALT CARBONATES

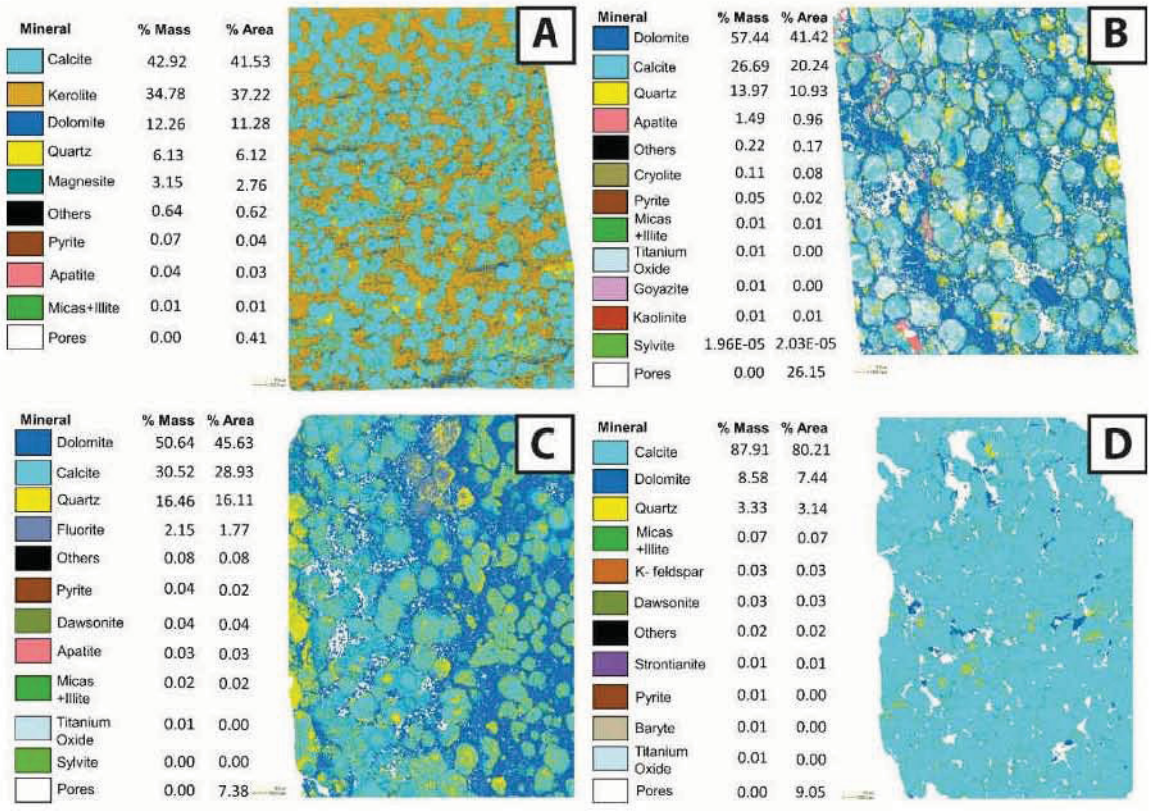
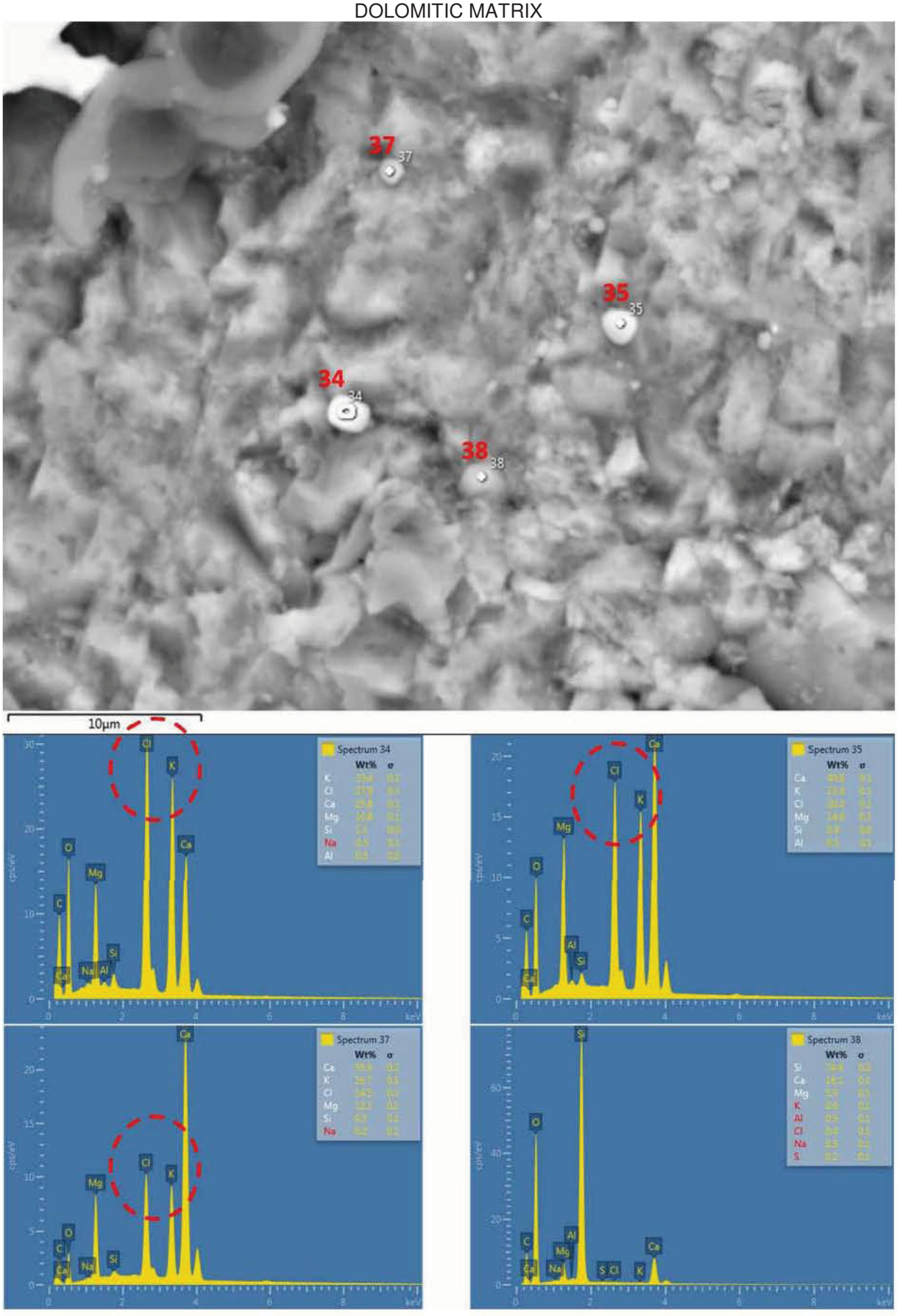


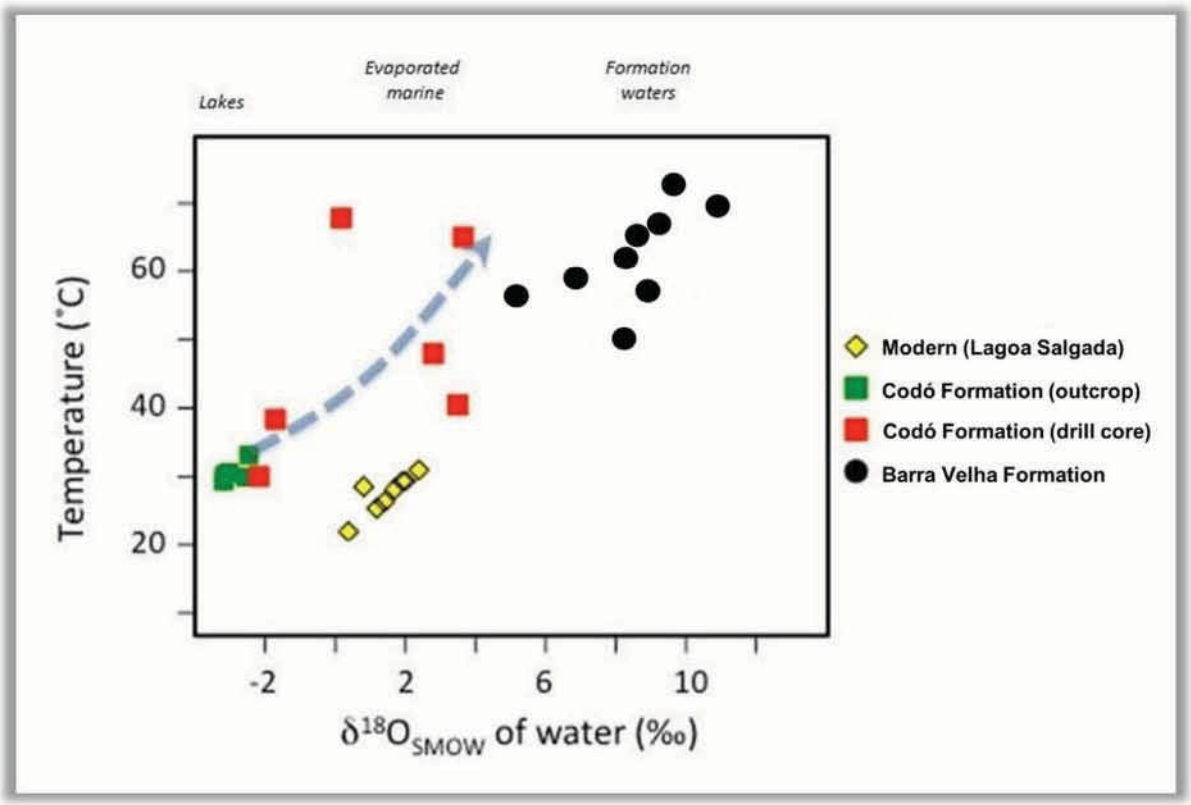
FIGURE 17 - SEM IMAGE DETAIL OF THE OCCURRENCE OF SYLVITE CRYSTALS IN A DOLOMITIC MATRIX



Clumped Isotope analysis of bedded carbonates

The results obtained by clumped isotopic analysis indicates that calcite crystals precipitated from a high ^{18}O water body (between 5 and 11‰), and temperatures between 46 and 73 ^{0}C (Figure 18).

FIGURE 18 - CLUMPED ISOTOPE SIGN OF NINE CARBONATE SAMPLES



Minor, Trace and REE elements contents of bedded carbonates

The LA-ICP-MS analyses in the arborescent calcite show high content of Sr (2961 to 3443 ppm) and Ba (103 to 112ppm). Also, dolomite rhombs and spherulitic calcite occur with high content of Sr and Ba, although Ba has minor values. The high content of trace metals (Fe, Mn, Pb and Zn) is remarkable in the analysed crystals; Iron and Manganese reach 1588 and 258 ppm in cumulatic dolomite rhombs respectively, 638 and 381 ppm in arborescent calcite and 188 and 480 ppm in spherulitic calcite crystals. All analysed crystals show relatively high content of Na and (Table 1).

TABLE 1 - TRACE METALS CONCENTRATIONS (PPM) OF THREE CARBONATE SAMPLES ANALYSED IN LA-ICP-MS

Sample	Mineral	Element	Ca(%)	Mg(%)	Sr(ppm)	Fe(ppm)	Ba(ppm)	Cu(ppm)	K(ppm)	Mn(ppm)	Na(ppm)	Zn(ppm)
SB1	Spherulitic calcite	crystal nucleus	39	0	5530	58	56	960	249	134	800	102
SB1	Spherulitic calcite	crystal nucleus	39	0	3623	34	86	131	122	416	62	176
SB2	Arborescent calcite	inner portion	39	1	2961	618	103	954	31	268	212	78
SB2	Arborescent calcite	inner portion	38	1	3268	927	124	35	47	240	194	62
SB2	Arborescent calcite	inner portion	38	1	3443	536	112	75	34	381	202	58
SB3	Fringe dolomite	crystal edge	30	6	2389	1583	56	47	85	258	1815	94
SB3	Fringe dolomite	crystal edge	28	7	2276	1588	84	32	38	239	2432	78
SB3	Spherulitic calcite	crystal nucleus	36	2	2702	480	66	5	32	188	2099	38

Bulk Oxygen and Carbon isotopic values of bedded carbonates

The bedded carbonates have $\delta^{18}O_{\text{-VPDB}}$ values ranging from -2 to +3‰, average values of 1‰, and $\delta^{13}C_{\text{-VPDB}}$ values between 1 and 3‰. These values are similar to the modern alkaline lakes of East African Rift (DELLA PORTA, 2015) and different from normal values of modern hydrothermal travertines, which have lighter oxygen isotope values, and normal values of modern microbial carbonates, which have negative excursions in carbon isotope ratios (GOODACRE, 1998; DELLA PORTA, 2015).

Punctual Oxygen and Carbon isotopic values of bedded carbonates

The punctual isotopic analysis in four samples of dolomite rhombs between arborescent calcite in some thin sections, show positive values for C (1 to 2,5‰) and O (0 to 3,5‰). Four samples of microcrystalline calcite in laminite also show positive value for C (0 to 1,75‰) and O (2 to 3‰). Three samples of micritized spherulitic calcite show positive values for carbon (2,5 to 3‰) and negative values of oxygen (-2 to -6‰); the result for replacive dolomite in magnesium clay in the same micritized spherulite shows 2,7‰ and -5‰ respectively. The main constituents (arborescent calcite, spherulitic calcite and laminite), in general, corroborate the bulk isotopic analysis, evidencing the little effect of diagenesis on depositional isotopic signals of the crystals.

Strontium isotopic values of bedded carbonates

The strontium isotopic ratios for 39 carbonate samples show values ranging from 0, 7134 to 0, 7137. The 87Sr/86Sr ratios for the bedded carbonate samples are more radiogenic than the 0, 7075, typical for the Aptian seawater, not so different from modern seawater (0, 7092). They are also more radiogenic than the ratios of Walvis Ridge basalt (0, 705) and from Aptian lacustrine sediments of the Codo Formation (0, 7095) (RICHARDSON et al., 1984; BAHNIUK et al., 2015) (Figure 19).

FIGURE 19 – STRATIGRAPHIC LOG ASSOCIATED WITH GEOCHEMICAL ANALYSIS

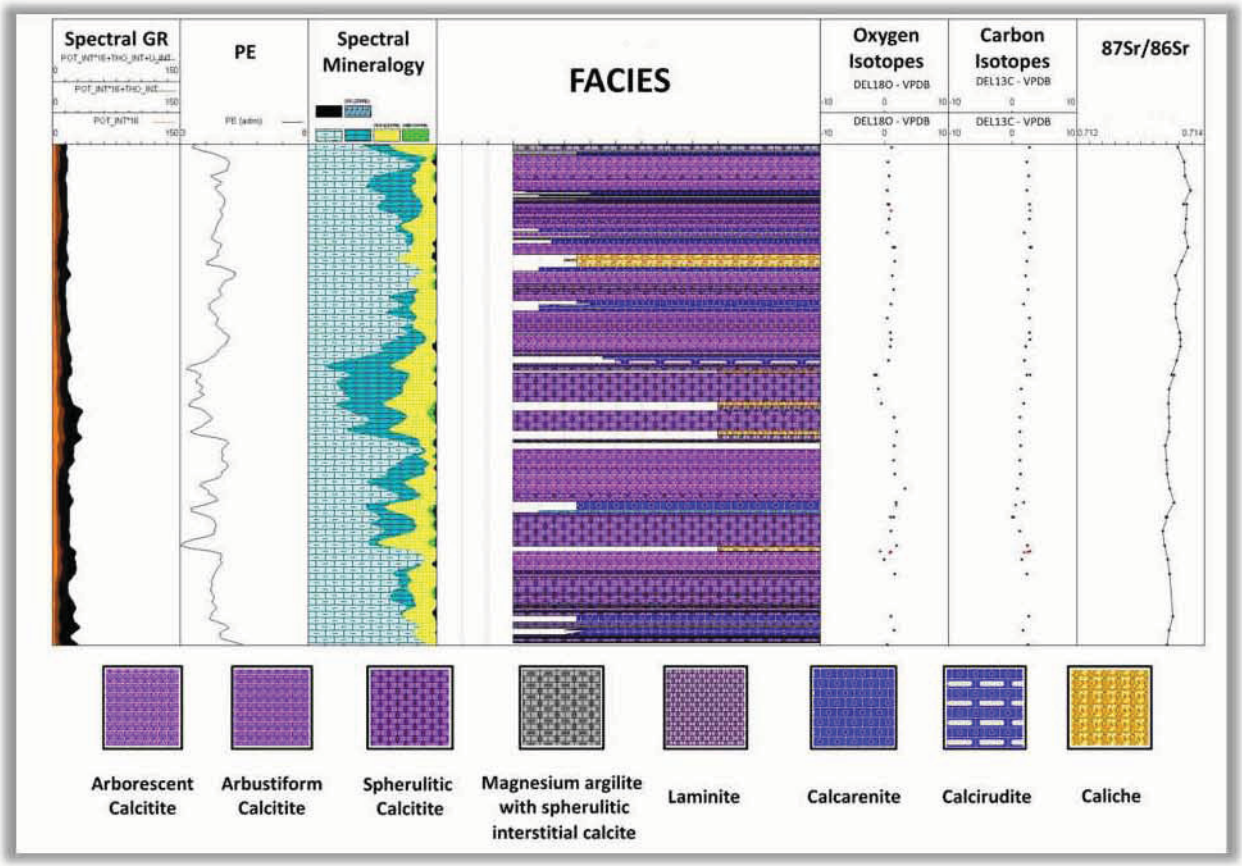


FIGURE CAPTION: Stratigraphic log of in-house software Anasete with Gamma Ray (GR), PE and interpreted mineralogy associated with bulk carbon, oxygen and strontium isotopic analysis of 39 samples.

Discussion – Geochemistry

The clumped isotope geochemistry is a powerful tool to reconstruct paleotemperatures due to the independency of isotope signature in relation to the formation waters where carbonate minerals precipitated. Thus it is possible to

reconstruct the paleowater sign. The elevated $\delta^{18}O$ SMOW encountered in analysis (5 to 11‰) is interpreted as a sign of highly evaporated endorheic saline lakes, common in closed basins within rift settings, like most of the East-African rift lakes, with salinities much higher than normal seawater. Also, the temperatures indicated by these data (46 to 73^0C) are easily related to hot springs discharged into the lake.

The bedded carbonates have a general tendency to positive values of carbon and oxygen isotopes, a fact that could be interpreted as a strong influence of evaporative processes. The positive values of oxygen result from the natural enrichment of $\delta^{18}O$ in the lake because evaporation favors the escape of $\delta^{16}O$ to the atmosphere. Besides, hydrographically closed basins, with no outflux of water, permit long residence times of water in the basin, allowing the isotopic signature to be influenced by evaporation. The positive values of carbon indicate a carbon source in equilibrium with atmospheric CO_2 and/or magmatic CO_2, typical of lakes with great areal extent, permitting low variation of $\delta^{13}C$. Corroborating this interpretation, the isotopic values of CO_2 gas in equilibrium with calcite crystals (^{13}C-CO_2) has an average value of -7.19 per mil, calculated using the isotopic fractionation equation of carbon to calcite from Ohmoto and Rie (1979), in the same field of modern atmospheric CO_2 and magmatic CO_2. Santos Neto, Cerqueira and Prinzhofer (2012) collected representative gas samples of petroleum accumulations in Santos Basin aiming to identify the origin of the produced CO_2. The results proved that the CO_2 collected was originated in the mantle ($\delta^{13}C$-CO_2 mostly within -7‰ and -5‰ together with relatively high values for 3He/4He with R/Ra up to 5.60).

Evaporation rarely will be restricted to a loss of H_20 only. CO_2 will, in general, also be lost during evaporation of carbonate minerals. Because of the presence of the atmosphere during evaporation and its capacity to act as a CO_2 reservoir, evaporation is in equilibrium with a reservoir of constant P_{CO2}. The most important mechanism for the deposition of thick calcite beds is obviously evaporation in equilibrium with the atmosphere. However, equilibration between brine and air does not have to be maintained perfectly and continuously, because CO_2 is lost to the brine through continued precipitation of calcite. Earman (2005) working in the San Bernardino Basin showed that input of magmatic CO_2 can influence water chemistry such that trona ($NaHCO_3$) would precipitate upon evaporation, contradicting the standard theory that trona formation is caused solely by silicate hydrolysis of volcanics in closed basins,

emphasizing the importance of 'excess' CO_2 on precipitation of carbonate minerals under evaporation. So, the same concept is applied in the present work for the bedded carbonates of Barra Velha Formation, corroborating for this interpretation the $\delta^{13}C$ of gas samples in Santos Basin occurring in the same range of the calculated $\delta^{13}C$ - CO_2 in equilibrium with calcite crystals. Because the mantle-derived CO_2 is so abundant, it is highly possible that it was also an important mechanism for the precipitation of the carbonates.

The data show a clear covariation between carbon and oxygen (r=0,9), suggesting a small, closed-lake according to Talbot (1990), but some scattered data would be expected due to the high salinity/alkalinity of the lake, with carbonate/bicarbonate anions acting as buffers, obliterating typical signs of a closed paleolake (LI; KU, 1997). The variation in the isotopic sign of oxygen permits the same interpretation, as constant variations of water levels and meteoric influx affects $\delta^{18}O$ of the lake (lighter values reflects meteoric input and heavier values reflects evaporative concentration). As such, the isotopic sign is interpreted as primary. Supporting this interpretation, in addition to the sedimentologic and geochemical evidences, is an isotopic signature close to modern alkaline lakes of the East African Rift (DELLA PORTA, 2015). Had a resetting event occurred during burial or hydrothermal activity it would probably turn $\delta^{18}O$ values lighter, which is not seen in our data.

The radiogenic signature of strontium (mean value 0, 71355) is intriguing. In an initial analysis, it could be said that in the literature, $^{87}Sr/^{86}Sr$ values higher than 0, 71 are related to release of ^{87}Rb and ^{87}Sr during silicate alteration (BOSCHETTI et al., 2011; LIGHT; POSEY, 1992). The interaction between seawater and basalt, as demonstrated by Menzies and Seyfried (1979) could lixiviate great amount of K and Rb, consequently turning the isotopic sign of basalt more radiogenic after interaction. However the fluid-rock interaction between seawater and basalt could not be sufficient to explain the values measured, because 0, 7128 is not an intermediary value between the strontium isotopic sign of marine Aptian waters and Walvis Ridge basalts. A hypothesis is that the isotope signal could be a result of multiple fluid-rock interactions in the depositional environment. Considering the $CaCl_2$ hydrothermal brines as a result of interaction of seawater at depth with the Walvis Ridge volcanic barrier, such fluids would enter the basin as marine seepage and would form a saline groundwater system. Base-exchange reactions between saline groundwater and typical cation exchangers in a shallow aquitard reservoir such as clay minerals, organic matter, oxyhydroxides

and fine-grained rock materials, with release of Sr^{2+} to the dissolved phase, can therefore affect the Sr isotopic of the saline groundwater. According to Vengosh et al. (2002), in the Salinas Valley of central California, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of salinized coastal groundwater increases with Ca^{2+} content, indicating the contribution of a high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio source from the clays, due to the accumulation of ^{87}Rb in potassium-rich clay minerals (Rb is a conservative element in closed basins and most readily sorbed by clay minerals at high pH). Besides, $CaCl_2$ hydrothermal brines occur with significant concentrations of potassium, contributing to the progressive rise of this element in the regional aquitards with continuous influx and, as a consequence, in the adsorption of ^{87}Rb in different mineral phases. Also, the shallow reservoir could be connected to a deeper reservoir interacting with thinned continental crust (basement rocks), as is common in diverse lakes of East Africa, which would produce a radiogenic signature. Groundwater frequently has higher ionic concentrations than superficial waters and consequently higher strontium ratio. In the Michigan basin, the calcium chloride brine aquifer has an elevated $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic signature, 0.7080 to 0.7105. Such fluids have a great ability to leach host rocks due to the acidic nature of the fluids, thereby acquiring a radiogenic signal over time (MARTINI, 1997; GARRET, 2004).

Strontium, barium and uranium contents measured in LA-ICP-MS and Spectral Gamma Ray are anomalously high when compared to Tertiary and Cretaceous marine carbonates. It is worthwhile to mention the elevated contents of Sr and Ba in the displacive calcite and arborescent calcite, with systematic presence of U, Th and REE such as Y, La and Ce. Such evidence could be interpreted as the influence of hydrothermal discharges on a large scale into the lake environment. In the literature hydrothermal solution are related to large enrichments in LILE (large-ion litophile elements) such as Rb, Ba, Sr and K and, at the same time, raise the mobility of Y and REE such as La and Ce and HFSE (High-field strenght elements) such as Th, mainly in low-temperature hydrothermal solutions (GIERÉ, 1990; JIANG et al., 2005; RUBIN; HENRY; PRICE 1993).

The exotic mineralogical suite encountered in thin sections is elucidative. Besides strontianite, magnesite and sylvite, which how evaporative concentration of a saline lake, the presence of dawsonite, a rare mineral typical of evaporative alkaline lake environments in volcanically active regions, could represent a mineral indicative of the unusual depositional environment of the carbonates. In spite of occurring worldwide as an hydrothermal alteration product of igneous rocks, in sedimentary

rocks derived from volcanics or affected by CO_2-rich alkaline, thermal solutions and in a wide variety of sedimentary rocks (BAKER et al., 1995; SIRBESCU; NABELEK, 2003), substantial quantities of this mineral occur only in the oil shales of the Eocene Green River Formation (SMITH; MILTON, 1966) associated with analcime ($NaAlSi_2O_6.H_20$) and in the weathered nepheline sienite tuffs of Olduvai Gorge, Tanzania, East Africa (HAY, 1963) associated with natrolite ($Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_20$). This suggests that dawsonite requires a highly alkaline environment to form.

Geochemical model for the formation of evaporative carbonates in Barra Velha paleolake

According to Ceraldi & Green (2016), after analysing conjugate regional seismic lines of the Campos-Kwanza basins, with stratigraphic sections of these two basins, hypothesize that during the transition Barremian - Aptian there occurred an increase in tectonic subsidence, turning the basin from normal sea level to below sea-level; initially the lake became deeper and consequently stagnated, developing organic deposits due to segregation of water body, and causing the pelecipodes and other biota to decrease sharply. This transition is characterized by a shale zone with high TOC, represented by a non-angular unconformity in seismic line, with an overlying section thinning towards the basin's edge and intra-highs, becoming a paraconformity in the basin centre, allowing such interpretation. This increment of subsidence, combined with arid conditions, created a high stress environment, with low fauna diversity and saline/alkaline conditions, leading to stevensite precipitation in both margins, forming an extensive underfilled-lake, hydrographically closed and below sea-level, separated from the ocean by the emergent Walvis Ridge (Figure 20). This assumption fits perfectly to the interpretation so far, and if compared to ancient evaporitic basin models, the assumption fits the Shallow Water – Deep Basin model (OCHSENIUS, 1877; HSU; RYAN; CITA, 1973; WARREN, 1989; KENDALL, 1992), where both, marine seepage and continental influx, are important contributors of solutes into the basin (Figure 21).

FIGURE 20 – SOUTH ATLANTIC LAKE HYDROLOGY EVOLUTION

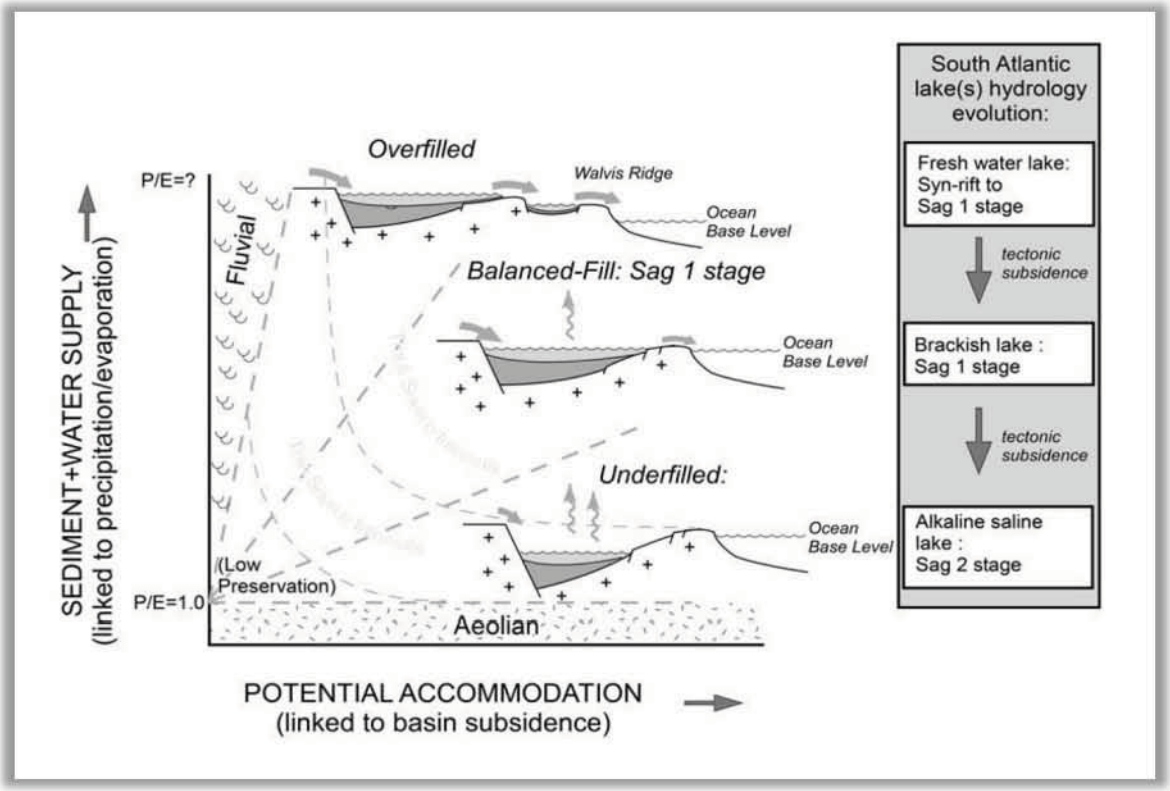


FIGURE CAPTION: Geological interpretation of the lake-types in Santos Basin during the transition Barremian/Aptian according to Ceraldi & Green (2016) after Carroll and Bohacs (1999) and Bohacs (2000), emphasizing the below sea level condition in Aptian times.

FIGURE 21 – SHALLOW-WATER – DEEP BASIN MODEL FOR SANTOS BASIN

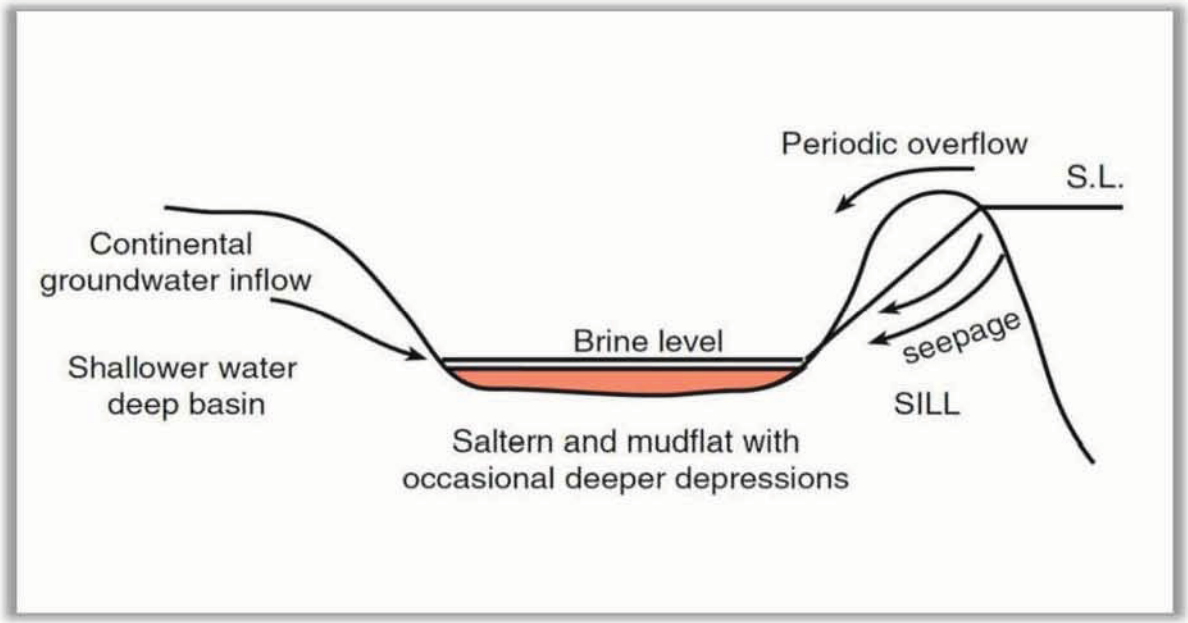


FIGURE CAPTION: Shallow water - Deep basin model used in the present research as an analogue condition for deposition of evaporitic carbonates in the Santos Basin (OCHSENIUS, 1877; HSÜ; RYAN; CITA, 1973; WARREN, 1989; KENDALL, 1992).

The intrusive magmatism and penecontemporaneous volcanic activity, identified in both pre-salt cores and gravimetric analysis of seismic lines in the Santos Basin (GOMES et al., 2008; MOHRIAK; LEROY, 2013; SZATMARI; MILANI, 2016), have great importance in the influx of internally drained solutes inside the rift. In a hydrographically closed basin, the surrounding lithology influences directly the compostion of the water body (HARDIE; EUGSTER, 1970). The physical and chemical weathering of basalts, enhanced by the elevated atmospheric pressure of CO_2 during the Aptian (BARRON, 1983; LARSON, 1991) and aggravated by below sea level condition, generates an alkaline solution with Na-HCO_3 filliation (GARRELS; MCKENZIE, 1967; PECORAINO; D'ALESSANDRO; INGUAGGIATO, 2015). Basement rocks exposed on the flanks of the basin could also contribute to the generation of alkaline fluids to the paleolake.

Considering the emergent volcanic Walvis Ridge, with basaltic compostion, another major source of solutes to be considered is marine seepage through the barrier. The interaction between seawater and basalt at depth, with Moho at few kilometers below the surface increasing the geothermal gradient, would have produced an enormous influx of hydrotermal brines of $CaCl_2$ type to the below sea level basin, by potentiometric gradient effect. Lake Assal in Djibouti is a modern analogue (SAN JUAN et al., 1990), where salinities are 10 times higher than modern sea water through evaporative concentration (34%). A mix between such internally-drained rift solutes and hydrothermal marine seepage would produce a hybrid brine saturated in $CaCO_3$, due to the classical substitution reaction $2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl$. The quantity of heat released by the serpentinization reaction in the mantle at a few kilometers deep in the depositional system is sufficient to produce convective circulation and temperatures ≥130 °C in different zones of the system in its mature stage, enough to power this hydrothermal system (RONA et al., 2010) and references therein. High Sr content and significant presence of metals (Fe, Mn, Pb, Zn) in LA-ICP-MS analysis could be interpreted as an indirect sign of such fluids in the depositional environment (HARDIE, 1990; SAAS; STARINSKY, 1979).

This hypothesis lets us infer conditions where carbonate sedimentation could mimetize evaporitic sedimentation, precipitating as calcium carbonate evaporites. The role of proto-oceanic basaltic crust in the form of seaward dipping reflectors as a possible basaltic substrate in Aptian Sag times, as suggested by some authors (JACKSON; CRAMEZ; FONCK, 2000; MOHRIAK, 1995; MOHRIAK; LEROY, 2013),

would have contributed even greater to this mixing. Nunn and Harris (2007) studying seepage through a barrier as a source of salinity in the Santos Basin argued that in optimal simulations, with humid climate and high permeability of the barrier, the proportion of seepage contributing to solutes into the basin is no more than 70%, thus enhacing the hypothesis of a hybrid brine in the Barra Velha paleolake. Computational simulation by Montaron and Tapponnier (2010) proves the eficciency of marine seepage through basaltic fractures to generate brines and controlling brine level in the Santos basin. The precipitation of carbonates, usually microbially-mediated, occurs in marine and lacustrine settings at salinities around 8% (SCHREIBER et al., 1998). However, as mentioned by Rouchy (2001), carbonate precipitation may also occur at higher salinities, in the field of gypsum or halite precipitation. For this to happen it is necessary that precipitation be enhanced by addition of bicarbonate and calcium rich waters from external sources i.e seawater or lake, as hydrothermal springs, a hypothesis proposed in the present work for Pre-Salt carbonates. Rouchy (2001) cited the example of aragonite formation at higher salinities in the Dead Sea (NEEV; EMERY, 1967). The absence of sulphates, according to the substitution reaction proposed, has enormous importance in our model, because the evaporation field of calcium could grow, providing precipitation of calcite up to halite-saturation thus enhancing the thickness of such deposits under the specified conditions.

Concept of brine reflux and formation of authigenic phases (magnesium clay) and importance of groundwater in deposition of bedded carbonates in the Barra Velha Formation

Brine reflux occurs when ponded or concentrating holomictic brines atop the floor of a lake gets dense enough to displace underlying pore fluids and so percolate into the underlying succesion. Descending brines might have chemistries that are supersaturated with different mineral phases to the matrix through which they are flowing and so drive various alteration processes such as dolomitization, backreactions, authigenic phases and pseudomorphing (WARREN, 2006).

In the Barra Velha formation, with an aqueous solution envisaged as a mixture between a rift internal drainage brine ($NaHCO_3$ plus silica) with a hydrothermal marine brine ($CaCl_2$) via seepage, forming a hybrid brine, the composition would be a $CaCO_3$-saturated phase. The absence of sulfate, as explained above, is of enormous importance for this model, expanding the evaporative field of calcite, being finished

only when the lake reaches saturation with respect to halite, similarly to what happens in trona geochemical system (Na-HCO_3-Cl). Therefore, assuming calcite as the first chemical divide, the next chemical divide, for aqueous solutions with significant concentrations of silica is magnesium silicate, according to the model for geochemical evolution of closed basins proposed by Hardie and Eugster (1970). As calcite precipitates, residual brines in the lake become dense and enriched in Si, Mg and K, descending to the substrate (density-driven flow), forming authigenic magnesium clay phases through evaporative concentration of hypersaline brines. The chemistry of such descending brines varies according to available solutes and hydrology of the basin, and at times, could be more favorable for dolomitization of matrix-substrate, as seen in highly dolomitized displacive calcites described in this study. Backreactions might occur both at the sediment-brine interface and within shallow subsurface brine plumes that displace and mix with less dense underlying pore brines. Pseudomorphs and reaction rims are common indicators of such processes, as are relict mineral cores encased in the mineral that replaced it. Documented examples include halite pseudomorphs (replaced by calcite), inclusion of sylvite in dolomite and overgrowth of magnesite around dolomite. Hypersaline groundwaters can also react with adjacent non evaporite minerals to form indicator clays and authigenic phases, formed by the diagenetic reaction of nearsurface saline pore waters with metastable clays derived from weathering and alteration of unstable volcanics.

The brines and the dilute/meteoric waters in the active phreatic zone flow under the influence of density/salinity or temperature gradients at rates controlled by the permeability of the aquifer. In areas of strong topographic relief at the basin margin, as in continental rift valleys, unconfined and confined waters typically discharge into the edges of a brine-saturated depression. Further deep into the central and lowermost parts of the depression, density-induced brine reflux and not dilute/meteoric throughput is the dominant process driving shallow subsurface flow. In a large evaporite drawdown basin, as interpreted for the sag phase of Santos Basin, the level of the discharge zone and the water surface of the perennial brine discharge lake were hundreds of metres below sea level, with gravity seepage moving huge volumes of hydrothermal marine waters into the depression (Figure 22).

FIGURE 22 – HYDROLOGICAL REGIME AND SIMPLIFIED HYDROLOGY THAT ACCUMULATE EVAPORITES

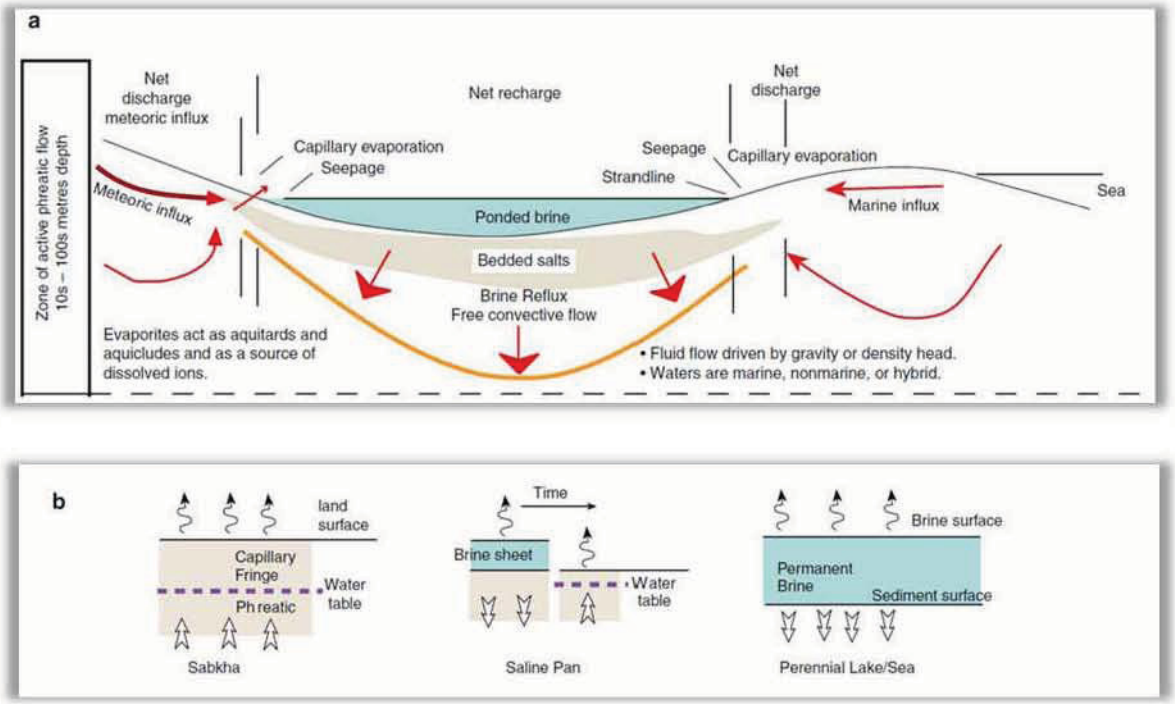


FIGURE CAPTION: Hydrological regime in the zone of active phreatic flow (a) and simplified hydrology of the three depositional settings that accumulate evaporites (b) after Warren (2016).

The accomodation space in the Barra Velha paleolake, being hundreds of meters below sea level, was created by subsidence in a tectonically active region, with the arid climate and internal highs into the basin during Aptian times suppressing clastic infill. The basin hydrology dictated the contrast in accumulation styles between evaporite-rich succession in the basin centre and reworked crusts at the basin edge. The volume of sediment accumulating in the basin centre, as emphasized by Warren (2006) can never surpass the ability of the wind to blow any dried sediment out of this depression centre into surrounding areas. That is, the surface of the sedimentation in the lowermost parts of the basin is maintained by deflation at a position that is always near the water table. The only type of sediment that might remain in the arid basin centre is that in equilibrium with the water table and the top of the overlying capillary zone. When the water table is a metre or so below the sedimentation surface, aggrading sediments are held in place by meniscus forces inherent to the capillary fringe and accumulate in saline mudflats. When the water table raises enough to become a water surface, it creates a semipermanent brine pan, which allows deposition and stacking of salt-pan crusts.

‘Floating’ dolomite in arborescent calcite as a primary mineral precipitated directly from hypersaline brines

In the literature of evaporitic environments it is common to interpret dolomite as primary mineral precipitated directly from hypersaline waters (FRIEDMAN, 1980; LAST, 1990). In spite of the classical *‘dolomite problem’*, which states the failure to produce stoichiometric dolomite in laboratory under temperature and pressure typical of sedimentary environments, kinetically favored only by bacterial mediation (VASCONCELOS et al., 1995) , it is important to notice that continental evaporites precipitates under conditions of unusual geochemistry of brines. This includes the mixture of continental and hydrothermal inputs, thus creating situations that could be favorable for widespread dolomitization without active interference of microbial activity (high temperatures and saturation with respect to $CaCO_3$). Besides, the geotectonic context of the Santos Basin in Aptian times favouring marine seepage and consequently brine reflux, can be interpreted as a powerful mechanism for dolomitization as well.

Rodriguez-Blanco (2015) discovered that direct crystallization of dolomite can occur from solution, between 60 and 220^0C, through a three stage process: 1) formation of amorphous calcium carbonate; 2) dehydration and rapid crystallization to non-stoichiometric proto-dolomite and 3) crystallization via spherulitic growth that follows a growth front nucleation mechanism with a *de novo* and continuous formation of nanocrystalline proto-dolomite subunits that form spherical aggregates.

In the present study, dolomite is abundant and considered a proof of hypersalinity of the depositional system. There are two main types reported: *cumulatic dolomite*, with ‘floating’ aspect in thin section, interpreted as precipitated at the brine-air interface and then sank by density to the lake substrate, with positive carbon and oxygen isotopic sign in punctual analysis, and *replacive dolomites*, precipitated in organic/argillaceous sediments, in the shallow subsurface from hypersaline groundwaters saturated in $CaCO_3$, after a progressive rise in Mg/Ca ratio following spherulitic growth. This type of dolomite, with a variable isotopic signal, could be related to some microbial influence. Besides abundance, it deserves mention that *cumulatic dolomites* occcur with disordered calcium-rich crystalline structure, common in hypersaline solutions submitted to evaporative concentration, and with high content of Fe and Mn (3000ppm and 500ppm respectively), presenting a clearly zoned pattern

in cathodoluminescence. The classical interpretation would lead to interpret the growth of such crystals with cyclic pore water evolution, under reducing conditions during burial. However, Machel (2000) showed that there are many factors causing concentric zoning in dolomitic crystals, including changes in bulk solution composition, changes in growth rate and changes in temperature. In a context of a depositional environment influenced by evaporation, with hypersaline groundwaters and influx of hydrothermal brines highly charged in metals (Fe, Mn, Pb and Zn) it is quite difficult to evaluate the real significance of such crystal zonation. They could for example, incorporate trace metals from their own depositional environment at proportions influenced by crystal growth rate, making such dolomites unusual and non actualistic, requiring future studies.

Origin and implication of influx of $CaCl_2$ hydrothermal brines in Barra Velha paleolake

The hydrothermal $CaCl_2$ brines have compositions reflecting interactions between groundwaters and rocks or sediments at elevated temperatures. The $CaCl_2$ brines reach the surface by convection-driven or topographically driven circulation and discharge as springs or seeps along fault zones to become important water flows in many tectonically active basins (LOWENSTEIN; RISACHER, 2009). Such fluids are well known from (1) deep circulating hydrothermal brines of the global mid-ocean ridge system (2) continental rift and strike slip systems, such as the Salton Sea through of Southern California and (3) deep sedimentary basins, where they are called basinal brines, oil-field brines or formation waters.

The hydrotermal $CaCl_2$ brines formed by convective circulation of seawater through oceanic crust along the global Midocean Ridge System are documented from the East Pacific Rise, the Juan de Fuca Ridge, and the Mid-Atlantic Ridge (VON DAMN, 1995). Midocean ridge brines (Na-Ca-K-Cl type) are enriched in Ca and K and highly depleted in Mg and SO_4 relative to seawater. They are interpreted as have been formed by the interaction between seawater and oceanic basalts and gabbros at temperatures up to ~ 400^0C (VON DAMN, 1995). Hydrothermal $CaCl_2$ brines are also well studied from a modern continental rift zone, the Salton Sea Geothermal system. The high salinity of the Salton Sea hydrothermal brines are related to evaporated paleolake waters and dissolution of buried evaporites by groundwaters near the

surface or at depth (MCKIBBEN et al., 1988). The Ca-Cl brine chemistry is interpreted as having been formed by hydrotermal interactions between Plio-Pleistocene siliciclastic sediments and brines, with the formation of new minerals including quartz, albite, chlorite, epidote and anhydrite (MUFFLER; WHITE, 1969). These mineral-brine reactions are similar to those occurring at mid-ocean ridges during conversion of seawater to Ca-Cl hydrotermal brine. Saline waters in deep sedimentary basins, are also of the Ca-Cl type (HANOR, 1994). The high salinities of the basinal brines are produced by evaporative concentration of seawater at the earth's surface (CARPENTER, 1978) or dissolution of halite-bearing evaporites at depth (LAND; PREZBINDOWSKI, 1982).

According to Hardie (1983) saline fluids rich in $CaCl_2$ could be generated from the reaction between seawater and basalts in a rift context. In an experiment carried out with basalts of the Iceland Geothermal System, average Reykajnes Olivine Tholeite was reacted with average North-Atlantic seawater to make an albite-chlorite-epidote-sphene rock using Al_2O_3 as the conservative rock component and Cl as the conservative fluid component. The excess components released by the basalt to the fluid were precipitated at 275^0C as quartz, calcite, anhydrite, magnetite and pyrite to complete the conversion to greenstone. The resulting fluid was a $CaCl_2$ brine of seawater chlorinity, with a composition remarkably similar to the atual Reykjanes brine at depth, strongly supporting the idea that the Reykajanes $CaCl_2$ brines result from 'closed system' oceanic-basalt seawater interaction (albitization-chloritization mechanism) at greenschist facies temperatures.

The calculated rock-water interaction basically involves $Na+Mg+SO_4=Ca+K$, simulating chemical diferences observed between oceanic basalts and greenstones from many mid-ocean ridges. An important result of Hardie's experiment is that according to mass balance calculations, there is no need to invoke a deep-seated magmatic source to explain the hydrothermal fluid with such an unsual chemistry, just being necessary a simple interaction between seawater and basalt at greenschist facies temperatures. Analcitization-smectization reactions, such as the ones that occur in some hydrothermal experiments, should produce the same kind of hydrothermal brines since both mechanisms involve this type of interaction between fluid and rock. Other mechanism proposed to explain such fluids in diagenetic context are: dolomitization of limestones (loss of Mg and addition of Ca to brine); albitization of detrital plagioclase (loss of Na and addition of Ca to brine); loss of SO_4 from brine by

sulfate reduction and/or precipitation of anhydrite and loss of K from brine by conversion of clay minerals to illite or K-feldspar (LAND; PREZBINDOWSKI, 1982; KHARAKA; HANOR, 2004).

It was pointed out by Lowenstein and Risacher (2009) that volcanism and faulting in closed basins can provide a heat source for the hydrothermal-diagenetic process in the subsurface, and the energy and pathways to deliver Ca-Cl waters to the surface, thus significantly modifying brine evolution pathways and evaporitic mineralogical assemblages in closed basins. The hydrothermal Ca-Cl inflow, when added to rift-interior drainage inflow, with alkaline filiation due to weathering of basaltic rocks ($NaHCO_3$), can produce 'mixed' brines that cross chemical divides into the Cl-SO_4 and Ca-Cl fields, which can therefore explain the unusual saturation of Barra Velha paleolake in calcium carbonate with hypersaline conditions.

One of the major analogues for Pre-Salt paleohydrology is the Danakil Depression, in the East African Rift. Intense hydrothermal activity related to magmatism characterizes the axial zone of the Afar Rift in Ethiopia (HOLWERDA; HUTCHINSON, 1968) at the triple junction of the East African, Red Sea and Carlberg rifts. Hot springs rich in $CaCl_2$ supply and maintain brine pools and saline lakes in the Danakil Depression, within the Afar Triangle. The Lake Assal is a small $CaCl_2$ saline lake in central eastern Djibouti. It lies in the active graben that extends from the Gulf of Tadjoura into the Afar Triangle. The lake is 54 Km^2 in area with maximum depth of 21m, 155m below sea level and is bordered to the northeast by a 60 Km^2 salt flat covered with a thick halite-gypsum crust (VALETTE, 1975). The lake is fed by inumerous hot springs (40-80^{0}C) located around its perimeter. The lake waters and groundwaters in the immediate vicinity of these hot springs are concentrated $CaCl_2$ brines. Seawater from the Goubet el Kharab bay moves into the subsurface through fissures in basaltic volcanic barrier (SAN JUAN et al., 1990). In transit, the deeper circulating seawater becomes heated due to the thin lithosphere existing beneath the rift, with Moho only at a few kilometers depth (RUEGG, 1975; LÉPINE; HIRN, 1992) and presumably reacts with the basaltic bedrock before surfacing around the lake edge as hot $CaCl_2$ brine springs. Similarly to those of the Mid-Ocean Ridge hydrothermal systems, they occur with seawater salinity or slightly higher. Mixing of the $CaCl_2$–rich bearing hot spring waters with cooler less altered seawater springs, together with evaporative concentration has led to massive precipitation of gypsum and has

produced the high salinity of the present open lake, the second most saline water body of the world.

Hardie (1990) called attention to the Sergipe-Gabon Aptian evaporite case. In the Sergipe basin (Brazil), the evaporite sequence (Ibura Member of the Muribeca Formation, up to 800m thick) is a $MgSO_4$ free potash deposit made up of cycles composed of halite, carnallite and sylvite (MEISTER; AURICH, 1972; SZATMARI; CARVALHO; SIMÕES, 1979). Most significantly, several of these cycles carry thick units of $CaCl_2$ mineral tachyhydrite ($CaCl_2.MgCl_2.6H_20$) (WARDLAW, 1972; BORCHERT, 1977).

The same cyclic potash deposit is found in the Congo Basin, the African counterpart basin (BELMONTE; HIRTZ; WENGER, 1965). Such $CaCl_2$ rich deposits cannot be derived from the evaporation of seawater with the composition of present-day oceans, a geochemical dilemma noted by Wardlaw (1972) and Borchert (1977). Yet it was demonstrated that these deposits are clearly primary precipitates, a conclusion fully supported by textural evidence (WARDLAW, 1972; SZATMARI; CARVALHO; SIMÕES, 1979). Furthermore, analysis of concentration of trace elements in the halite, carnallite and tachyhydrite of Sergipe, Gabon, Congo and Angola basins made by Wardlaw and Nichols (1972) found elevated concentrations in comparison with other halite deposits and modern seawater.

Based on the evidence that each cyclic sequence must record progressive evaporative concentration of primary $CaCl_2$ brines, Hardie (1990) proposed that the tachyhydrite deposits are non-marine evaporites formed primarily from $CaCl_2$ hydrothermal waters, derived from the interaction between the rift sediments/basement bedrock and hot meteoric groundwaters/deeply circulated seawater. In the case of deeply circulating seawater, there must be a subsurface connection between the isolated potash basins and the proto Atlantic Ocean. Hardie (1990) also mentioned evidence for hydrothermal mineralization at African/Brazilian margin, with Pb deposits occurring in Lower Cretaceous sandstones of the Gabon Basin (CAIA, 1976); Pb and Cu deposits in Lower Cretaceous of Araripe Basin, northwest of the Sergipe Alagoas Basin (VAN EDEN, 1979) and in the Benue Through of Nigeria (LAZNICKA, 1976); Zn deposits in Lower Aptian gypsiferous carbonates and siliciclastics; Cu deposits in the Upper Cuvo sediments of Kwanza Basin (VAN EDEN, 1979; CAIA, 1976) and barite and manganiferous limestone beds of Aptian age in Mossamedes Basin, Angola (FRANKS; NAIRN, 1973).

Garrett (2004) considered the probability that these deposits were formed by a brine similar to that found in some of the modern rift systems (East African rift), with rift brines during Cretaceous times flowing into a closed, shallow inland playa-type lake in a hot and arid subsiding basin. Such brines would form these deposits without crystallizing the normal seawater companion masses of calcite and gypsum. Additionally, Garret (2004) speculates that the geothermal nature of these brines would have also been a necessity in forming such deposits, since at present times, even in the harshest deserts and hottest conditions (such as at the Dead Sea, Bristol Lake and Salton Sea solar ponds) bischoffite $MgCl_2.6H_20$, a companion and predecessor mineral in the deposits, rarely forms, except for small amounts in isolated locations; Tachyhydrite essentially never is crystallised, except as an occasional rare mineral. It precipitates in low-humidity areas such as the high-Andes or Antarctica, but the tachyhydrite deposits occur in tropical zones and near oceans in the geological record. Thus, it would appear that only geothermal brines could evaporate at high enough temperatures to form such massive tachyhydrite deposits. As a further indication, the potash deposits in both Congo and Brazil still have abnormally high temperatures, such as 44^0C at 500m depth in the Sergipe salt mine (MRAZ et al., 1996).

Some criteria that point out to the likelihood of $CaCl_2$ hydrothermal activity in evaporitic depositional basins are: rift basins associated with extensional faulting; volcanics interbedded with the rift sediments or with the evaporites themselves; plutons underlying or intruding into the rift sediments; Pb-Zn-Cu-Fe-Mn-Ba hydrothermal deposits in fractures in the bedrock at rift margins or underlying the rift; as veins and pods with the permeable rift sediments themselves; or, in unsual cases, as stratiform ores in the basin center sedimentary sequence that carries the evaporites, particularly basal bituminous shales or marls of a perennial lakes facies (HARDIE, 1990).

One of the geochemical clues to a hydrothermal $CaCl_2$ origin of the source waters would be higher concentrations of the heavy metals Pb, Zn, Cu, Fe and Mn greater than seawater as trace elements in the evaporite minerals, once Cl complexation increases at temperatures near greenschist facies, carrying great amount of metals from the host rock during interaction. These metals may occur in the form of fine and sparse mineral inclusions (hematite, galena), as dissolved species in the brines trapped in fluid inclusions or in cation sites in the saline minerals.

Nunn and Harris (2007) modeled the flux of water seeping through barriers into isolated basins as a source of water and solute and included in their simulations the

flow through the volcanic Walvis-Ridge in the Santos Basin. They pointed out that their model reconciles the apparent discrepancy between the lithologic and organic geochemical evidence of saline lake water and the absence of marine fossils. Besides, they concluded that although seepage through a barrier is not sufficient to maintain a large water body such in the South Atlantic rift basins, this process is a viable source of solutes. Calculations of water flux through the Walvis-Ridge Rio Grande rise demonstrated the extreme sensitivity of flow rates to hydraulic conductivity, that in volcanic rocks range over 8 orders of magnitude from $10^{-9}m^2$ to $10^{-17}m^2$ (equivalent to hydraulic conductivities of 10^{-2}m/s to 10^{-10}m/s for seawater at surface tempearture and pressure). At hydraulic conductivities > 10^{-4}m/s, the barrier is essentially transparent, so that water flux through the barrier compensates completely for water loss to evaporation and lake level is nearly identical to sea level; at hydraulic conductivities of 10^{-5} to 10^{-6}m/s, seawater seepage still supplies a significant fraction of the water flow to the basin and at hydraulic conductivities of 10^{-8}m/s or less, the barrier is effectively impermeable and the rift lake is entirely dependent on precipitation or overflow from adjacent rift basins for water supply. Additionally, in simulations with the highest barrier permeability and most humid conditions, the fraction of water in the lake derived from seepage was 70%; in all other cases, the fraction of water derived from seepage was no greater than 20%, enhancing the importance of 'rift-interior drainage' influx to the basin and consequently the model of hybrid brines for the Barra Velha paleolake.

In recent literature, it has been documented from fluid inclusions studies in halite (LOWENSTEIN et al., 2001; TIMOFEFF et al., 2006) and from Mg contents in calcitic fossils (SANDBERG, 1983; 1985; MORSE et al., 1997), that seawater major ions have varied in the Phanerozic Eon. The reasons for this long-term variations includes fluctuation on hydrothermal discharge through Mid-Ocean Ridges (HARDIE, 1996), changes in volcanic activity and continental weathering flux (BERNER, 2004; DEMICCO et al., 2005; ARVIDSON et al., 2006) and variations on dolomite contents formed in the oceans (HOLLAND; ZIMMERMAN, 2000; HOLLAND, 2005). Hardie (1996) proposes that seawater composition through geological record is defined mainly by the ratio between average compostion of river waters and hydrothermal brines derived from Mid-Oceanic Ridges, in addition to solid phases precipitation of $CaCO_3$ and SiO_2. Oceans with $CaCl_2$-rich and $MgSO_4$-poor composition through evaporative concentration, as proposed for Aptian times, are related to periods of rapid ocean spreading, high influx of hydrothermal brines in Mid-Ocean Ridges and high level of

seawater. The $CaCl_2$ oceans in Aptian times enhance the fact that also marine seepage alone, without hydrothermal interactions with the volcanic barrier, could have contributed also as source of solutes into the basin.

Implications in geotectonic context

The basinwide evaporites are thick basin-filling evaporite units (>100m), often described as ‘saline giants’ or ‘mega evaporites’, with salt sequences typically extending across large areas of the central parts of sedimentary basins. They contain textural evidence of different but synchronous depositional settings ranging from deepwater to saltern to mudflat, having at moments of evaporite deposition, saturation with the same mineral phase across large areas of the basin. The basinwide evaporites are a response to underfilled marine-seepage hydrologies and require complete hydrographic isolation from the ocean and a subsealevel water surface in order to maintain the required throughput/seepage of the brine (WARREN, 2006). Throughout Earth history, basinwide evaporites tends to accumulate during very short phases in three tectonic settings, related to specific stages of the Wlison Cycle (Figure 23): Areas of rifting continental plates; areas of converging continental plates (collision belts) and areas of intracontinental or intraplate sags. Due to this condition, basinwide evaporites are not accumulating anywhere on the surface of the world today as the necessary interactions between tectonics, hidrology and climate do not exist (WARREN, 2006). The evaporite deposits are classified into three diferent models as follows: Deep Water-Deep Basin; Shallow Water-Deep Basin and Shallow Water-Shallow basin (OCHSENIUS, 1877; HSU, 1973; WARREN, 1989; KENDALL, 1992). Examples include the Zechstein Basin of Europe, the Late Miocene sub-basins in the Mediterranean and the South Atlantic rift basins.

FIGURE 23 – RELATIONSHIP BETWEEN WILSON CYCLE AND GIANT EVAPORITIC BASINS

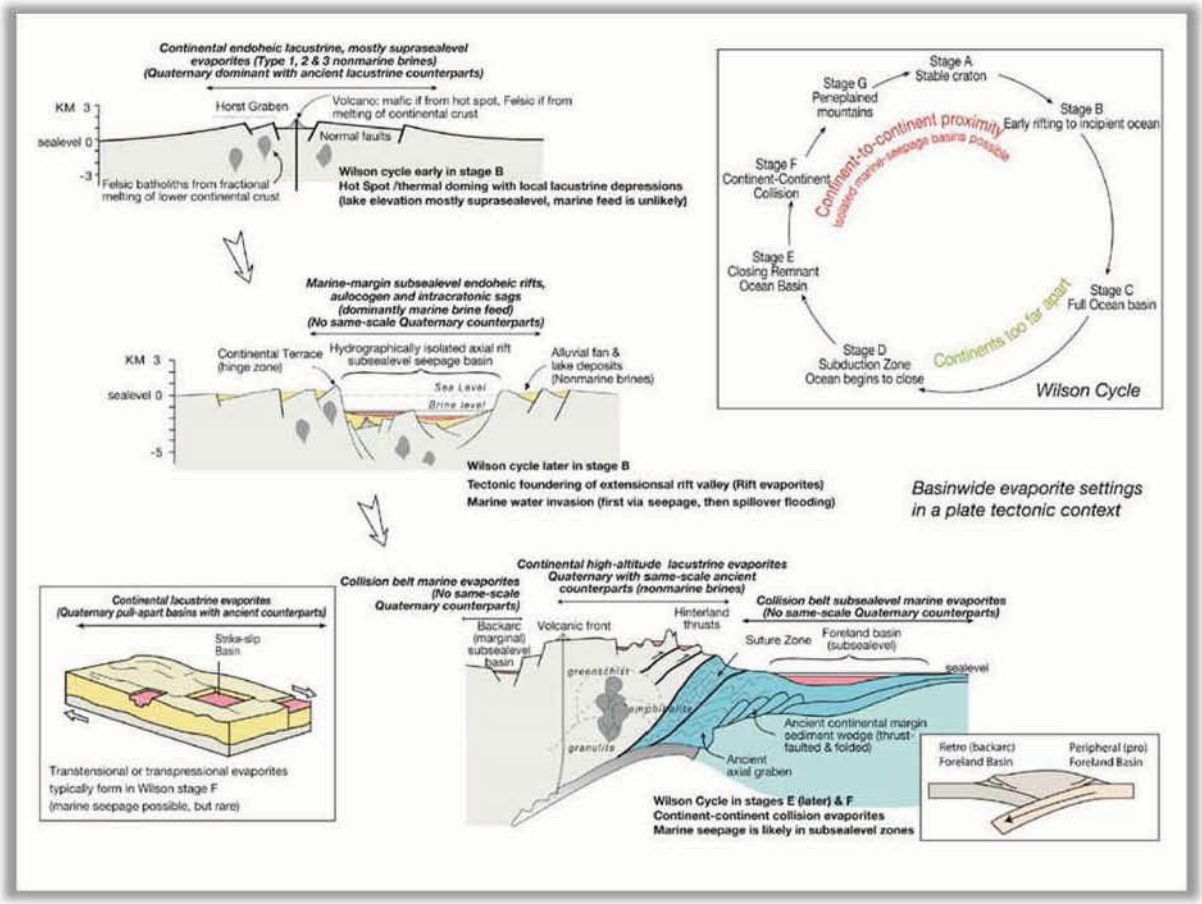


FIGURE CAPTION: Tectonic settings of basinwide evaporite deposition in the past (no quaternary counterparts) and Quaternary setting of large continental evaporite basins in the framework of Wilson Cycle (stages A-G) after Warren (2016).

FIGURE 24 – COMPARISON BETWEEN ANCIENT BASINWIDE AND OTHER EVAPORITIC DEPOSITS

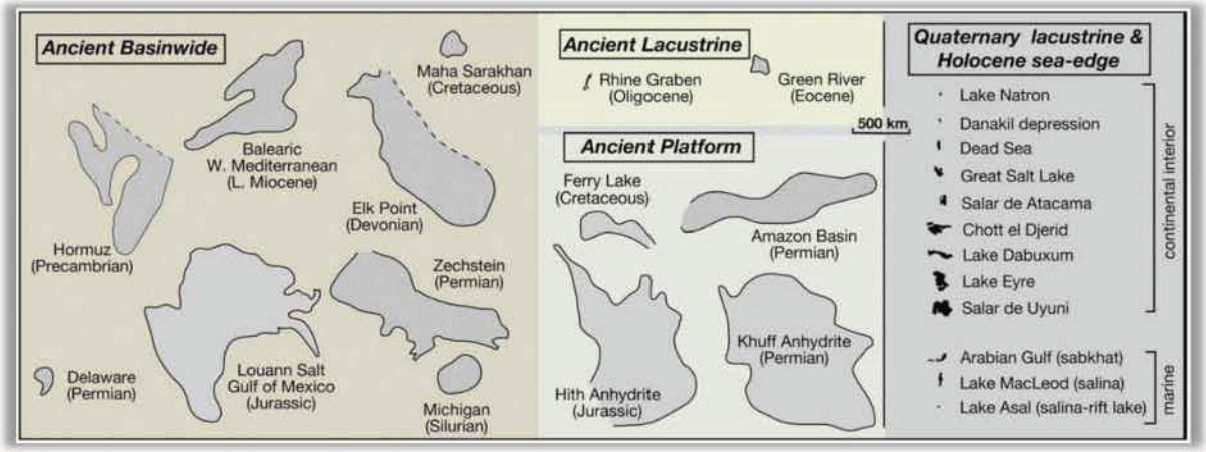
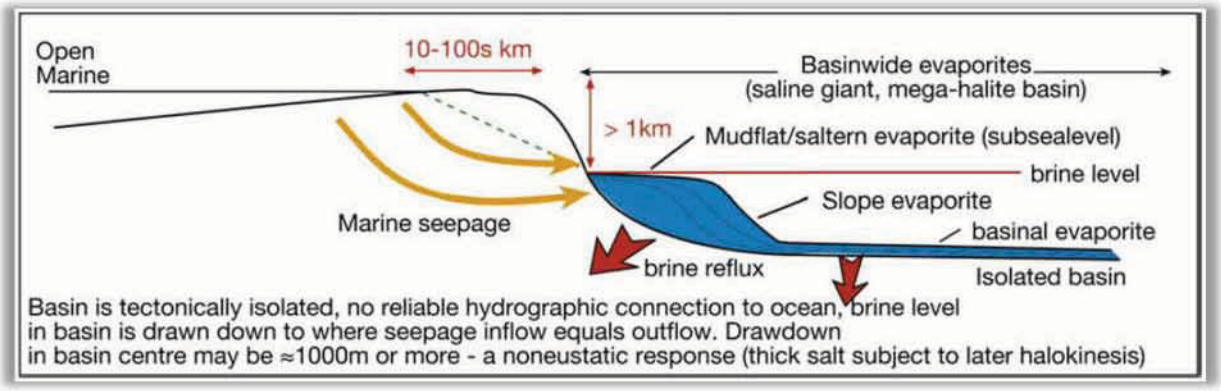


FIGURE CAPTION: Quaternary evaporite depositional settings offer same-scale analogs only for ancient lacustrine reservoir systems after Warren (2014).

Unlike the relatively small volumes of marine-fed salts being deposited in the Lake Assal depression, the best modern example of a shallow water - deep basin

marine fed rift, the volumes of salt deposited in ancient rift sags could be enormous (Figure 24). In the South Atlantic, the salt basin was approximately 2500 km long, some 400 km wide at its southern end in the Santos Basin and tapered northward to less than 100 km wide in the Sergipe Alagoas Basin. Prior to halokinesis, the original salt thickness, according to mass balance calculations, in the various sub-basins was around 2km (SZATMARI, 2000). Most of the salt was deposited as halite in a series of saline lakes/salterns, within a pre-existing continental rift depression, with a floor about 2km below sea level. Marine flooding ended the depression's isolation from the sea in the Late Aptian (DIAS, 1998; SZATMARI, 2000). In the Santos basin, there are intercalations of bittern salts (tachyhydrite/carnallite/sylvite) with these halite deposits and the presence of tachyhydrite ($CaMg_2Cl_6.12H_2O$) could be the evidence that the hypothesized $CaCl_2$ hydrothermal brines act in supplying calcium until the late stages of evaporitic deposition.

FIGURE 25 - DETAIL OF BASINWIDE EVAPORITIC SETTING AFTER WARREN (2016)



According to Warren (2006) the basin fill of such huge ancient sequences starts off dominated by deeper water laminated and ressedimented salts that pass up-section into shallow-water salterns, pans, mudflats or continental playas. Saltern textures (salt pan and salina) dominate basinwide deposits, although basin and slope deposits can also occur, especially in the early stages of each depositional cycle. Sometimes in the gypsum stages of an evaporite fill, the saltern constructs a platform area in the basin with deeper water sulfate laminites accumulating in the central part of the basin. At other times the basin centre had filled and shallowed to where a saltern extended across the entire depositional area of the basin (Figure 25). The transition gypsum-halite in many basinwide evaporites could be represented in the South Atlantic rift basin by evaporative carbonate-halite instead of gypsum-halite transition, since, as

proposed earlier, the interaction of waters derived from weathering of basalts and hydrothermal brines derived from reaction between seawater and Walvis-Rio Grande volcanic barrier would have saturated the paleolake in $CaCO_3$, with rare sulfate anions, highlighting the importance of basalts in alteration of chemical divides in evaporative basins. This model does not rule out the presence of gypsum layers in the sequence, which can be explained by occasional seawater overflows through the volcanic barrier, with this process being the exception rather than the rule. (Figure 27).

In terms of hydrology, during the transition Barremian-Aptian, characterized by a shale with high TOC, and considering the advance of tectonic subsidence, the water level in the basin is drawn down until the volume of water lost equals the volume of inflow (hydrologic equilibrium), creating a potentiometric gradient between the level of water in the basin and its surroundings. Such below sea level basins, starts to attract not only marine seepage, but also groundwater and drainage waters from adjacent areas in the internal portion of the rift, with seawater entering mostly as resurging brines through springs in the basin floor.

In a hydrological situation where a previous rift basin becomes a marine-fed depression, the basin water level falls and surface water concentration increases to where dense saline brines begin to sink into the underlying succesion. The water level will fall until the volume of water lost from the basin by a combination of evaporation and reflux leakage equals the volume entering by influx seepage of marine and rift-interior drainage waters. The hydrological equilibrium in some basins occurs at gypsum saturation, in other basins at halite saturation; in the present work it is suggested that hydrological equilibrium could be attained at calcite saturation. This equilibrium could occur when the water level is a water surface (subaqueous evaporites deposition dominates represented by arborescent calcite and laminites) or when the water level is below the surface of sediments (evaporitic mudflat deposition dominates represented by displacive/replacive spherulitic calcite).

In all situations of holomitic subaqueous and salt pan evaporites, the necessary hydrology creates a cone of refluxing brine. This leaky plume of dense brine bathes the accumulating evaporites in saturated and supersaturated water as the plume sinks, spreads and diffuses into the underlying regional hydrology, situation named by Warren (2006) as a *brine curtain*. The process is brine reflux with the geometry outlined by salt-saturated pore waters defining the *brine curtain*. Rates of brine escape and brine residence time within the curtain controls most of the

backreactions cited earlier. As emphasized by the same author, once the *brine curtain* is established and actively cycling hypersaline groundwaters, it is not easily displaced by short-term inflows of less-dense marine or meteoric groundwaters. The curtain creates an autochtonous hydrology of stable hypersaline pore waters where evaporites can continue to accumulate as secondary cements and alteration haloes (figure 26). Such conception by Warren (2006) led him to compare the hydrologies of ancient basinwide evaporites and Quaternary continental lakes, pointing out that unlike the hydrology of the former, the *brine curtain* in many Quaternary continental lakes fades at depths not far below the surface of the lake sediments. In lakes such as Lake Eyre and Lake Amadeus (Australia), or the sabhkas of the Abu Dhabi coast, the *brine curtain* is destroyed at depths of a few meters by dilution from resurging arteasian waters, preventing thick accumulation of bedded salts.

The bedded carbonates of the Barra Velha Formation could be understood on a small scale as salt pan evaporites with facies alternation controlled by variation of groundwater level influenced by local climate in a ponded evaporitic brine, like modern continental evaporites. On a larger scale, they could represent one of several depositional cycles created in ponded evaporitic brines distributed in hydrologically interconnected sub-basins in a context of a huge sub-sea level and hydrographically closed evaporitic basin, fed by marine hydrothermal seepage and rift-interior drainage waters. In spite of the local predominance of climatic effects in the alternation of facies, to fully understand the sedimentology of the basin, it is necessary to consider the water-level, on a higher order, to be controlled by the potentiometric gradient existent between ocean level and basin level, influencing directly moments of ressedimentation of evaporitic crusts and temporary disconection of sub-basins with different water levels throughout the depositional area (Figure 28). In this way, the large ancient evaporitic basins are excellent analogues to initiate accurate regional stratigraphic correlations. It is the intersection of local effects and regional effects that possibly creates the depositional geometries of such outstanding evaporitic deposits.

FIGURE 26 - SCHEMATIC OF A BRINE CURTAIN IN A MARINE-FED AND A METEORIC-FED EVAPORITIC SETTING (AFTER WARREN 2016)

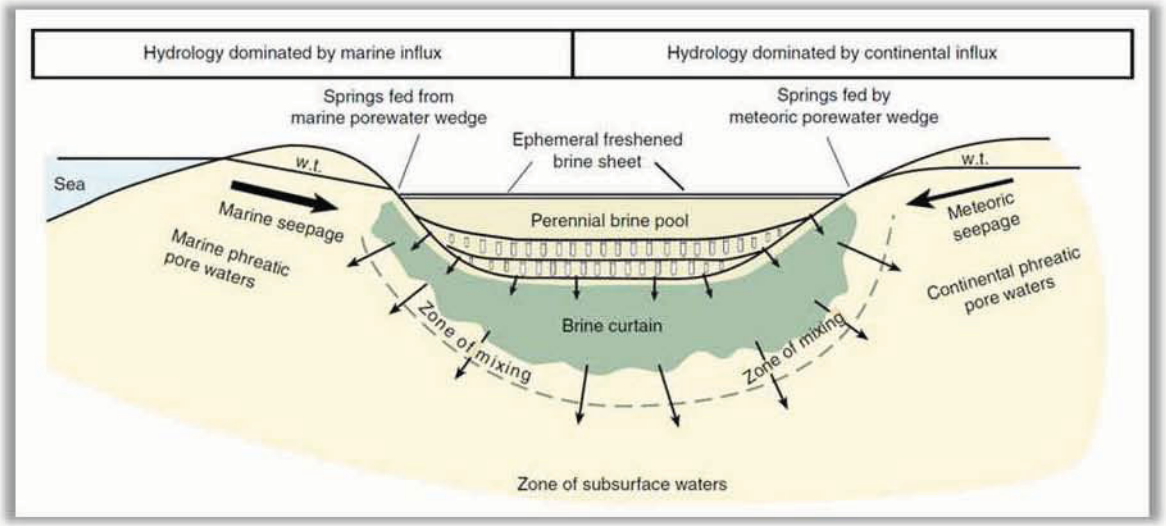


FIGURE 27 – SEQUENCE STRATIGRAPHIC MODEL FOR BASINWIDE EVAPORITE DEPOSITION IN SOUTH ATLANTIC

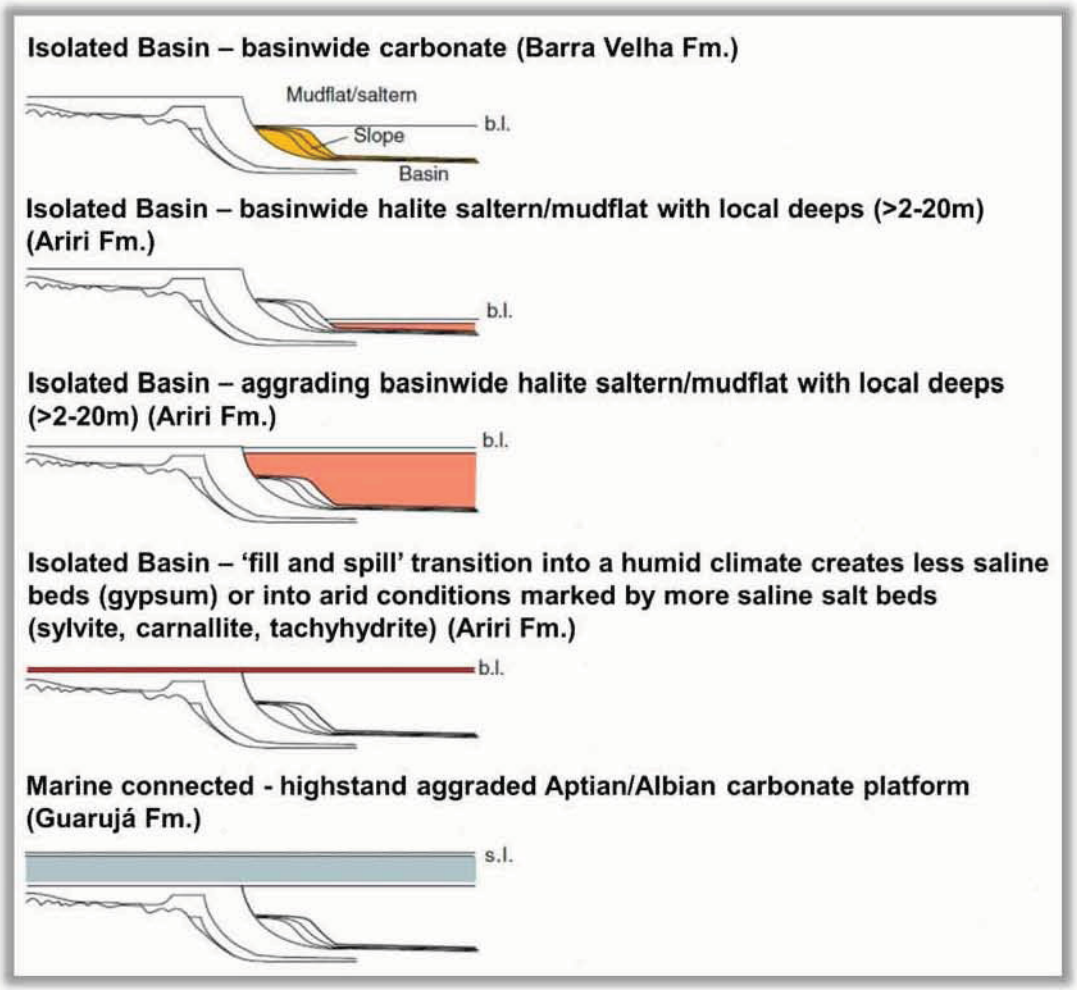
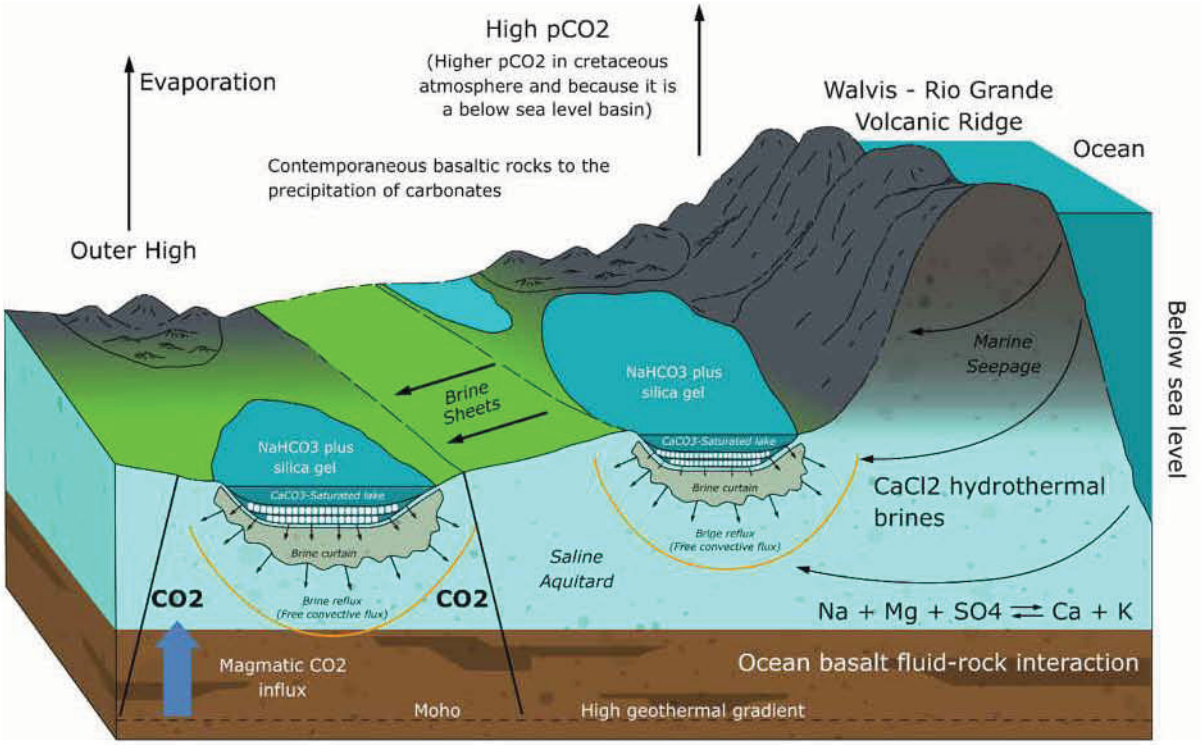


FIGURE CAPTION: Sequence stratigraphic model for basinwide evaporite deposition in a basin undergoing complete isolation from a surface connection to the world's ocean and subsequent drawdown adaptated for South Atlantic sag phase (modified of KENDALL, 1988; TUCKER, 1991; WARREN, 2006)

FIGURE 28 - DEPOSITIONAL MODEL FOR THE PRECIPITATION OF BEDDED CARBONATES IN THE BARRA VELHA FORMATION



CONCLUSIONS

- Facies analysis of bedded carbonates of the Barra Velha Formation, in Santos Basin, with their architecture reflecting the heterogeneity and small scale variation known in continental systems, permits the recognition and interpretation that carbonates mimetize evaporitic sedimentation precipitating as calcium carbonate evaporites, with several petrographic characteristics similar to the criteria established by Lowenstein & Hardie (1985).
- Highly elevated ^{18}O SMOW sign in clumped isotope of the arborescent calcite crystals led to the interpretation that the Barra Velha paleolake behave as a highly evaporated endorheic saline lake, common in closed basins within rift settings.
- It is herein proposed that the entire sag phase of the Santos Basin, from the carbonate deposits up to the halite-carnallite-tachyhydrite deposits, forms an unusual basinwide evaporite sequence, with an evaporative carbonate-halite transition instead of the classical gypsum-halite. A hypothesis for such unusual transition is based on the formation of hybrid brines by the interaction between rift-interior drainage brines with Na-HCO_3 filliation (weathering of penecontemporaneous basalts) and $CaCl_2$ hydrothermal brines (derived from

marine seepage to a below sea level depression, its composition modified by the reaction at depth between seawater and basalt). The resulting hybrid brines, saturated the paleolake in $CaCO_3$ with a minimum of sulfate anions. A Ca-rich Early Cretaceous ocean, with lower concentrations of Mg and SO_4 (Hardie, 1996), would make such composition of the paleolake still easier to achieve. This model does not rule out the presence of gypsum layers in the sequence, which can be explained by occasional seawater overflows through the volcanic barrier, with this process being the exception rather than the rule.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank to Petrobras Research Center (CENPES) for supporting this master degree project and for providing the infrastructure and laboratory facilities for the petrography and geochemical analysis; the Geochemical Lab of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for strontium isotope analysis; the Minerals and Rocks Analysis Laboratory (LAMIR) of the Federal University of Parana (UFPR); the Laboratory for Stable Isotope Geochemistry of Caltech University for the Clumped Isotope Analysis and the Neptune Isotope Laboratory of Miami University for the LA-ICP-MS analysis.

We thank the Reservoir Management of Petrobras, in special the geologist Carlos Henrique de Lima Bruhn, for releasing the data and supporting this master degree project; the sedimentology and stratigraphy group of Petrobras Research Center (CENPES) for the discussions during the elaboration of this paper.

We thank the geologist Dr. Rogério Schiffer and Petrobras geologist's participants of an internal Petrobras project about the genesis of the Pre Salt rocks, which discussed intensively the abiotic features of the crystals in petrography and its geochemistry, and served as inspiration for this master's project.

We thank the Petrobras research center geologist's Leonardo Tedeschi, Raphael Amora and Milene Freitas for the support in the geochemical interpretations.

We thank Prof. Barry Maynard and Dr. Laury Medeiros for their comments and suggestions that greatly improved this article.

REFERENCES

AFFEK, H. P.; Eiler, J. M. Abundance of mass 47 CO2 in urban air, car exhaust, and human breath. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 70, p. 1–12, 2006.

ARP, G.; REIMER, A.; REITNER, J. Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. **Journal of Sedimentary Research**, v. 73, n. 1, p. 105–127, 2003.

ARTHURTON, R. S. Experimentally produced halite compared with Triassic layered halite-rock from Chesire, England. **Sedimentology**, v. 20, p. 145-160, 1973.

ARVIDSON R. S. et al. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 583–594, 2006.

ASLANIAN, D. et al. Brazilian and African passive margins of the Central Segment of the South Atlantic Ocean: kinematic constraints.**Tectonophysics** (Special Issue: role of magmatism), v. 468, p. 98-112, 2009.

BAHNIUK, A. M. et al. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codo Formation (northeast Brazil): Implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology**, v. 62, p. 155-181, 2015.

BAKER J. C. et al. Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen Gunnedah-Sydney Basis system, eastern Australia. **J. Sediment Res**., v. 65, p. 522–530, 1995.

BARRON, E. J. A warm, equable Cretaceous: The nature of the problem. **Earth Science Reviews**, v. 19, p. 305-338, 1983.

BELMONTE, Y.; HIRTZ, P.; WENGER, R. The salt basins of the Gabon and the Congo (Brazzaville), a tentative paleogeographic interpretation. In: _____. **Salt Basins Around Africa**: proceedings of a joint meeting of the Institute of Petroleum and the Geological Society. London: Amsterdam, Elsevier, 1965. p. 55-78.

BERNER, R. A. A model for calcium, magnesium, and sulfate in seawater over Phanerozoic time. **American Journal of Science**, v. 304, p. 438– 453, 2004.

BOHACS, K. M. et al. Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated sequence-stratigraphic – geochemical framework. In: GIERLOWSKI-KODESCH, E. H.; KELTS, K. **Lake basins through space and time**. Tulsa: American Association Petroleum Geologists Studies in Geology, 2000. p. 3–34.

BONIFACIE M. et al. Experimental calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for the temperature estimates for all (Ca, Mg, Fe) CO3 carbonates digested at high temperature. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 200, p. 255-279, 2017.

BONTOGNALI, T. R. R. et al. Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates). **Sedimentology**, v. 57, p. 824–844, 2010.

BORCHERT, H. On the formation of Lower Cretaceous potassium salts and tachyhydrite in the Sergipe Basin (Brazil) with someremarks on similar occurrences in West Africa (Gabon, Angolaetc.). In: KLEMM, D. D; SCHNEIDER, H. J. **Time and strataboundore deposits**. Germany: Springer-Verlag, 1977. p. 94–111.

BOSCHETTI, T. et al. Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from northern Apennines (Italy): paleogeographic and hydrochemical implications. **Geologica Acta**, v. 9, p. 129-147, 2011.

CAIA, J. Paleogeographical and sedimentological controls of copper, lead and zinc mineralizations in the Lower Cretaceous sandstones of Africa. **Economic Geology**, v. 71, p. 409-422, 1976.

CARMINATTI, M.; WOLFF, B; GAMBOA, L. New exploratory frontiers in Brazil, 19th World Petroleum Congress, Madrid, Spain, WPC Proceedings, 2008.

CARPENTER, A. B. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. **Oklahoma Geological Survey Circular**, v. 79, p. 60-77, 1978.

CARROLL, A. R.; BOHACS, K. M. Stratigraphic classification of ancient lakes balancing tectonic and climatic controls. **Geology**, v. 27, p. 99–102, 1999.

CURTIS, R. et al. Association of dolomite and anhydrite in the recent sediments of the Persian Gulf. **Nature**, p. 679-680, 1963.

DELLA PORTA, G. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: Comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. In: Bosence, D. W. J. et al. **Microbial carbonates in space and time: Implications for global exploration and production**. London: Geological Society Special Publications 2015. v. 418, p. 17–68.

DEMICCO, R. V. et al. Model of seawater composition for the Phanerozoic. **Geology**, v. 33, p. 877–880, 2005.

RUITER, P. A. C. The Gabon and Congo Basins salt deposits. **Economic Geology**, v. 74, p. 419-431, 1979.

DIAS, J. L. **Análise sedimentológica e estratigráfica do andar aptiano em parte da margem leste do Brasil e no platô das Malvinas**: considerações sobre as primeiras incursões e ingressões marinhas do Oceano Atlântico Sul Meridional. 1998. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

DUFFY, C. J.; AL-HASSAN, S. Groundwater circulation in a closed desert basin: topographic scaling and climatic forcing. **Water Resources Research**, v. 24, n. 10, p. 1675–1688, 1988.

EARMAN, S.; PHILLIPS, F. M.; MCPHERSON, B. J. O. L. The role of “excess” CO2 in the formation of trona deposits. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 2217–2232, 2005.

EILER, J. M.; SCHAUBLE, E. 18O13C16O in Earth’s atmosphere. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 68, p. 4767–4777, 2004.

FAN, Y.; DUFFY, C. J.; OLIVER, D. S. Density-Driven Groundwater Flow in Closed Desert Basins: Field Investigations and Numerical Experiments. **J. Hydrol**., 196,139–184, 1997.

FLUGEL E. **Microfacies of Carbonate Rocks**: analysis, interpretation and application. N. Y.: Springer Berlin Heidel, 2004. 976 p.

FRANKS, S.; NAIRN, A. F. M. The equatorial marginal basins of West Africa. In: NAIRN, A. F. M.; STEHLI, F. G. **The Ocean Basins and Margins**. The South Atlantic, Plenum Press, 1973. v.1, p. 301-350.

FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J. R. Compilation of stable isotopefractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer, M. **Data of Geochemistry**. 6 ed. U.S.: Geological Survey Professional Paper, 1977. V. 440, chapter kk.

FRIEDMAN, G. M. Dolomite is an evaporite mineral: Evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. In: Zenger, D. H.; Dunham, J. B.; Ethington, R. L. **Concepts and Models of Dolomitization**. [S.l.]: Society of Economic Paleontologists Mineralogists Spec. Publ, 1980. n. 28, p. 69-80.

GARRETT, D. E. **Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: their deposits, processing, uses and properties**. Amsterdam: Elsevier, 2004. 476 p.

GARRELS R. M.; MACKENZIE F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes equilibrium concepts in natural water systems. **Advances in Chemistry**, v. 67, p. 222–242, 1967.

GHOSH, P. et al. 13C18O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 70, p. 1439–1456, 2006a.

GHOSH, P.; GARZIONE, C. N.; EILER, J. M. Rapid uplift of the Altiplano revealed through 13C-18O bonds in paleosol carbonates. **Science**, 311, 511–515, 2006b.

GHOSH, P. et al. Calibration of the carbonate “clumped isotope” paleothermometer for otoliths. **Geochim. Cosmochim.Acta**, v. 71, p. 2736–2744, 2007.

GIERÉ R. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and Ree: examples from the Bergell and Adamello Contact Aureoles (Italy). **Terra Nova**, v. 2, p.60–67, 1990.

GILFILLAN, S. M. V. et al. The noble gas geochemistry of natural CO2 gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1174-1198, 2008.

GOMES, P. O., et al. The outer high of the Santos Basin, Southern São Paulo Plateau, Brazil: pre-salt exploration outbreak, paleogeographicsetting, and evolution of the syn-rift structures. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2009, Cape Town. **Abstracts…** Cape Town: [s. n.], 2009. CD, 6p.

GOODACRE, I. R. **Microbial carbonates in lacustrine settings**: an investigation into the Carboniferous East Kirkton Limestone. 1999. 253 f. PhD thesis (Doctoral) - University of Aberdeen, Scotland, 1999.

HANOR, J.S. Origin of saline fluids in sedimentary basins. In: PARNELL, J. **Geofluids**: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins. London: Geological Society Special Publication, 1994. v. 78, p. 151–174.

HARDIE, L. A.; EUGSTER, H. P. The evolution of closed-basin brines. **Mineralogical Society America Special Paper**, v. 3, p. 273–290, 1970.

HARDIE L. A. Origin of Ca-Cl brines by basalt-seawater interaction: Insights provided by some simple mass balance calculations. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 82, p. 205-213, 1983.

_____. The roles of rifting and hydrothermal $CaCl_2$ brines in the origin of potash evaporites: an hypothesis. **American Journal Science**, v. 290, p. 43–106, 1990.

_____. Secular variation in seawater chemistry: an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. **Geology**, v.24, p. 279-283, 1996.

HARRIS, P. M. Toca Carbonate, Congo Basin: response to an evolving rift lake. In: MELLO, M. R.; KATZ, B. J. **Petroleum Systems of South Atlantic Margins**. [S.l.]: AAPG Memoir, 2000. v. 73, p. 341–360.

HAY, R. L. Zeolitic weathering in Olduvai Gorge. **Geological Society of America Bulletin**, Tanganyika, v. 74, p. 1281-1286, 1963.

HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E.E; DE ROS, L.F; Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, n. 12, p. 1285–1313, 2017.

HOLLAND, H. D.; ZIMMERMANN, H. The Dolomite Problem Revisited. **Internacional Geology Review**, v.42, p. 481-490, 2000.

HOLLAND, H.D. Sea level, sediments and the composition of seawater. **American Journal of Science**, v. 305, p. 220-239, 2005.

HOLWERDA, J**.** G.; HUTCHINSON, R. W. Potash-bearing evaporites in the Danakil area, Ethiopia. **Economic Geology**, v. 63 p. 124-150**,** 1968**.**

HSÜ, K. J.; RYAN, W. B. F.; CITA, M. B. Late Miocene desiccation of the Mediterranean. **Nature**, v. 242, 240–244, 1973.

HUNTINGTON, K. W. et al. Methods and limitations of ‘‘clumped’’ CO_2 isotope (D47) analysis by gas-source isotope-ratio mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v.44, p. 1318–1329, 2009.

JACKSON, M. P. A.; CRAMEZ, C.; FONCK, J. M. Role of subaerial volcanic rocks and mantle plumes in creation of South Atlantic margins: implications for salt tectonics and source rocks. **Marine and Petroleum Geology**, v. 17, p. 477–498, 2000.

JIANG, S.Y. et al. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine hydrothermal systems. **Phys Chem Earth**, v. 30, p. 1020–1029, 2005.

KASTNER, M. **An inclusion hourglass pattern in synthetic gypsum.** American Mineralogist, v. 55, p. 2128-2130, 1970.

KENDALL, C. G. S. C.; WARREN, J. K. Peritidal evaporites and their sedimentar assemblages. In: Schreiber, B.C. **Evaporites and hydrocarbons**. New York: Columbia University Press, 1988. p. 66-138.

KENDALL, A. C. Aspects of evaporite stratigraphy. In: Schreiber, B.C. **Evaporites and Hydrocarbons**. NewYork: Columbia University Press, 1988. p. 11–65.

KENDALL, A. C. Evaporites. In: WALKER, R. G.; JAMES, N.P. **Facies Models**: Responses to sea level change. [S.l.]: Geological Association of Canada, 1992. p. 375-409.

KHARAKA, Y. K; HANOR J. S. Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins. **Treatise Geochem**., v. 5, p. 499–540, 2004.

KUSZNIR, N. J.; KARNER, G. D. Continental lithospheric thinning and breakup in response to upwelling divergent mantle flow: applications to the Woodlark, Newfoundland and Iberia margins. **Imaging, Mapping and Modelling Continental Lithosphere Extension and Breakup**, v. 282, p. 389–419, 2007.

LAND, L. S.; PREZBINDOWSKI, D. R. The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, South central Texas. **Journal of Hydrology**, v.54, p. 51-74, 1981.

LARSON, R. L. Geological consequences of superplume Geology, v.19, p. 963-966, 1991.

LAST W. M. Lacustrine dolomite – an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences. **Earth Sci. Rev.**, v. 27, p. 221-263, 1990.

LAZNICKA, P. Lead deposits in the global plate tectonic model. In: Strong, D.F. **Metallogeny and Plate Tectonics**. Geological Association of Canada, Special Paper, 1976. v. 14, p.243-270.

LÉPINE, J.C.; HIRN, A. Seismotectonics in the Republic of Djibouti linking the Afar Depression and the Gulf of Aden. **Tectonophysics**, v. 209, p. 65-86, 1992.

LI, H. C.; KU, T. L. $\delta^{13}C$-$\delta^{18}O$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [Amsterdam], v. 133, n. 1/2, p. 69-80, 1997.

LIGHT, M. P. R.; POSEY, H. H. Diagenesis and its relation to mineralisation and hydrocarbon reservoir development: Gulf Coast and North Sea Basins. In: Chilingar, K.H.; Wolf, G.V. **Diagenesis III**. Oxford, Elsevier, 1992. p. 511-541.

LOWENSTEIN, T. K.; HARDIE, L. A. Criteria for recognition of salt-pan evaporites. **Sedimentology**, v. 32, p.627-644, 1985.

LOWENSTEIN, T. K. et al. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. **Science**, v.294, p. 1086-1088, 2001.

LOWENSTEIN, T. K.; RISACHER, F. Closed basin brine evolution and the influence of Ca–Cl inflow waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile. **Aquatic Geochemistry**, v. 15, n. 1, p. 71–94, 2009.

MACHEL, H. G. Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis. In: PAGEL, M, et al. **Cathodoluminescence in Geosciences**, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 271–302.

MAGEE, J. W. Late Quaternary lacustrine, groundwater, Aeolian and pedogenic gypsum in the. Prungle Lakes. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, Australia, v. 84, n.1-4, p. 3-42, May 1991.

MARTINI, A. M. **Hydrogeochemistry of saline fluids and associated water and gas**. 236f. Theses (Ph.D.and Master's) – Institution Amherst, University of Michigan, Ann Arbor, 1997.

MAZZULLO, S. J. Calcite pseudospar replacive of marine acicular aragonite, and implications for aragonite cement diagenesis. **Journal of Sedimentary Petrology**, Colorado, v.50, n.2, p. 409-422, 1980.

MCKIBBEN, M .A.; WILLIAMS, A. E.; OKUBO, S. Metamorphosed Plio-Pleistocene evaporites and the origins of hypersaline brines in the Salton Sea geothermal system, California: fluid inclusion evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Amesterdam, v.52, p. 1047–1056, 1988.

MEES, F. The development of a burkeite-dominated salt crust – an example of evaporite sedimentation in a saline pan with non-monomineralic deposits. **Sedimentology**, v.48, p. 1225-1233, 2001.

MEISTER, F. M.; AURICH, N. Geologic outline and oil fields of Sergipe Basin, Brazil. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, Tulsa, v.56, n. 6, p. 1034-1047, 1972.

MENZIES, M.; SEYFRIED, W. E. Basalt-seawater interaction: Trace element and strontium isotopic variations in experimentally altered glassy basalt. **Earth and Planetary Science Letters Elsevier**, Amsterdam, v.44, n.3, p. 463-472, 1979.

MOHRIAK, W. U. Deep seismic reflection profiling of sedimentary basins offshore Brazil: Geological objectives and preliminary results in the Sergipe Basin.J. **Geodynamics**, v. 20, p. 515-539, 1995.

MOHRIAK, W. U.; LEROY. S. Architecture of rifted continental margins and break-up evolution: insights from the South Atlantic, North Atlantic and Red Sea–Gulf of Aden

conjugate margins. **Conjugate Divergent Margins**, Special Publications, London, v. 369, p. 497-535, 2013.

MONTARON, B.; TAPPONNIER, P. A quantitative model for salt deposition in actively spreading basin. AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: AAPG Search and Discovery, 2010.

MONTY, C. L. V. The origin and development of cryptalgal fabrics. In: WALTER, M.R. **Stromatolites**. Amsterdam: Elsevier, 1976. p. 193–249. (Developments in Sedimentology, 20)

MOREIRA, J. L. P., et al. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, p. 531–549, 2007

MORSE, J. W.; WANG, Q.; TSIO, M. Y. Influences of temperature and Mg: Ca ratio on CaCO3 precipitates from seawater. **Geology**, v. 25, p. 85–87, 1997.

Moulin, M.; Aslanian, D.; Unternher, P. A new starting point for the South and Equatorial Atlantic Ocean. **Earth Science Reviews**, v. 97, n. 1-4, p. 59-95, 2010.

MRAZ, D. Z., et al. Evaluation of a Mining Panel in Taquari-Vassouras Potash Mine. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR ROCK MECHANICS, 2, 1996, Montreal. **Proceedings…** Montreal: [s.n.], 1996. pp. 85–92.

MUFFLER, L. J. P.; WHITE, D. E. Active metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton trough, southeastern California. **Geological Society of America Bulletin**, v. 80, p. 157-182. 1969.

NEEV, D.; EMERY, K. O. The Dead Sea: depositional processes and environments of evaporites. **Geol. Survey Israel Bulletin**, v.41, 1967.

NUNN, J. A.; HARRIS, N. B. Subsurface seepage of seawater across a barrier; a source of water and salt to peripheral salt basins. **GeoSience World Bulletin**, v. 119, p. 1201-1217, 2007.

OCHSENIUS, C. **Die Bildung der Steinsalzlager und Ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der egeln'schen Mulde**. Halle: C.E.M Pfeffer, 1877.

OHMOTO, H.; RYE, R. O. Isotopes of sulfur and carbon, In: BARNES, H. L. **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits**. 2 ed. New York: Wiley Press, 1979. pp. 509–567.

PECORAINO, G.; D'ALESSANDRO, W.; INGUAGGIATO, S. The other side of the coin: geochemistry of alkaline lakes in volcanic areas. In: ROUWET, D. et al. **Volcanic Lakes**. Berlin: Springer, 2015. p. 219–237.

PEREIRA, M. J.; FEIJÓ, F. J. Bacia de Santos. Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8, p. 219-234, 1994.

PEREIRA, M. J.; MACEDO, J. M. A Bacia de Santos: perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira**. Boletim Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 3-11, 1990.

RICHARDSON, S. H. et al. Major and trace elements and Nd and Sr isotope geochemistry of basalts from the Deep Sea Drilling Project Leg 74 Walvis Ridge transect. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project** , v.74, p. 739–754, 1984.

RIDING, R. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. **Geologia Croatica**, v. 61, p. 73–103, 2008.

RODRIGUEZ BLANCO, J. D.; SHAW, S.; BENNING, L. G. A route for direct crystallization of dolomite. **American mineralogist**, v. 100, p. 1172 –1181, 2015.

RONA, P. A. Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges. **Geophy. Monogr. Ser.** p. 188-350, 2010.

ROSEN, M. R.; WARREN, J. K. The origin and significance of groundwater seepage gypsum from Brystol Dry Lake, California, USA. **Sedimentology**, v. 37, p.983-996, 1990.

ROSEN, M. R. The importance of groundwater in playas: A review of playa classifications and the sedimentology and hydrology of playas. In: ROSEN, M. R. **Paleoclimate and Basin Evolution of Playa Systems**. Boulder: Geological Society of America, 1994. p. 1–18. (Special Paper, 289).

ROSENBAUM, J.; SHEPPARD, S. M. F. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 50, p. 1147–1150, 1986.

ROUCHY, J. M., TABERNER, C., PERYT, T. M. Sedimentary and diagenetic transitions between carbonates and evaporites. **Sedimentary Geology**, v. 140, p. 1-8, 2001.

ROSS, D.J. Botryoidal high-magnesium calcite marine cements from the Upper Cretaceous of the Mediterranean region. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 61, n.3, p. 349-353, 1991.

RUBIN, J. N.; HENRY, C. D.; PRICE, J. G. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. **Chemical Geology**, v. 110, p. 29–47, 1993.

RUEGG, J. C. Structure profonde de la croûte et du mateau supérieur du Sud-Est de l'Afar d'après les données sismiques. **Annals of Geophysics**, v. 31, p. 329-360, 1975.

SASS, E.; STARINSKY, A. Behavior of strontium in subsurface calcium chloride brines: Southern Israel and Dead Sea rift valley. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 885–895, 1979.

CERALDI, T. S.; GREEN, D. Evolution of the South Atlantic Lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. In: CERALDI, T. S.; HODGKINSON, R. A.; BACKE, G. **Petroleum geoscience of the west African margin**. London: Geological Society, 2016. (Special Publications, 438)

SALLER, A. et al. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. **AAPG Bulletin**, v.100, n. 7, 2016.

SANJUAN, B.; MICHARD, G.; MICHARD, A. Origine des substances dissoutes dans les eaux des sources thermals et des forages de la région Asal-Ghoubbet (République de Djibouti). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 43, p. 333–352, 1990.

SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; PRINZHOFER, A. Origin of CO_2 in Brazilian basins. ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2012, California. **Abstracts…** California: AAPG Search and Discovery, 2012.

SANDBERG, P. A. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy. **Nature**, v. 305, p. 19–22, 1983.

SANDBERG, P. A. Nonskeletal aragonite and pCO2 in the Phanerozoic and Proterozoic. In: SUNDQUIST, E.T.; BROECKER, W. S. **The Carbon Cycle and Atmospheric CO2, Natural Variations Archean to Present**. Washington, DC: American Geophysical Union, 1985. p. 585–594. (Geophysical Monograph, 32).

SHARMA, S. D.; PATIL, D. J.; GOPALAN, K. Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO2 from magnesite-phosphoric acid reaction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 589–593, 2002.

SCHAUBLE, E. A.; GHOSH, P.; EILER, J. M. Preferential formation of 13C 18O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 70, p. 2510–2529, 2006.

SCHREIBER, B. C. 1998. Sedimentary and diagenetic transitions between carbonates and evaporites. INTERNATIONAL SEDIMENTOLOGICAL CONGRESS, 15, 1998, Alicante. **Abstract…** Alicante: Universidad de Alicante, 1998. v. 704-705.

SIRBESCU, M. L. C.; NABELEK, P. I. Dawsonite: An inclusion mineral in quartz from the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota. **Am. Miner.**, v. 88, p. 1055–1060, 2003.

SMITH J. W.; MILTON C. Dawsonite in the Green River formation of Colorado. **Econ. Geol**., v. 61, p. 1029–1042, 1966.

SMOOT, J. P.; LOWENSTEIN, T. K. Depositional environments of non-marine evaporites. In: MELVIN, J. D. **Evaporites, Petroleum and Mineral Resources**. Amsterdan: Elsevier Science, 1991. p.189-347. (Developments in Sedimentology, 50)

SOUZA, R.S. et al. Petrology of the Hydrothermal and Evaporitic Continental Cretaceous (Aptian) Pre-Salt Carbonates and Associated Rocks, South Atlantic Santos Basin, Offshore Brazil In: AAPG/ACE annual convention & exhibition, Salt Lake City, USA, Abstracts, 2018

SPADAFORA, A. et al. Microbial biomineralization processes forming modern Ca:Mg carbonate stromatolites. **Sedimentology**, v. 57, p. 27–40, 2010.

STOLPER, D. A.; EILER, J. M. Diagenesis of phosphorites through time as recorded by clumped isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 181, p. 238-259. 2016.

SZATMARI, P.; CARVALHO, R. S.; SIMÕES, I. A. A comparison of evaporate facies in the Late Paleozoic Amazon and the Middle Cretaceous of South Atlantic salt basins. **Economic Geology**, v. 74, p. 432-447, 1979.

SZATMARI, P. Habitat of petroleum along the South Atlantic Margins. In: Mello, M.R.; Katz, B.J. **Petroleum Systems of the South Atlantic Margins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologist, 2000. v. 73, p. 69-75. (Memoir series, 73).

SZATMARI, P.; MILANI, E. J. Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift. **Marine and Petroleum Geology**, v. 77, p. 567-596, 2016.

TALBOT, M. R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 80, n. 4, p. 261-279, 1990.

THOMPSON, D. L.; STILWELL, J. D.; HALL, M. Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: pre-salt coquinas of Brazil and West Africa. **Gondwana Research**, v. 28, p. 26–51, 2015.

TIMOFEEFF, M. N. et al. Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.70, p. 1977–1994, 2006.

TOSCA, N. J. et al. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 306, p. 11-22, 2011.

VALETTE. J. N. Geochemical study of Lake Assal and Ghoubet el Kharab (T.F.A.I.). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE AFAR REGION AND RELATED RIFT PROBLEMS, BAD BERGZABERN, 14, 1974, Stuttgart. **Proceedings…** Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1974. v. 1, p. 239-250.

VASCONCELOS, C. et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. **Nature**, v. 377, p. 220–222, 1995.

VASCONCELOS, C. et al. Calibration of the $\delta^{18}O$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and nature environments. **Geology**, v. 33, p. 317–320, 2005.

VAN EDEN, J. G. Stratiform copper and zinc mineralization in the Cretaceous of Angola. **Economic Geology**, v. 74, p. 1154-1161, 1979.

VENGOSH, A. et al. A multi-isotope (B, Sr, O, H and C) and age dating (^{3}He -^{4}He and ^{14}C) study of groundwater from Salinas Valley, California: Hydrochemistry, dynamics, and contamination processes. **Water Resources Research**, v. 38, p. 1008, 2002.

VON DAMM, K. L. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: HUMPHRIS, S. E. et al. **Seafloor hydrothermal systems**. Washington: American Geophysical Union, 1995. p. 222–247.

WANAS, H. A. Pseudospherulitic fibrous calcite from the Quaternary shallow lacustrine carbonates of the Farafra Oasis, Western Desert, Egypt: a primary precipitate with possible bacterial influence. **Journal of African Earth Sciences**, v. 65, p. 105–114, 2012.

WANG, Z.; SCHAUBLE, E. A.; EILER, J. M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 68, p. 4779–4797, 2004.

WARDLAW, N. C. Unusual marine evaporites with salts of calcium and magnesium chloride in Cretaceous basins of Sergipe, Brazil. **Economic Geology**, v. 67, p. 156–168, 1972.

WARDLAW, N. C.; NICHOLLS, G. D. Cretaceous evaporites of Brazil and West Africa and their bearing on the theory of continental separation. In: INTERNATIONAL GEOOGICAL CONGRESS, 24, 1972, Montreal. **Proceedings…** Montreal: [s.n], 1972. v. 6, p. 43-55.

WARREN, J.K. **Evaporite Sedimentology**. New Jersey: Prentice Hall, 1989. 285 p.

_____. Sulfate dominated sea-marginal and platform evaporative settings. In: Melvin, J.L. Evaporites, Petroleum and Mineral Resources. Developments in **Sedimentology**, v. 50, Elsevier, Amsterdam, p. 477-533, 1991.

_____. **Evaporites**: Sediments, Resources and Hydrocarbons. Berlin: Springer, 2006. 1036 p.

_____. Understanding hydrocarbons in an evaporite context. AAPG INTERNATIONAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2012, Milan. **Abstracts…** Milan: Search and Discovery, 2012.

_____. **Evaporites**: A Geological Compendium, 2 ed. [S.l.]: Springer, 2016. 1813 p.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. **Geological Society**, London, Special Publication, v. 418, p. 209-219, 2015.

5.2 PARTE II - ANÁLISE SEDIMENTOLÓGICA DOS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA

Para a análise sedimentológica, foi caracterizado um testemunho carbonático de 50 metros da porção superior da Formação Barra Velha, localizado ao sul da Bacia de Santos (*offshore*), a 300m da costa. Por motivos confidenciais, sua exata localização, assim como sua nomenclatura, não pode ser revelada. O estudo do testemunho teve por objetivo definir fácies, associação de fácies e padrão de empilhamento, além de subsidiar a análise diagenética do reservatório. O testemunho foi descrito na escala 1:20 e por serem fácies carbonáticas não usuais, preferiu-se a utilização de uma nova terminologia para um dos precipitados *in situ*, no caso, as fácies de calcita tipo-*shrub.* Por estarem sendo interpretadas como um precipitado químico sob condições evaporíticas, algo não muito comum na sedimentologia carbonática, adotou-se o termo calcitito, derivado do mineral calcita, para essa fácies, semelhante à nomenclatura utilizada por sedimentólogos de evaporitos, os quais enfatizam a fase mineral predominante (Figuras 27; 28 e 29).

Foram descritas 150 lâminas delgadas confeccionadas a partir de plugues de testemunhos descritos macroscopicamente. A maioria das lâminas foi impregnada com resina epóxi azul, para a facilitação na identificação de poros, e uma pequena porção de cada lâmina foi tingida com uma solução composta por alizarina, para discriminação qualitativa dos minerais calcita e dolomita (nesse processo, a calcita tinge de vermelho, ao passo que a dolomita se mantém inerte).

Foram reconhecidas as seguintes fácies: *Calcitito (Calcita) Arborescente*, *Argilito magnesiano com calcita intersticial esferulítica*, *Laminito*, *Calcarenito/Calcirudito* e *Caliche*. Todas as fácies foram descritas e interpretadas abaixo, primeiramente, em escala de testemunhos e, posteriormente, detalhadas no microscópio petrográfico.

FIGURA 27 - FOTO DE CONJUNTO DO TOPO DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO

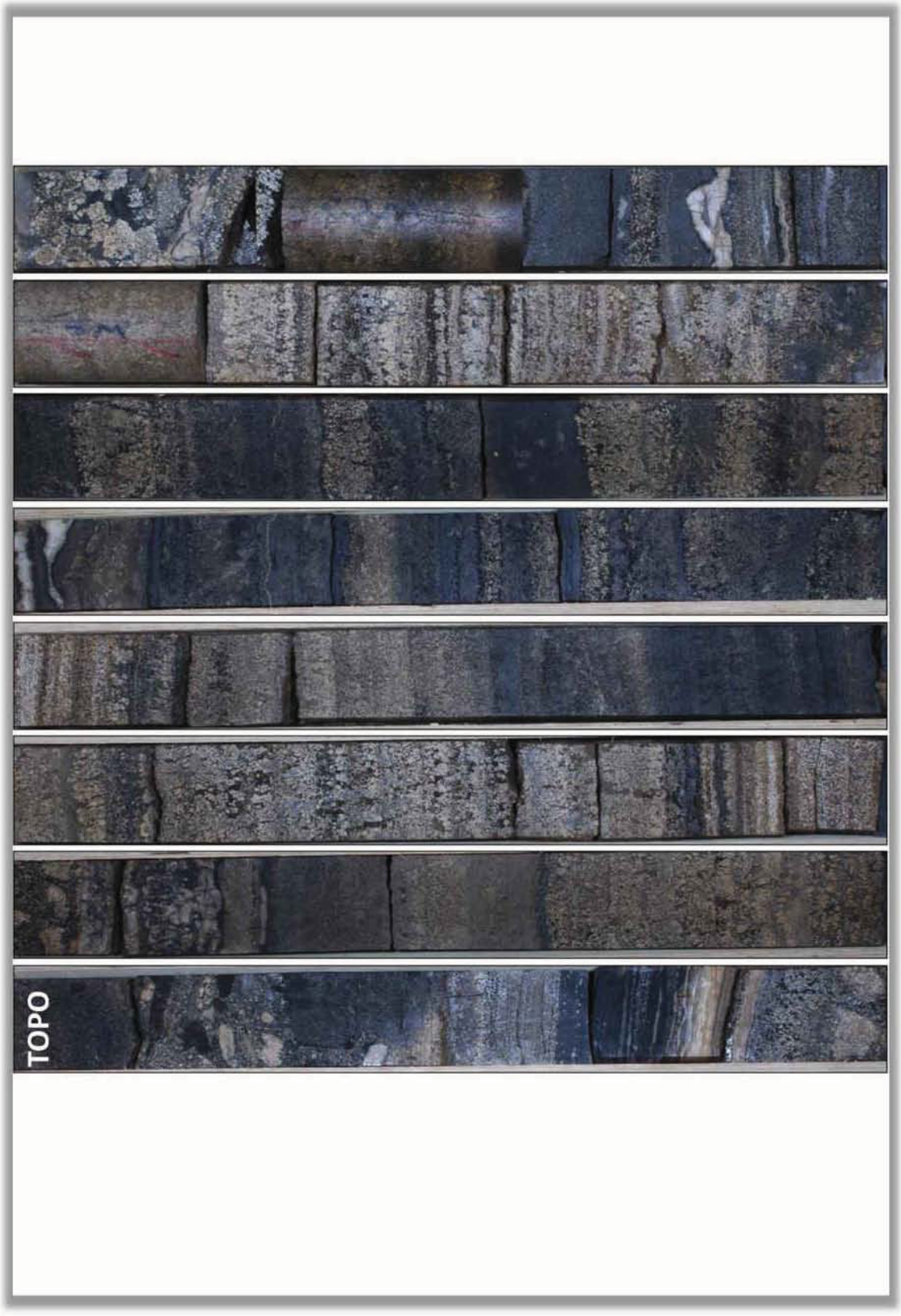


FIGURA 28 - FOTO DE CONJUNTO DA PORÇÃO MEDIANA DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO

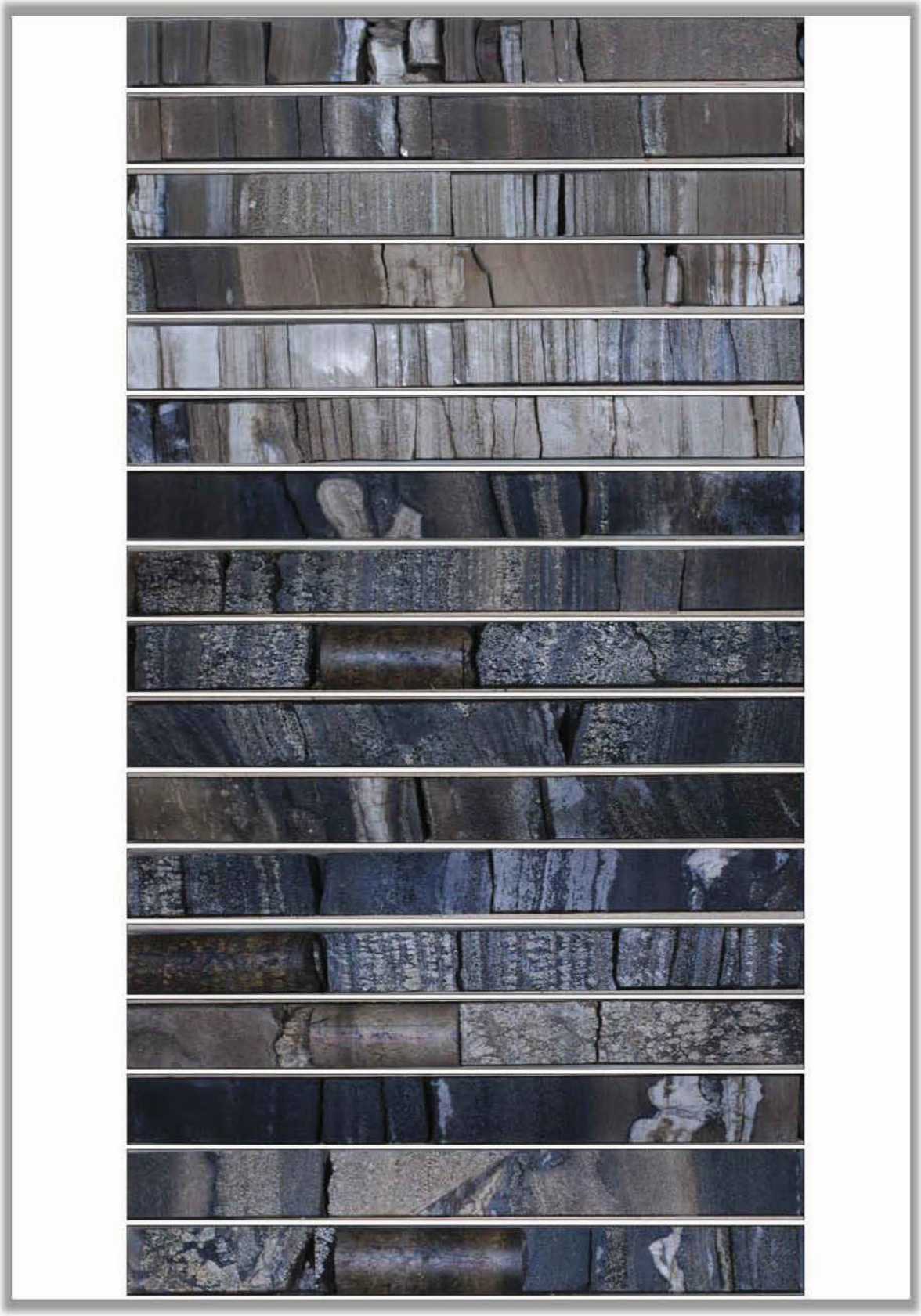
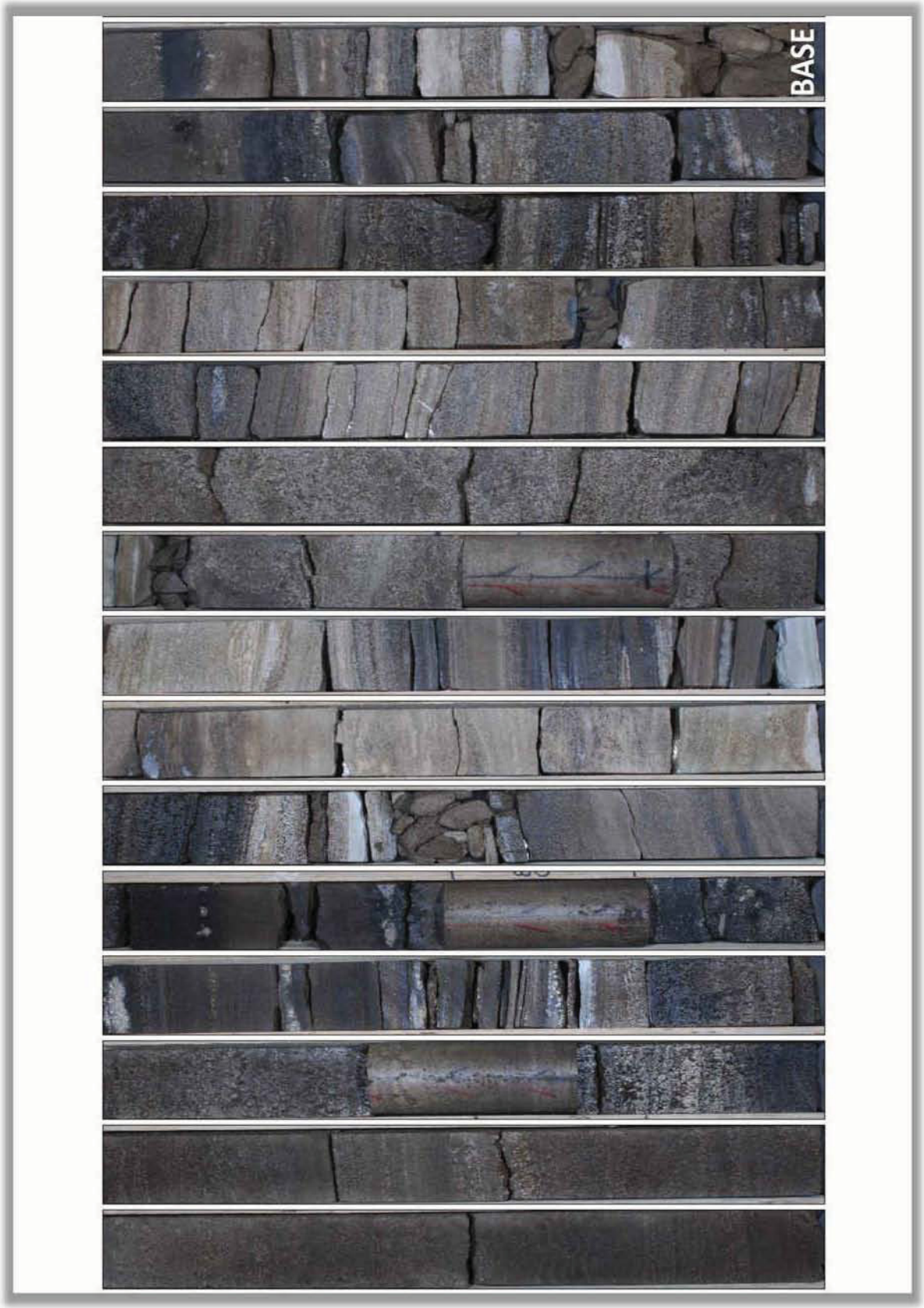


FIGURA 29 - FOTO DE CONJUNTO DA BASE DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO



5.3 CALCITITO (CALCITA) ARBORESCENTE (INTERCALADO COM CRISTAIS INTRASSEDIMENTO, NÃO ACAMADADOS E ARBUSTIFORME)

5.3.1 Descrição:

Os calcititos (calcitas) arborescentes são depósitos de estrutura estratificada, em geral tabular, mas podem apresentar estruturas levemente convexas, e apresentam, comumente, feições de crescimento predominantemente vertical a partir de um substrato e comprimento médio de 2mm. O acamamento é caracterizado pela alternância de camadas centimétricas constituídas por agregados cristalinos e delgadas lâminas compostas por material fino, composto por calcita microcristalina, dolomita, micronódulos esferulíticos e, eventualmente, rico em matéria orgânica e dolomita planar (euédrica) com tamanho cristalino muito fino a fino (20-100 µm). A intercalação com esferulitos é muito significativa em certas porções, ambas com mesmo tamanho de camada, tendo uma importância significativa na interpretação desses depósitos. Os arbustos (*shrubs*) têm a forma aproximadamente cônica ou leque em corte longitudinal e uma forma semi-circular em corte transversal.

Os precipitados cristalinos se organizam de forma ramificada e divergente, e possuem comprimento maior que a largura ou comprimento similar à largura. O espaço entre os elementos se constitui no sistema poroso principal desta fácies, embora ocorra a presença frequente de dolomitas romboédricas com caráter 'flutuante' em lâmina, com tamanho de 20 a 100 micra, zonação concêntrica forte e cores vermelho-laranja brilhantes em catodoluminescência (Figura 35B), reduzindo esse espaço em proporções variáveis. O material que ocorre entre os arbustos pode ser: (1) cimento de dolomita na forma de uma franja isópaca obliterando os poros; (2) cimento de dolomita planar-e (SIBLEY; GREG, 1987) romboédrica com tamanho cristalino fino a médio (20-100 µm), com forte zonação concêntrica e cores brilhantes entre amarelo-alaranjado e vermelho brilhante em catodoluminescência; (3) cimento de dolomita espática, sem zonação concêntrica e cores variando de vermelho escuro a opaco (dull); (4) calcedônia/micro e macroquartzo; (5) argila magnesiana e (6) localmente, minerais exóticos, tais como dawsonita ($NaAlCO_3(OH)_2$), barita ($BaSO_4$), pirita (FeS_2), entre outros. Os cristais de dolomita cristalina fina a média (60-100 µm), além de serem maiores, não apresentam zonação quando analisados com catodoluminescência. Calcedônia, quartzo microcristalino e quartzo macrocristalino ocorrem como cimento e também substituindo os arbustos. Cristais de quartzo

macrocristalino prismáticos e euédricos, geralmente com inclusões fluidas, ocorrem como cimento, geralmente sucedendo parageneticamente a precipitação da dolomita romboédrica.

Localmente, o calcitito arborescente, ao invés de ocorrer intercalado com esferulitos (Figura 30), ocorre com aspecto não estratificado, predominando em porções métricas com diferentes orientações dos cristais e com aspecto transicional para cristais menores com comprimento em mesma proporção do tamanho e com abundante nucleação, sendo estas duas consideradas uma variação dessa fácies (Figura 31).

Os sedimentos protólitos no interior dos quais e sobre os quais os precipitados carbonáticos foram formados são constituídos por proporções variáveis de três tipos de componentes principais: a) Sedimentos constituídos por argila detrítica e grãos sílticos de quartzo, micas e feldspatos; b) laminações singenéticas de argilominerais magnesianos; c) peloides intrabaciais tamanho areia e silte, podendo ter origem a partir de argilominerais magnesianos, microbiais ou, até mesmo outras composições, primárias ou como produto de substituição diagenética, tal como a sílica. Outros tipos de sedimentos protólitos menos comuns incluem: d) bioclastos carbonáticos ou não (ostracodes e fragmentos fosfáticos); e) intraclastos dos precipitados carbonáticos retrabalhados; f) laminações carbonáticas irregulares, crenuladas ou onduladas, com fábrica ‘’grumosa’’, ‘’pseudopeloidal’’, de provável gênese microbial.

Submetidos ao microscópio óptico, com luz transmitida polarizada, os arbustos são compostos por um agregado policristalino arranjado como uma miríade de cristais fibrosos orientados paralelamente ao eixo cristalográfico C, com relictos da textura original, com forte extinção divergente característica da calcita fascicular óptica. Inclusões fluidas e sólidas indistintas e muitos vacúolos são comuns. Os arbustos apresentam um padrão de catodoluminescência uniforme, homogêneo, vermelho-escuro, ou levemente heterogêneo, com um padrão de cores variando entre o vermelho-laranja e o vermelho-escuro, sem qualquer evidência de zonação, característica de ambientes óxicos (Figura 35A; Figura 36). Substituição por microdolomita romboédrica e por quartzo microcristalino e dissolução parcial dos agregados cristalinos são processos diagenéticos comumente observados (Figura 49; Figura 50). Análises de fluorescência UV evidenciam fraca emissão nas porções fibrosas, indicando raros remanescentes orgânicos.

Os processos de cimentação e substituição (silicificação) por quartzo são comuns nas calcitas arbustiformes. Relações paragenéticas baseadas em relações texturais petrográficas indicam que a precipitação de calcedônia-quartzo na forma de nódulos e ou camadas e/ou substituindo o complexo carbonático ocorreu precocemente na história evolutiva destas rochas (sindeposicional ou diagênese muito rasa em ambiente freático). Muitas vezes ocorre uma alternância cíclica de camadas de arbustos desenvolvidas *in situ* e camadas de calcarenitos intraclásticos ressedimentados sob condições hidrodinâmicas.

A ocorrência de uma laminação com escala centimétrica, a qual é controlada pela ocorrência de delgadas camadas (cm) ricas em matéria orgânica e dolomita planar euédrica no topo da camada constituída por arbustos sugere uma ciclicidade de alta frequência (5ª ordem), provavelmente de caráter sazonal, indicando períodos de menor intensidade do processo de precipitação dos arbustos cristalinos (alternância de estações/períodos úmidos e secos).

Mapeamento mineralógico automatizado (QEMSCAN) dessa fácies identificou a presença de minerais em quantidades traço de estroncionita, dawsonita, barita, pirita, óxido de titânio, micas + ilita e K-feldspato (Figura 63B).

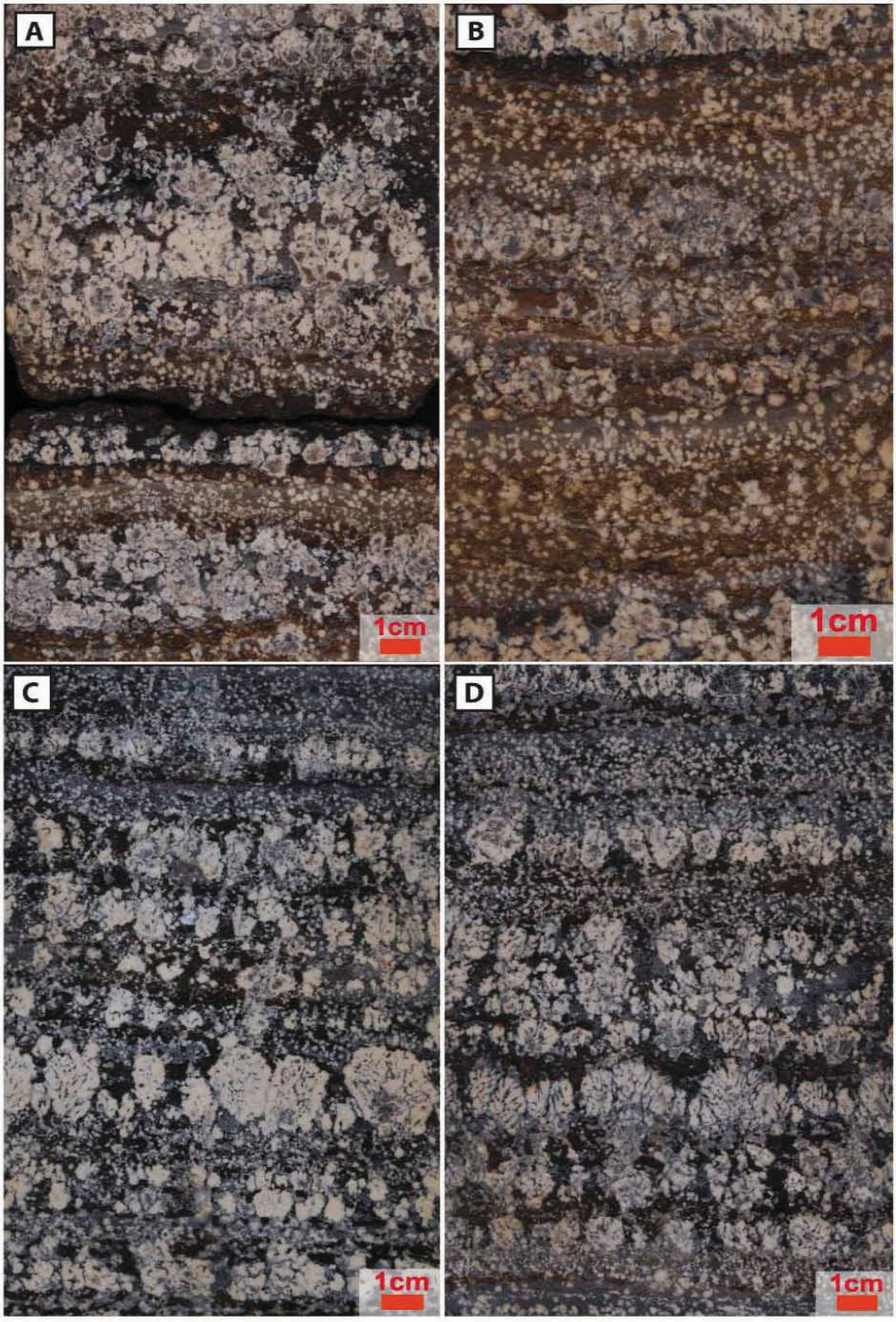
5.3.2 Interpretação:

Os precipitados calcíticos foram formados dominantemente como crostas precipitadas sobre os sedimentos e a partir de superfícies de iniciação com texturas mais finas, o que confere um aspecto estratificado irregular. A escassez, ou mesmo total falta em escala local, de sedimentos intersticiais aos precipitados fasciculares em muita das amostras indica que foram formados essencialmente como crostas singenéticas precipitadas sobre e não no interior dos sedimentos de fundo. As estratificações irregulares observadas em parte dos depósitos parecem corresponder a níveis de cristais e agregados de menor tamanho, formados aparentemente como resultado de períodos de inundação do lago ou de decréscimo substancial na taxa de precipitação. Outras amostras exibem sedimentos intersticiais aos agregados carbonáticos, constituídos por argilo-minerais magnesianos singenéticos, pelóides argilosos ou carbonáticos, ou mais raramente bioclastos de ostracodes. Tais sedimentos constituiriam o substrato sobre o qual ocorreu a precipitação da calcita arborescente.

Parte das calcitas arborescentes ocorre substituindo sedimentos argilosos ao invés de crescer sobre os próprios. Isto é indicado pela ocorrência substancial de pelóides argilosos, laminações e outras partículas nos insterstícios e como inclusões em alguns cristais. O truncamento de laminações argilosas por alguns cristais indica que eles cresceram como substituição diagenética sindeposicional. Reciprocamente pelóides argilosos não substituídos são comuns junto às crostas. Portanto, a precipitação dos cristais de calcita e argila magnesiana aparentemente ocorreram simultaneamente em alguns casos, indicando que singênese e diagênese formam processos que ocorreram de forma essencialmente penecontemporânea.

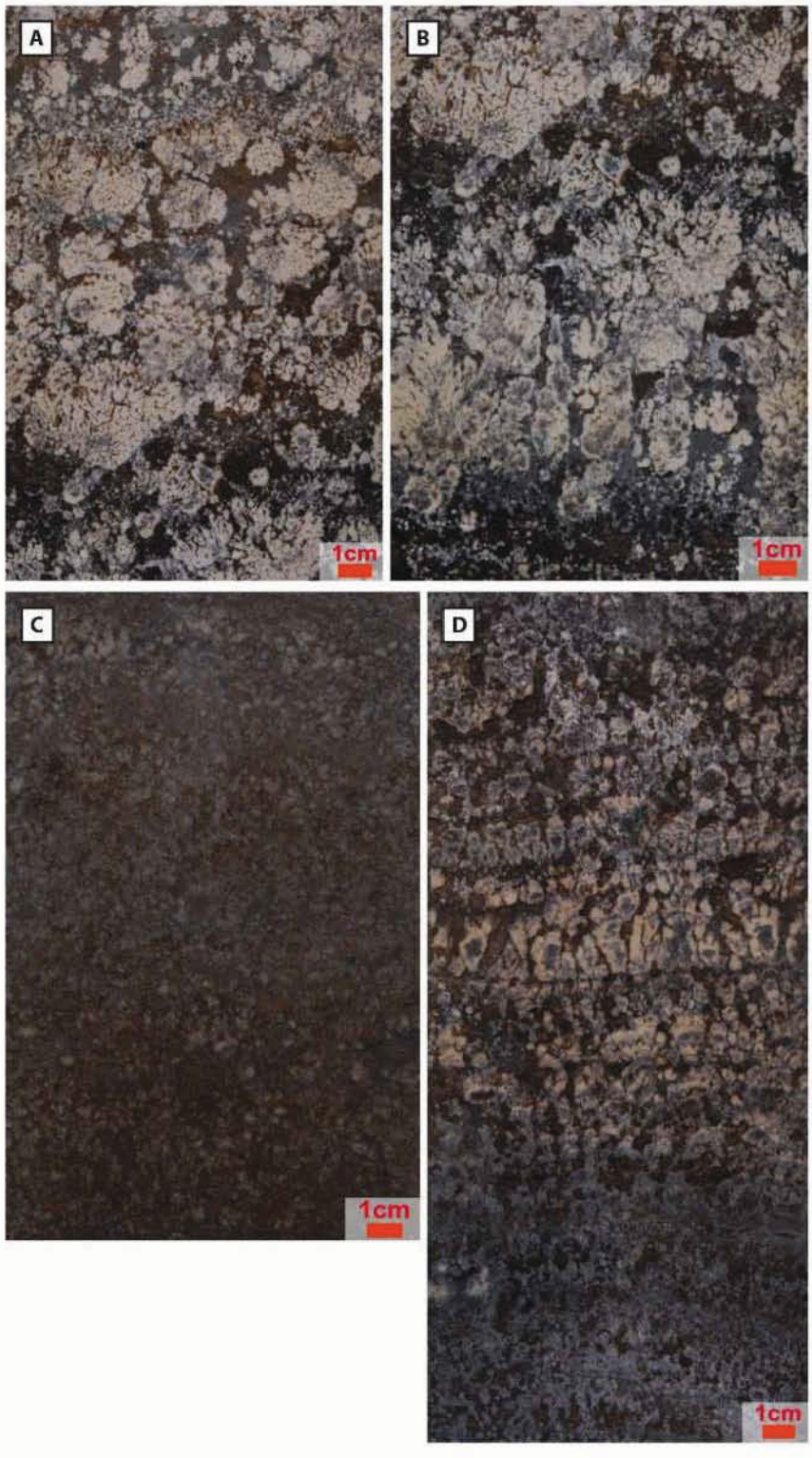
A excelente herança da morfologia fibrosa pela calcita não magnesiana neomorfisada em diversos dos agregados indica uma composição inicial de calcita magnesiana, uma vez que o neomorfismo de aragonita costuma produzir uma microfábrica prismática escalonada, com terminações quadradas, feições que não são observadas nos agregados estudados (MAZZULLO; CYS, 1979; MAZZULLO, 1980; ROSS, 1991). Detalhadas análises ao MEV de amostras de calcita arborescente, concluíram que os mesmos são constituídos por cristais fasciculares de calcita densos, sem evidência de filamentos microbiais. No entanto, junto à laminação dos dígitos observaram a presença de pequenos cristais de dolomita associados com filamentos de origem orgânica. A sucessão de camadas com estrutura tabular ou levemente convexa para o topo de arbustos calcíticos de tamanhos variáveis (mm a dm) indicam que são rochas formadas *in situ* com características agradacionais. A espessura das camadas individuais (mm a dm) ou a espessura do pacote total (1 a 2 metros) pode ser usada como indicador de paleoprofundidade do corpo d'água se aplicado os devidos critérios.

FIGURA 30 – CARBONATOS ACAMADADOS PRESENTES NO TESTEMUNHO ESTUDADO



LEGENDA: Intercalação entre calcita arborescente, com direção de crescimento paralela ao eixo C e calcita esferulítica deslocante com relação a sedimento prévio intensamente dolomitizado, sendo caracterizados nessa dissertação como calcários acamadados.

FIGURA 31 - CALCITITO ARBORESCENTE NÃO ACAMADADO E CALCITITO ARBUSTIFORME NO TESTEMUNHO ESTUDADO



LEGENDA: Calcitito arborescente não acamadado, interpretado como precipitado em corpo aquoso sob certa profundidade, não submetida a constantes variações do nível freático salino (A e B); calcitito arbustiforme interpretado como representativo dos mais altos estágios de concentração evaporativa da *playa*, uma vez que devido a efeitos cinéticos, cristais evaporíticos de menor tamanho representam episódios de alta saturação e rápida taxa de crescimento (C) e cristais calcíticos arborescentes verticalmente orientados por crescimento competitivo, com clara superfície de dissolução entre os precipitados (D).

5.4 ARGILITOS MAGNESIANOS COM CALCITA INTERSTICIAL ESFERULÍTICA

5.4.1 Descrição:

5.4.2 Argilitos magnesianos

As rochas argilosas que ocorrem associadas com os carbonatos da sequência estudada estão presentes por todo o intervalo, ocorrendo mais dolomitizada na base e predominando de forma menos alterada somente em seu topo. Estas são compostas por argilitos constituídos de filossilicatos com alto teor de Mg e Si (Figura 32).

Os resultados das análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam a presença de 2 espécies de filossilicatos magnesianos neste intervalo: kerolita e sepiolita. Filossilicatos tipo ilita, sericita e biotita foram também identificados através de análises de difração de raios-X (Gráfico 1).

Kerolita $(Mg,Ni)_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ é um argilomineral planar e trioctaédrico. Ocorre como uma variedade do grupo do talco-pirofilita hidratada, mas seu teor de água na estrutura é muito baixo. A sua identificação por difração de raios-X é caracterizada pela sua distância entre as unidades estruturais de 9,65A°, a qual não se altera com os tratamentos de glicolação ou aquecimento. A sepiolita $(Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \bullet 6(H_2O))$ é um argilomineral não planar hidratado e possui cerca de seis moléculas de água na estrutura. Análise morfológica do precipitado denota sua textura lamelar (Figura 51; Figura 52; Figura 53; Figura 54).

A ocorrência de magnesita é comum nos argilitos magnesianos, tanto na forma de filamentos quanto como envelope em calcitas esferulíticas, confirmada através de análise em MEV e QEMSCAN (Figura 64).

A exemplo dos laminitos, os argilitos podem apresentar teores variáveis de constituintes detríticos de composição siliciclástica na fração silte (quartzo, feldspato e micas) de forma dispersa ou concentrada em lâminas milimétricas.

Os argilitos magnesianos, sofreram intensos processos diagenéticos, tais como nodulização (arbustivos e/ou esferulíticos) e cimentação/substituição por dolomita e quartzo.

5.4.3 Calcita intersticial esferulítica

As calcitas intersticiais esferulíticas são agregados cristalinos com formas esféricas ou subesféricas de contornos lisos ou lobados (forma de pétala) de tamanho geralmente inferior a 2 mm, podendo apresentar homogeneidade em termos de tamanho ou mostrar gradação (geralmente ocorrem com aumento do teor e tamanho em direção ao topo da camada). Além destes diferentes hábitos, também são observados cristais cúbicos com hábito fibro-radial. A presença desses cristais ocorre por diversas vezes inibidos por processos de cimentação, substituição, dissolução e recristalização, sendo possível que a sua ocorrência seja muito maior que a relatada (Figura 58; Figura 58.1; Figura 59). Estas calcitas ocorrem de forma isolada e/ou amalgamada em sedimentos protólitos de natureza argilosa e/ou orgânica (Figura 32).

Nos argilitos magnesianos, aparecem imersos em filossilicatos ricos em Mg e Si e pobres em Al (kerolita $(Mg,Ni)_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ – filossilicato similar a talco e serpentina), sepiolita ($Mg_4Si_6O_{15}.6(H_20)$) e em dolomita planar euédrica a subédrica (planar-e e planar-s *sensu* Sibley e Greg, 1987) com forma romboédrica, zonada cristalina muito fina a fina (20-60 µm). Grãos de quartzo, feldspato e mica no tamanho silte dispersos ou concentrados em lâminas são comuns.

São constituídos por calcita com hábito fibroradial e comumente apresentam recristalização em forma de setor, formando uma cruz com polarizadores cruzados. Normalmente apresentam um núcleo como textura criptocristalina constituído de Si-Mg, peloidal e vacúolos, o que lhe confere uma cor acastanhada com luz transmitida polarizada.

Evidências petrográficas mostram que o desenvolvimento dos esferulitos ocorrem dentro da matriz singenética (argilomineral magnesiano), tanto por deslocamento quanto substituição do protólito, indicando condições diagenéticas precoces. Embora alguns esferulitos mostrem núcleo com textura microcristalina, muitos mostram nenhum núcleo aparente, ou diversos outros tipos de materiais como pelóides argilosos, grãos siliciclásticos e bioclastos ostracoidais. Substituição de matriz singenética argilo-magnesiana por dolomita e subordinadamente por magnesita comumente ocorre depois da precipitação dos esferulitos (Figura 34A; Figuras 41 a 48). A substituição das calcitas esferulíticas por dolomita é, de maneira geral, menos frequente do que sua recristalização. Em diversas amostras, a dolomita tende a substituir seletivamente os sedimentos intersticiais, ou a cimentar os poros

intersticiais aos agregados, sem substituí-los exceto marginal e limitadamente. A dolomita intersticial ocorre dominantemente na forma de pequenos romboedros euédricos, frequentemente zonados, comumente com núcleos turvos devido a numerosas inclusões. Resultados de epifluorescência ultra-violeta indicam que ao menos parte dessas inclusões corresponda a material de natureza orgânica. Uma segunda fase de dolomita caracterizada por cristais maiores (cristalino fino-médio, 60-100 μ), sem padrão de CL zonado e mais límpida ocorre localmente.

Análises detalhadas ao microscópio eletrônico de varredura revelaram que os esferulitos são compostos por agregados de cristais de calcita fibroradial com terminação reta (Figura 55; Figura 55.1; Figura 56; Figura 57). Os esferulitos, com raras exceções, não apresentam estruturas com características orgânicas (como filamentos, por exemplo), ao contrário das análises no material interesferulitos, onde a presença de estruturas orgânicas é mais comum. Além de seu núcleo, também é um processo comum a incorporação de material da matriz durante o crescimento do cristal, principalmente argila magnesiana, o qual é parcialmente a intensamente substituído por quartzo microcristalino, em um estágio eodiagenético posterior.

Evidências de dissolução/degradação da matéria orgânica, localmente na forma de filmes de dissolução (*dissolution seams*) ao longo das lâminas mais argilosas e/ou ricas em matéria orgânica sem evidências de estilolitos de alta amplitude são comuns.

Mapeamento mineralógico automatizado (QEMSCAN) dessa fácies identificou a presença de uma rica suíte de minerais em quantidades traço, tais como estroncionita, fluorita, dawsonita, criolita, silvita, barita, pirita, apatita e goiazita (Figura 61A; 62A; 62B; 63A; 64A; 64B; 65A; 65B; 66A; 66B).

5.4.4 Interpretação:

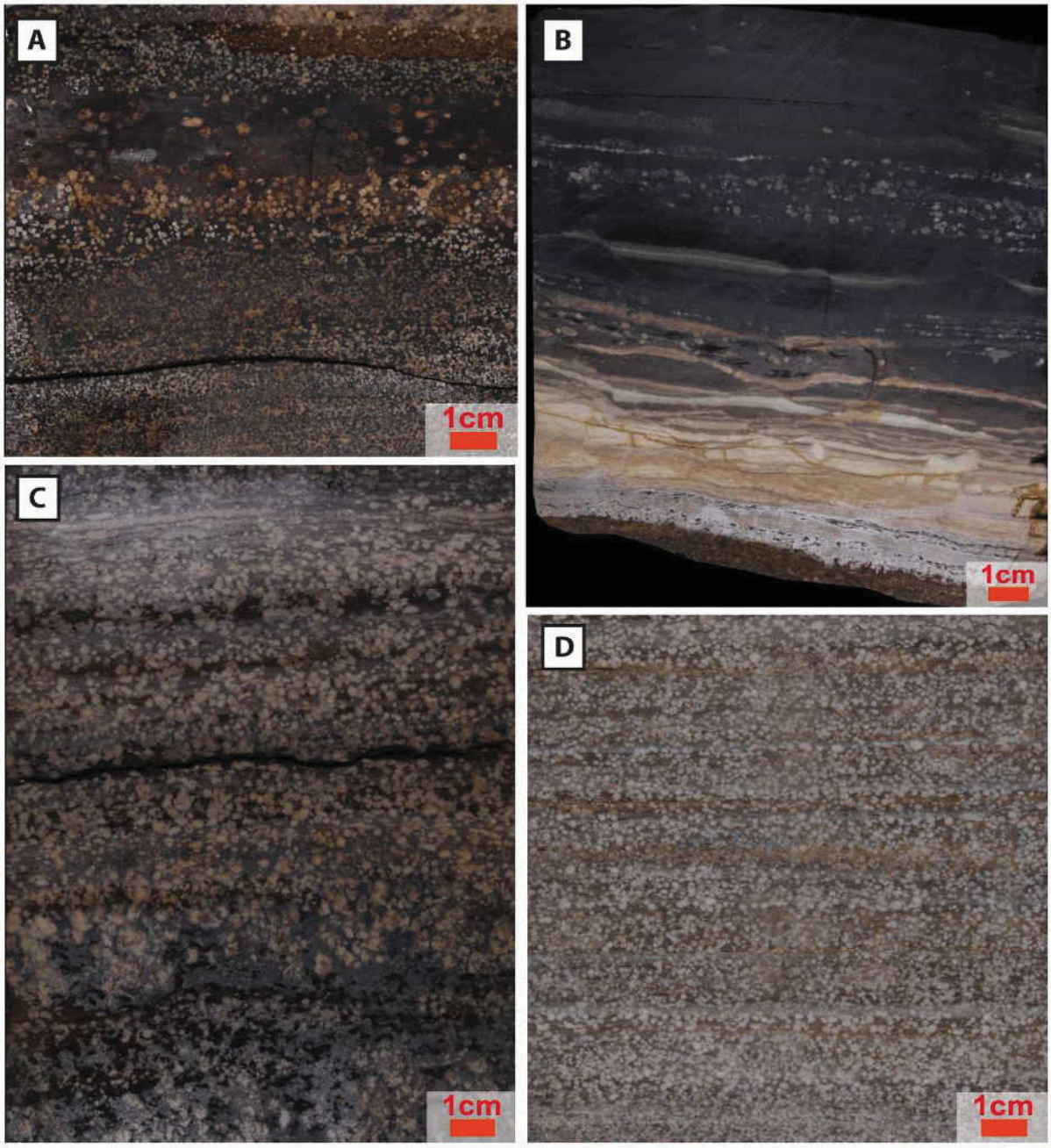
A forma de ocorrência na forma de um estrato contínuo, textura, composição mineralógica e relação com outras litofácies indicam que os argilitos magnesianos são depósitos de natureza química depositados a partir da precipitação singenética de filossilicatos ricos em Mg e Si a partir de um corpo d'água em processo de ressecamento (evaporação intensa). Na literatura, diversos autores corroboram o fato de que argilas magnesianas são fases que se precipitam quimicamente em ambientes altamente evaporativos (BADAUT; RISACHER, 1983; MEES, 2001; CUEVAS et al.,

2003; TOSCA et al., 2011; TOSCA; WRIGHT, 2014). O alto teor de Mg e Si destes filossilicatos indicam que a água a partir da qual eles se formaram tinha uma composição fortemente alcalina e salinidade elevada. A cristalinidade baixa dos cristais indica rápida nucleação e crescimento lento, o que produz uma rocha de cor escura, principalmente no topo do intervalo. A presença de calcitas esferulíticas circundadas por franja de magnesita, mesmo constituinte dos constituintes filamentosos (provavelmente de origem orgânica) mineralizados, indicam condições evaporíticas intensas, imediatamente pós-deposionais dos argilominerais. Os micronódulos esferulíticos são favorecidos pela alta saturação em carbonato de cálcio e o crescimento por difusão em um sedimento de baixa cristalinidade e permeabilidade (WRIGHT; BARNETT, 2015; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; SOUZA et al., 2018). As evidências da presença de atividade microbial no material ao redor dos esferulitos, sugerida pela presença comum de filamentos mineralizados e estruturas orgânicas tipo favo de mel são comuns. Portanto, embora os esferulitos como agregados individuais tenham uma natureza predominantemente evaporítica (abiótica), são precipitados em um sedimento de possível origem orgânica, podendo ocorrer com alguma influência de processos de organomineralização influenciada.

Salinidade, pH e a razão Mg/Si são os fatores principais na formação de filossilicatos magnesianos em ambientes continentais. A kerolita e sepiolita podem formar-se singeneticamente, sendo que a sepiolita também pode formar-se por transformações diagenéticas de argilominerais precursores, tais como Mg-esmectita e kerolita.

A dissolução das laminações singenéticas argilosas provavelmente começou no substrato do lago e continuou durante a eodiagênese, controlada por variações na geoquímica das águas lacustres. Além de substituir as argilas magnesianas em um estágio eodiagenético, em alguns casos, a precipitação de dolomita continuou na mesodiagênese, como indicado pelas várias fases de crescimento indicadas em catodoluminescência.

FIGURA 32 – ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA INTERSTICIAL ESFERULÍTICA EM SUAS DIVERSAS OCORRÊNCIAS NO TESTEMUNHO ESTUDADO



5.5 LAMINITO

5.5.1 Descrição:

Macroscopicamente, os laminitos são compostos por uma alternância de lâminas claras e escuras (mm a dm). As lâminas claras tendem a ser compostas por calcita ou Mg-calcita microcristalina, e as lâminas escuras predominantemente por

dolomita ou Ca-dolomita microcristalina e, eventualmente, Mg-filossilicato (filossilicatos ricos em Mg e Si) e matéria orgânica (Figura 33B).

Microscopicamente, os laminitos são compostos pela intercalação milimétrica de lâminas plano-paralelas, contínuas e retas, sem crenulação ou com crenulação incipiente. As lâminas individuais são compostas por dolomita planar romboédrica com tamanho cristalino muito fino a fino (<50 µm) e por agregados microcristalinos esféricos a subesféricos de Mg-calcita ou Ca-dolomita com dimensões entre 50 e 100 µm. Eventualmente os laminitos lisos apresentam teores relativamente altos de grãos de quartzo, feldspatos e micas, invariavelmente com tamanho silte, geralmente dispersos, muitas vezes melhor observados sob catodoluminescência. Embora possam apresentar micronódulos esferulíticos e dolomita idiomórfica como cimentos, sua ocorrência não é tão abundante. Ostracodes e bioclastos fosfáticos, a maioria de fragmentos de peixes, são comuns nesta rocha.

Análises petrográficas detalhadas com uso de catodoluminescência e microscopia eletrônica de varredura mostraram que os laminitos são ricos em estruturas tipicamente orgânicas, tais como numerosos filamentos alongados mineralizados por dolomita e magnesita, ou parcialmente silicificados (Figura 37; Figura 38; Figura 39; Figura 40).

Os laminitos crenulados são caracterizados pelo desenvolvimento de micronódulos esferulíticos calcíticos e intensa cimentação por dolomita idiomórfica romboédrica zonada, eventualmente seguida de sobrecrescimento fibroso ou dolomita espática, ambas com padrão CL vermelho escuro sem zonação. Além disso, as ocorrências de dawsonita ($NaAl(CO_3)(OH)_2$), morinita ($NaCa_2Al_2(PO4)2(F,OH)5 \bullet 2H2O$), magnesita ($MgCO_3$), criolita ($Na_3AlF_6$), apatita (Ca5(PO4)3(OH,F,Cl)) e goyazita (SrAl3(PO4)(PO3OH)(OH)6) são comuns. Silvita (KCl), halita (NaCl), celestita ($SrSO_4$), albita ($NaAlSi_3O_8$) e fluorita (CaF_2) também foram identificadas, mas são mais raras.

A magnesita é um constituinte comum nos laminitos assim como nos argilitos magnesianos, e ocorre na forma de veios ou substituindo constituintes filamentosos, provavelmente de natureza orgânica.

Geralmente os laminitos apresentam um sistema poroso tipo fenestral, com predominância de micro e mesoporos alargados ou não por dissolução e/ou degradação da matéria orgânica, muitas vezes gerando uma estrutura porosa ‘’favo de mel”. Os laminitos apresentam feições de dissolução preferenciais ao longo das

lâminas mais argilosas e/ou ricas em matéria orgânica (*dissolution seams*), no entanto, sem evidências de estilolitos de alta amplitude. Os poros de origem primária, mais ou menos modificados por processos diagenéticos, constituem um sistema poroso relativamente mais organizado, mais alongado e mais orientado na direção horizontal do que na vertical.

Os laminitos apresentam poros entre os agregados esféricos e subesféricos de calcita microcristalina e intercristalinos (entre cristais de dolomita e calcita), os quais constituem um sistema poroso relativamente mais organizado, mais alongado e orientado na direção horizontal do que na vertical. Essa orientação é reforçada pela dissolução/degradação da matéria orgânica. Poros intraesferulitos e intracristalinos são menos comuns. Ocorrem associados com níveis silicosos que variam de centimétricos a decimétricos tabulares, de caráter singenético, podendo também ocorrer com caráter nodular. As principais modificações diagenéticas são a substituição/cimentação por dolomita e por calcedônia, quartzo microcristalino e quartzo macrocristalino.

Os laminitos em geral são caracterizados por um processo de silicificação precoce na forma de um agregado de microcristais de quartzo e pela substituição de constituintes carbonáticos microcristalinos.

5.5.2 Interpretação:

Sedimentos laminados em ambientes lacustres podem ter origem variada e complexa, podendo ser depositados tanto nas porções marginais quanto centrais do corpo aquoso, em condições variáveis de profundidade. Podem ser constituídos de cumulados inorgânicos em lagos evaporativos estratificados assim como biologicamente estruturados nas porções marginais de lagos, submetidos a constantes flutuações da linha de costa. Dessa forma, sua interpretação depende primordialmente da associação de fácies em que se situa. A presença de laminações milimétricas a decimétricas de calcita e dolomita, com possíveis vestígios de filamentos microbianos (EPS) pontualmente intercalados a sedimentos calcíticos crostiformes, com predomínio de matéria orgânica amorfa/membrana e baixo teor de COT em análise da matéria orgânica, sugere períodos de leve estratificação de um lago holomítico raso evaporativo para a sua deposição.

5.6 CALICHE

5.6.1 Descrição:

O aspecto mais comum encontrado no estudo dessas rochas é o intenso processo de recristalização (a menor) de constituintes protólitos cristalinos (calcitas arbustiformes e calcita intersticial esferulítica), gerando calcita microcristalina ou cristalina fina. Esses constituintes foram descritos genericamente como peloides. A dissolução parcial dos constituintes calcíticos e a intensa cimentação por dolomita registram processos comuns da zona freática. Os poros são constituídos principalmente por micro e mesoporos, geralmente do tipo interdolomita e móldicos pouco conectados, o que lhes confere valores relativamente baixos de permeabilidade. O sistema poroso, de forma geral, é também fortemente controlado pela intensa diagênese superficial (vadosa/freática; Figura 33C e Figura 34B).

5.6.2 Interpretação:

Os processos diagenéticos precoces de recristalização, dissolução, cimentação e substituição, ou fragmentação por evaporação e ressecamento, tão comuns em ambientes evaporíticos continentais sujeitos a grande variação dos níveis de água, com sucessivas passagens pelo ambiente vadoso/freático, provavelmente geraram uma alteração total das estruturas sedimentares primárias e da textura da rocha hospedeira. Como esse processo deve ter ocorrido em uma exposição de curto espaço de tempo nas rochas, não foram identificadas feições diagnósticas de calcretes, as quais são sujeitas a exposições de longo termo, optando-se nesta dissertação pela denominação caliche *sensu* FLUGEL, 2004.

5.7 CALCARENITOS E CALCIRUDITOS

5.7.1 Descrição:

Os calcarenitos ocorrem moderadamente a bem selecionados, com tamanho de grão variando de fino a grosso, podendo ser considerados médios na norma, com composição predominante de intraclastos calcíticos intrabaciais, variando de moderadamente a intensamente recristalizados, peloides e localmente fragmentos de

laminito e silexito. Os calciruditos, por sua vez, são mal selecionados, com tamanho de grão variado de fino a seixo, tamanho areia na norma, com composição similar às citadas para os calcarenitos (Figura 33A e D).

Comumente são cimentados por franjas isópacas de calcita e mosaico médio a grosso de calcita cristalina, subordinadamente por quartzo micro e macrocristalino, mosaico médio a grosso de barita, dolomita mosaico euédrica fina e dolomita em sela. Os principais tipos de poro são interpartícula e intrapartícula, com a compactação mecânica sendo o principal processo responsável pela redução dos poros. São identificados contatos côncavo-convexos e feições de dissolução por pressão entre os grãos, com raros estilolitos de alta amplitude. Parâmetros texturais como esfericidade e arredondamento são, muitas das vezes, inerentes à estrutura genética dos constituintes, como os esferulitos e nódulos de sílica, assim como as crostas calcíticas, e de certa forma, perdem sua significância com respeito à interpretação associada a distância/tempo sofrida pelos grãos em seu processo de retrabalhamento; muito embora, em fragmentos carbonáticos com formas tabulares, como fragmentos de laminito, esse raciocínio possa ser utilizado. Ausência e/ou raridade de lama carbonática (mateiral <4mM *sensu* Folk 1974) são uma característica intrínseca dessas rochas alóctones.

Mapeamento mineralógico automatizado (QEMSCAN) dessa fácies identificou a presença de minerais em quantidades traço de fluorita, pirita, estroncianita, apatita, caulinita e óxido de titânio (Figura 63B).

5.7.2 Interpretação

Depósitos clásticos ocorrem somente pontualmente no intervalo estudado, limitados a camadas decimétricas entre os precipitados calcíticos, e, na maioria dos casos, os clastos calcíticos apresentam leve corrosão, sugerindo processos erosionais locais e deposição como consequência de inundações temporárias nas margens do corpo lacustre.

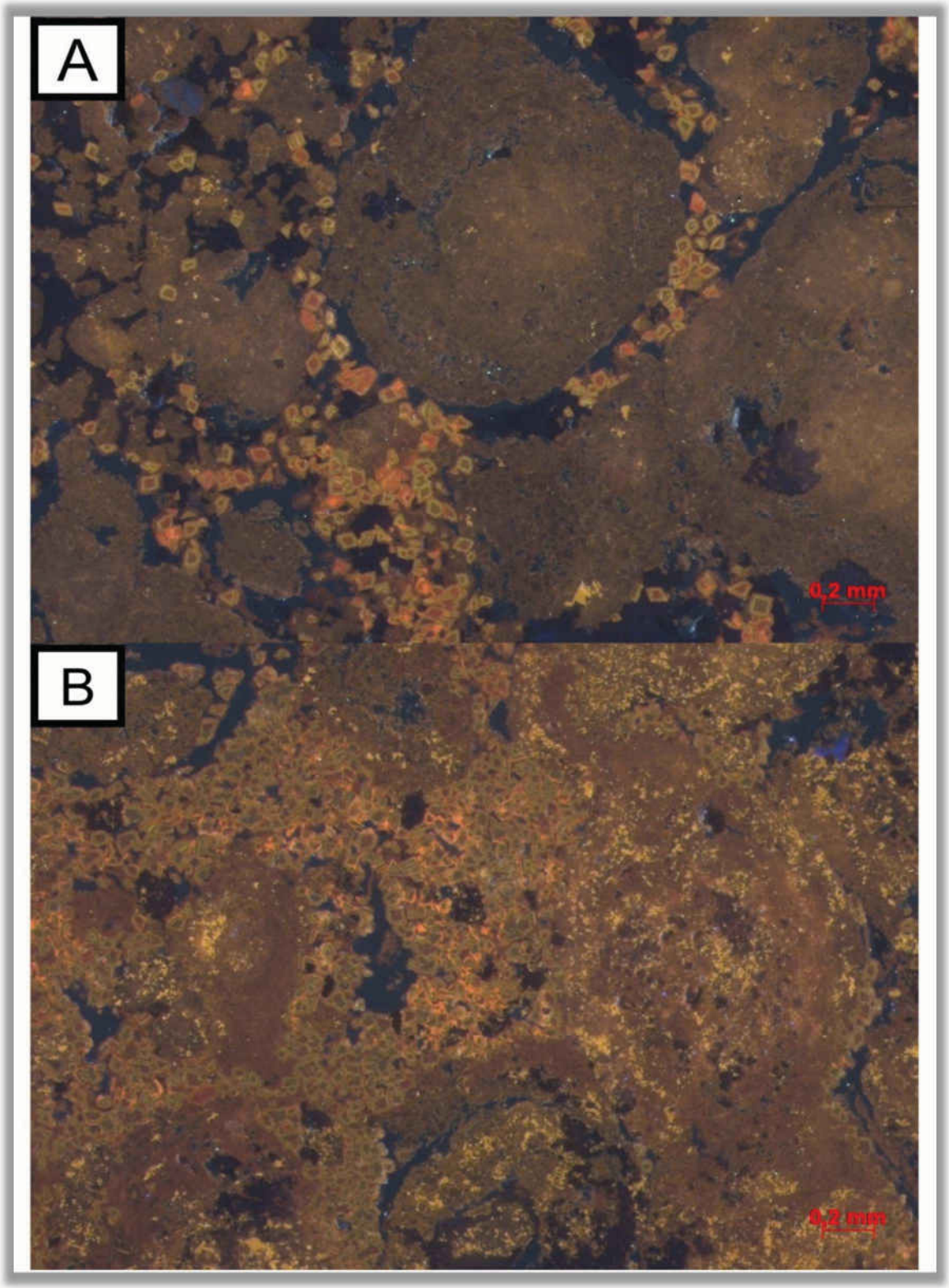
FIGURA 33 – CALCIRUDITOS, CALICHE E LAMINITO PRESENTES NO TESTEMUNHO ESTUDADO



LEGENDA: Calciruditos representando o retrabalhamento de crostas calcíticas por águas de inundação chegando ao corpo lacustre (A e D); Laminito parcialmente dolomitizado representando período de inundação do *playa lake* (B); Caliche formado a partir do rebaixamento do lençol freático hipersalino próximo à superfície em contato com águas mais diluídas, submetendo calcita esferulítica em sedimento prévio dolomitizado a intenso processo de micritização em condições vadosas (C).

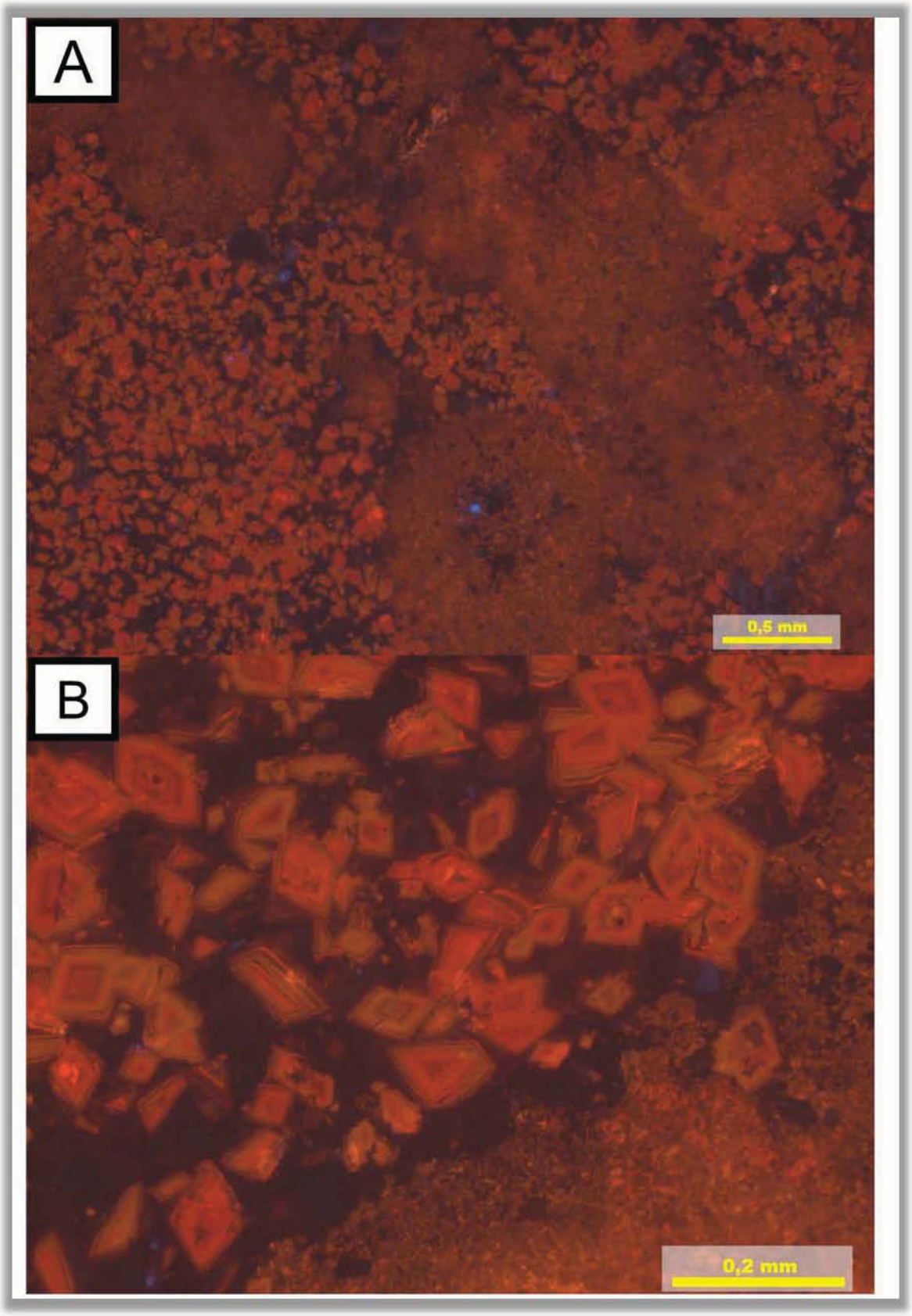
5.8 CATODOLUMINESCÊNCIA

FIGURA 34 – CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITA ESFERULÍTICA E CALICHE



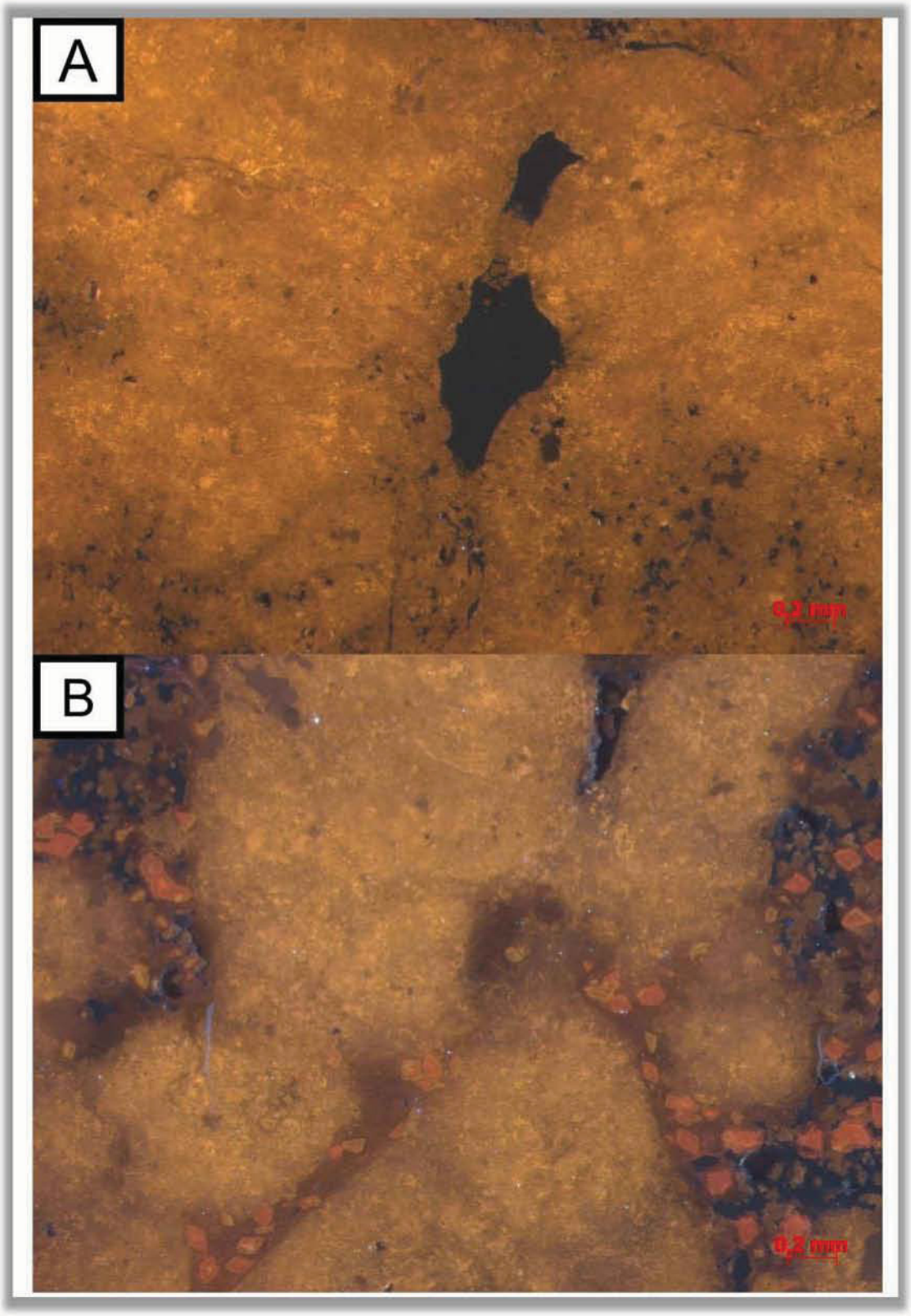
LEGENDA: (A) Padrão de catodoluminescência opaco (*dull*) das calcitas intersticiais esferulíticas e zonação das dolomitas romboédricas; (B) Padrão de catodoluminescência do caliche, com destaque para a zonação das dolomitas.

FIGURA 35 - CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITA ARBORESCENTE E DOLOMITAS ROMBOÉDRICAS



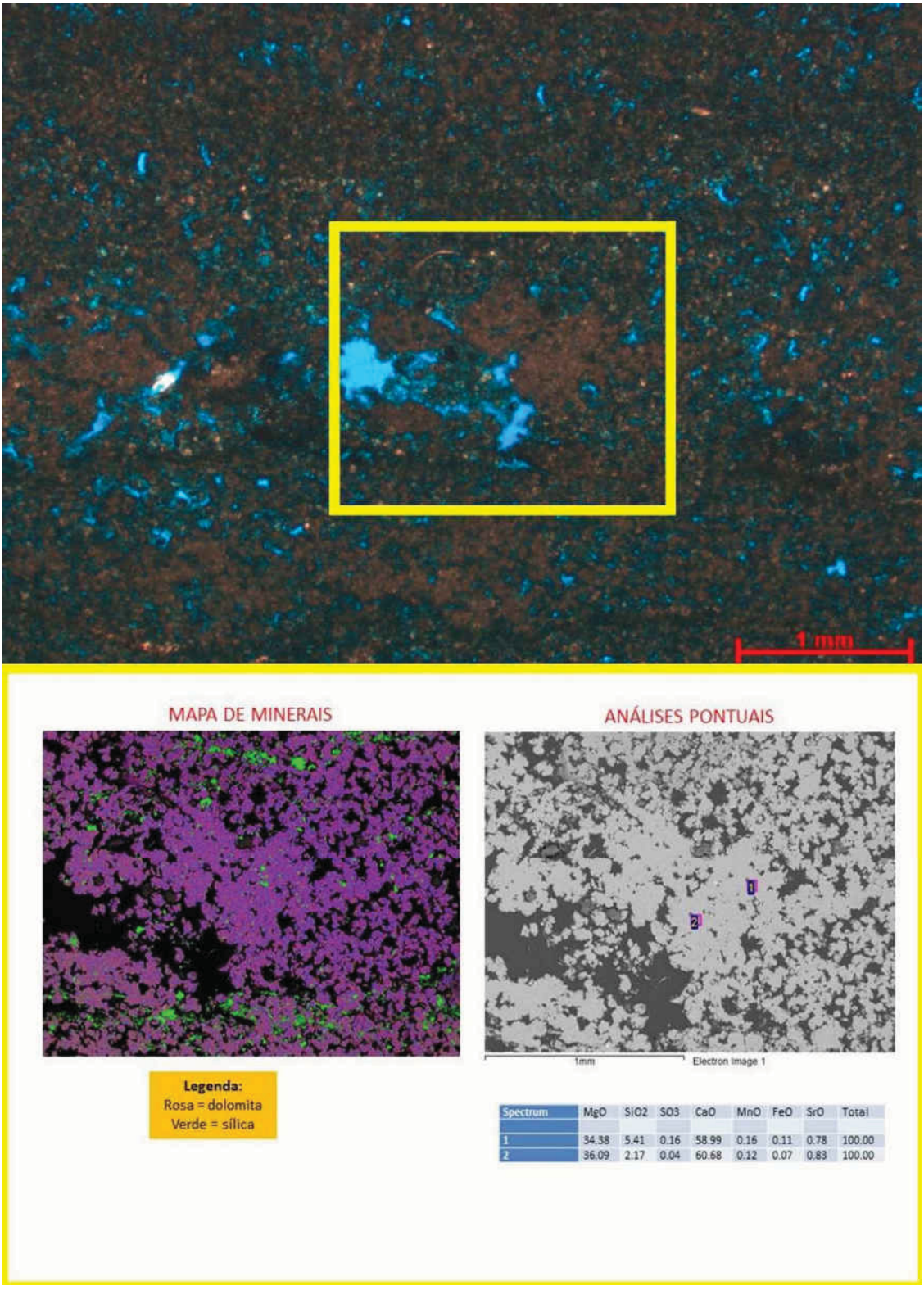
LEGENDA: (A) Arbusto e esférulas com padrão opaco (*dull*) e dolomitas romboédricas com zonação em calcita arbustiforme; (B) Detalhe de dolomitas zonadas em calcita arborescente.

FIGURA 36 - PADRÃO OPACO (DULL) DE CATODOLUMINESCÊNCIA EM CALCITAS ARBORESCENTES



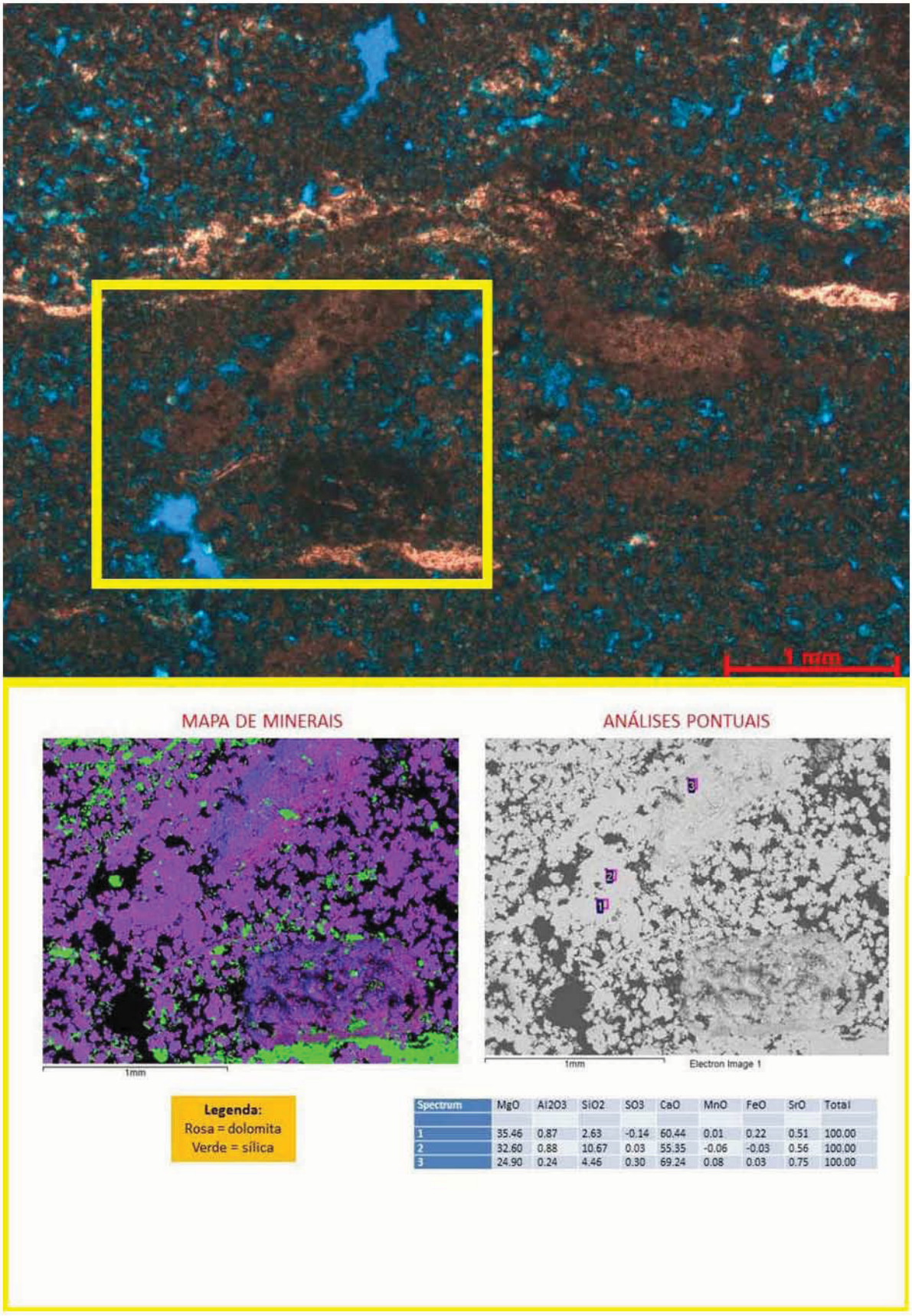
5.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

FIGURA 37 - MEV-EDS DE PELOIDES DOLOMITIZADOS EM LAMINITO



LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS de peloides dolomitizados em laminito.

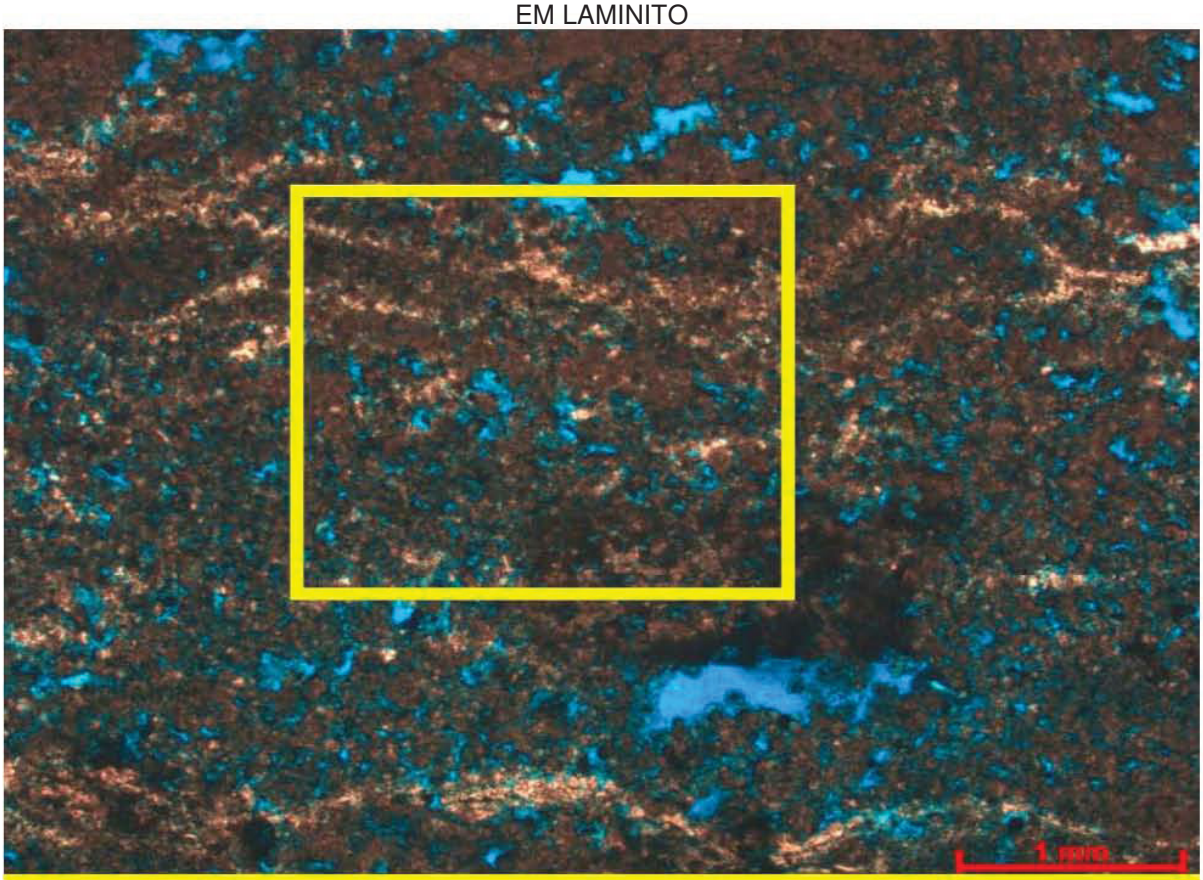
FIGURA 38 - MEV-EDS DE INTRACLASTOS CARBONÁTICOS DOLOMITIZADOS EM LAMINITO

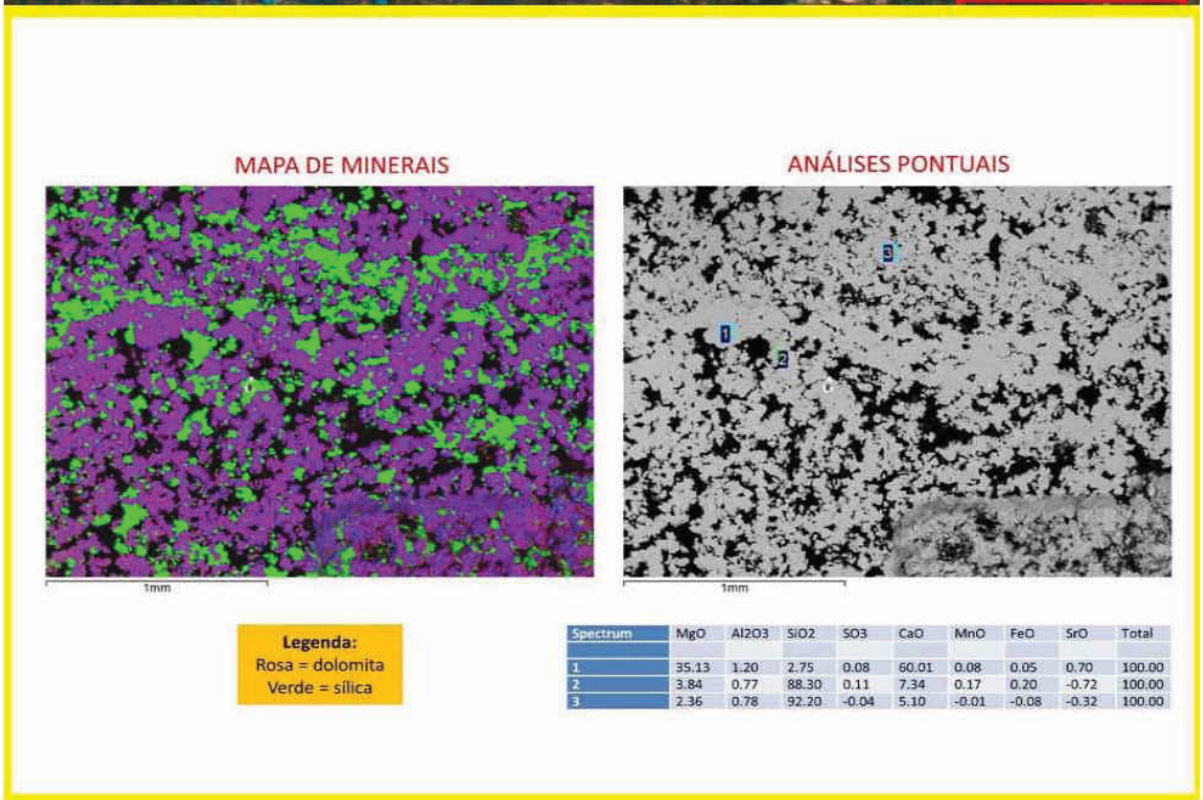


Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total
1	35.46	0.87	2.63	-0.14	60.44	0.01	0.22	0.51	100.00
2	32.60	0.88	10.67	0.03	55.35	-0.06	-0.03	0.56	100.00
3	24.90	0.24	4.46	0.30	69.24	0.08	0.03	0.75	100.00

LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS de intraclastos carbonáticos dolomitizados em laminito.

FIGURA 39 - MEV-EDS DE FILAMENTOS CARBONÁTICOS DOLOMITIZADOS E SILICIFICADOS EM LAMINITO

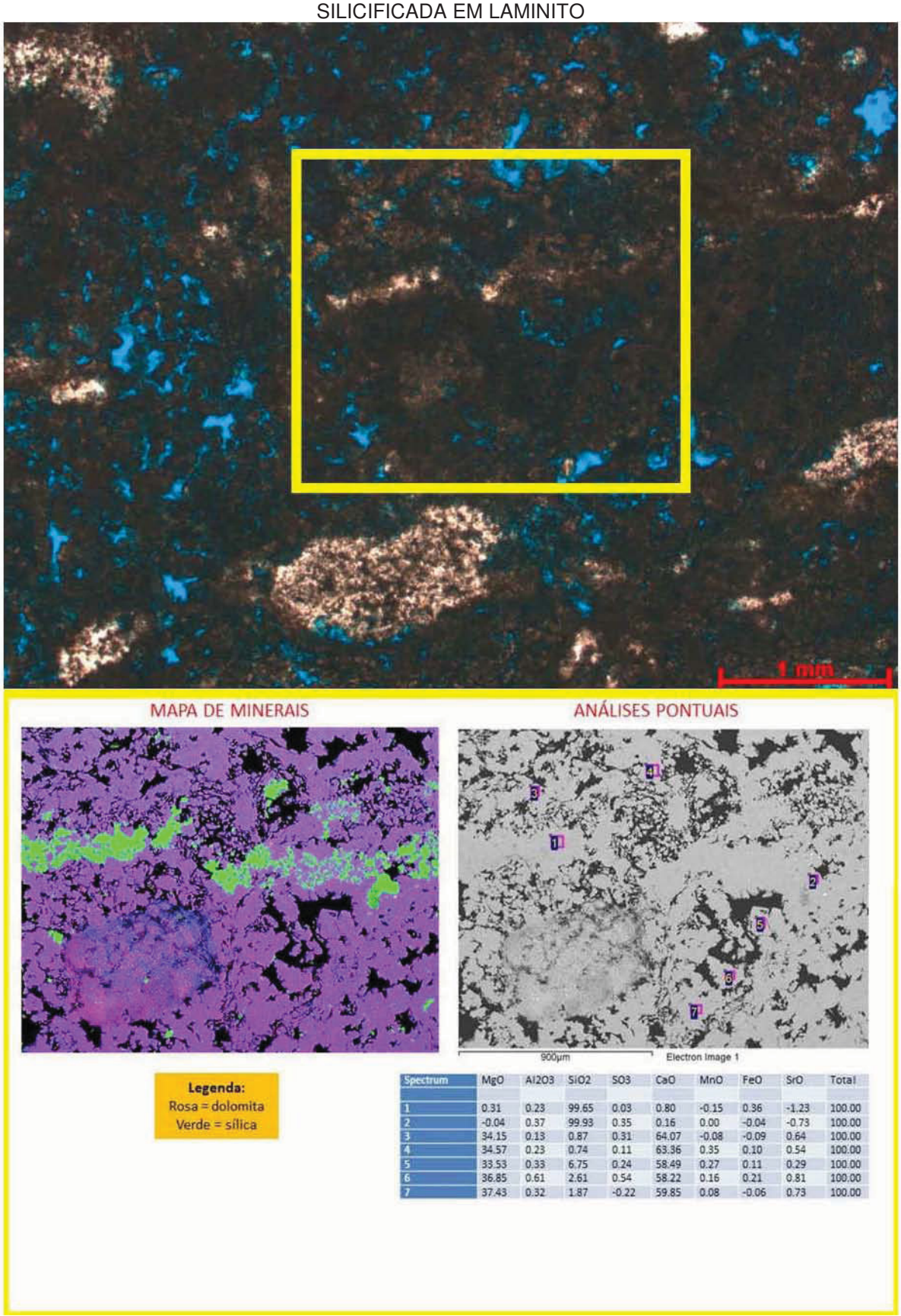




Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total
1	35.13	1.20	2.75	0.08	60.01	0.08	0.05	0.70	100.00
2	3.84	0.77	88.30	0.11	7.34	0.17	0.20	-0.72	100.00
3	2.36	0.78	92.20	-0.04	5.10	-0.01	-0.08	-0.32	100.00

LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS de filamentos carbonáticos dolomitizados e silicificados em laminito.

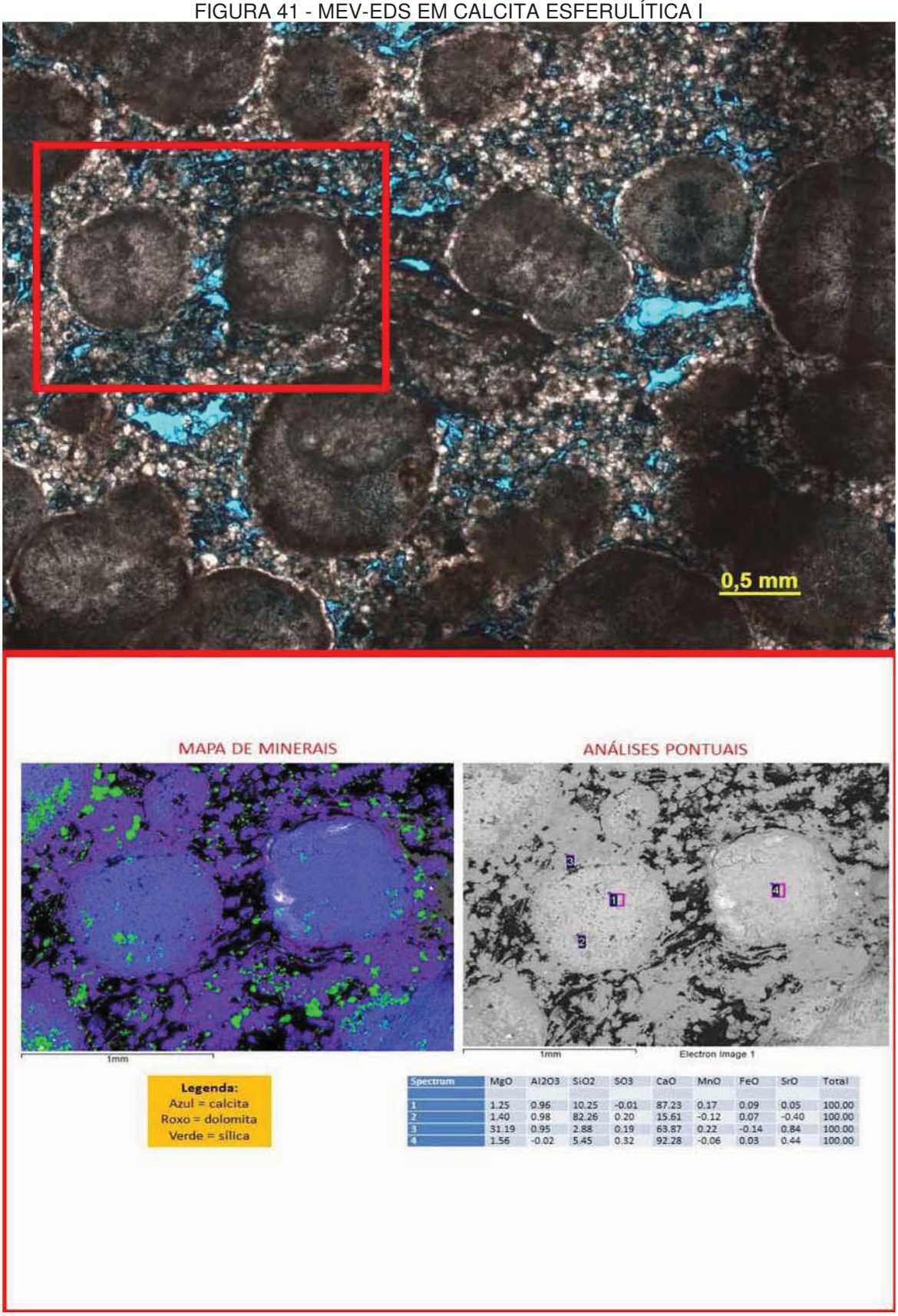
FIGURA 40 - MEV-EDS DE PARTÍCULA CARBONÁTICA DOLOMITIZADA E PARCIALMENTE SILICIFICADA EM LAMINITO



Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total
1	0.31	0.23	99.65	0.03	0.80	-0.15	0.36	-1.23	100.00
2	-0.04	0.37	99.93	0.35	0.16	0.00	-0.04	-0.73	100.00
3	34.15	0.13	0.87	0.31	64.07	-0.08	-0.09	0.64	100.00
4	34.57	0.23	0.74	0.11	63.36	0.35	0.10	0.54	100.00
5	33.53	0.33	6.75	0.24	58.49	0.27	0.11	0.29	100.00
6	36.85	0.61	2.61	0.54	58.22	0.16	0.21	0.81	100.00
7	37.43	0.32	1.87	-0.22	59.85	0.08	-0.06	0.73	100.00

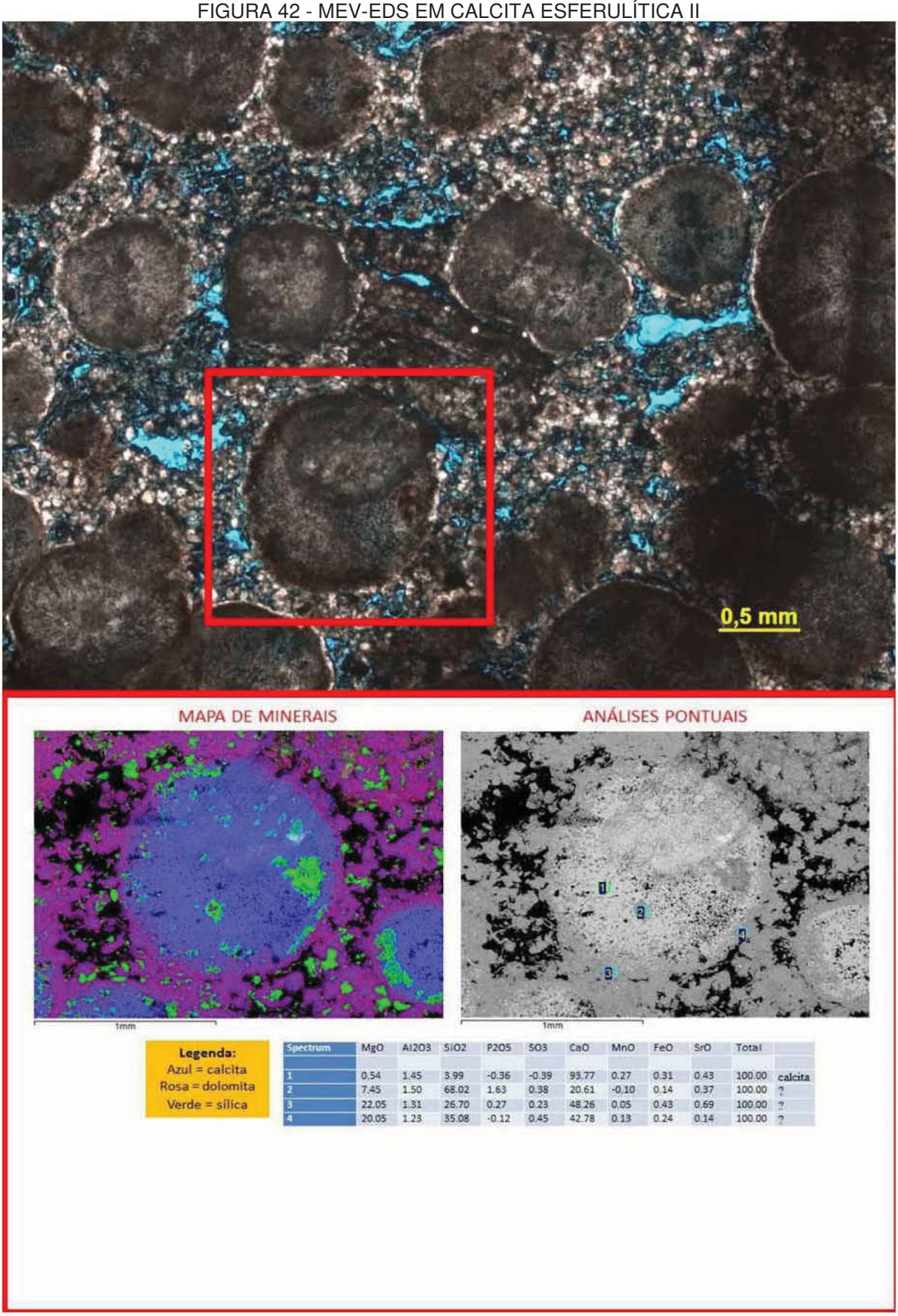
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS de partícula carbonática dolomitizada e parcialmente silicificada em laminito.

FIGURA 41 - MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA I



LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS de calcita esferulítica mostrando pontual substituição por quartzo e em matriz dolomitizada.

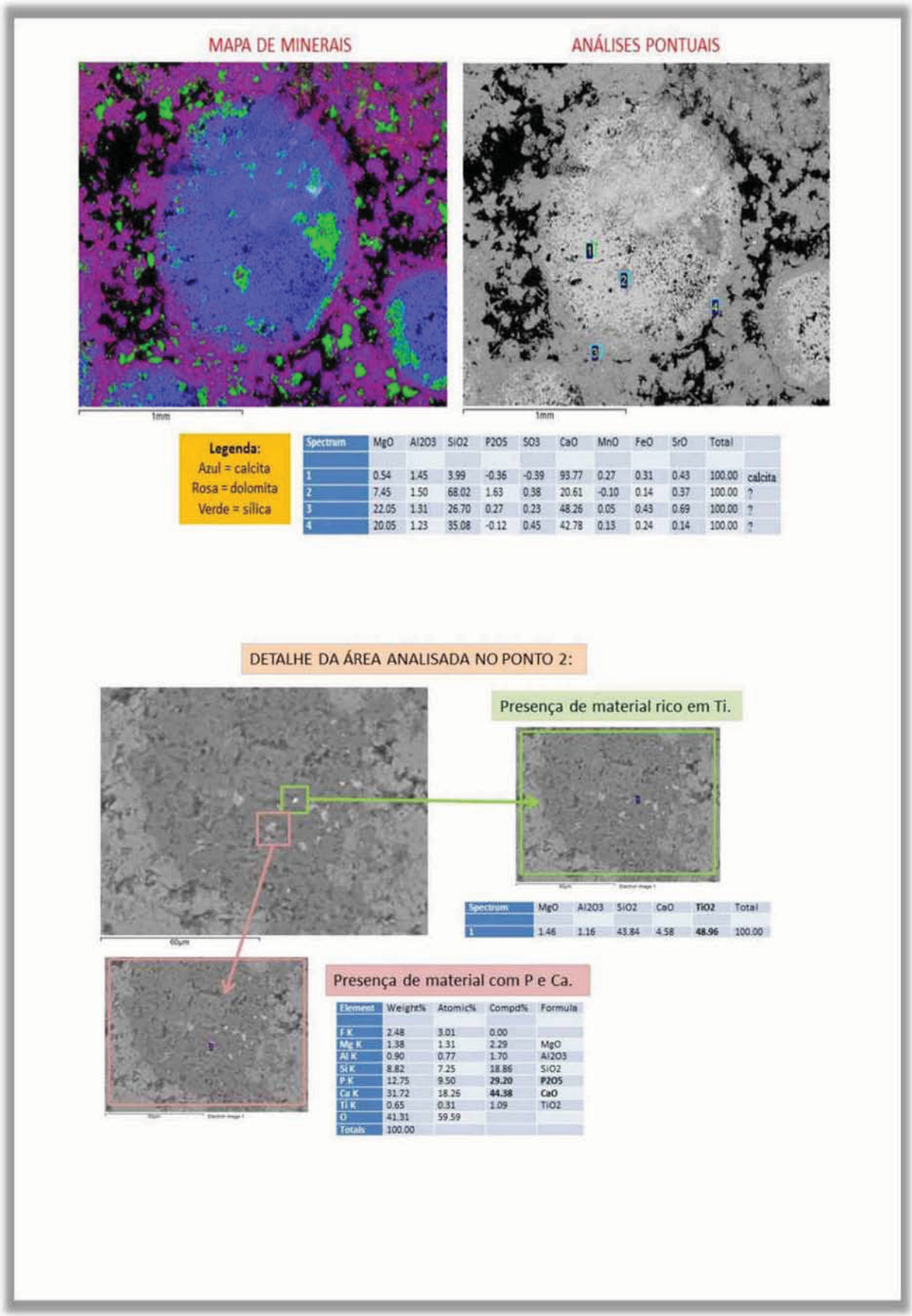
FIGURA 42 - MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA II



Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total	
1	0.54	1.45	3.99	-0.36	-0.39	93.77	0.27	0.31	0.43	100.00	calcita
2	7.45	1.50	68.02	1.63	0.38	20.61	-0.10	0.14	0.37	100.00	?
3	22.05	1.31	26.70	0.27	0.23	48.26	0.05	0.43	0.69	100.00	?
4	20.05	1.23	35.08	-0.12	0.45	42.78	0.13	0.24	0.14	100.00	?

LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em calcita esferulítica mostrando predomínio de calcita no centro e de dolomita na borda do precipitado, com pontual substituição por quartzo.

FIGURA 43 - MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA III



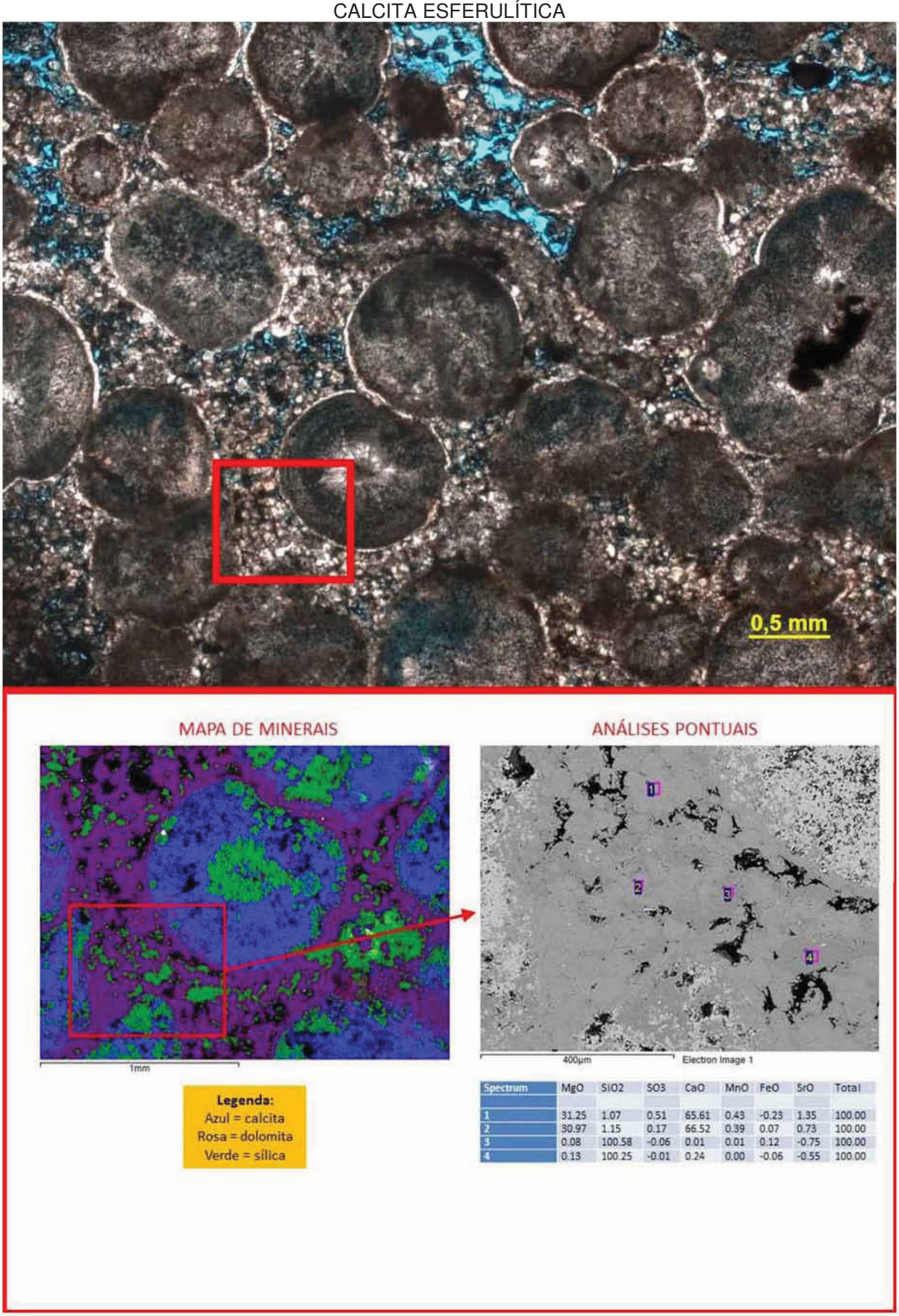
Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total	
1	0.54	1.45	3.99	-0.36	-0.39	93.77	0.27	0.31	0.43	100.00	calcita
2	7.45	1.50	68.02	1.63	0.38	20.61	-0.10	0.14	0.37	100.00	?
3	22.05	1.31	26.70	0.27	0.23	48.26	0.05	0.43	0.69	100.00	?
4	20.05	1.23	35.08	-0.12	0.45	42.78	0.13	0.24	0.14	100.00	?

Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	Total
1	1.46	1.16	43.84	4.58	48.96	100.00

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
F K	2.48	3.01	0.00	
Mg K	1.38	1.31	2.29	MgO
Al K	0.90	0.77	1.70	Al2O3
Si K	8.82	7.25	18.86	SiO2
P K	12.75	9.50	**29.20**	**P2O5**
Ca K	31.72	18.26	**44.38**	**CaO**
Ti K	0.65	0.31	1.09	TiO2
O	41.31	59.59		
Totals	100.00			

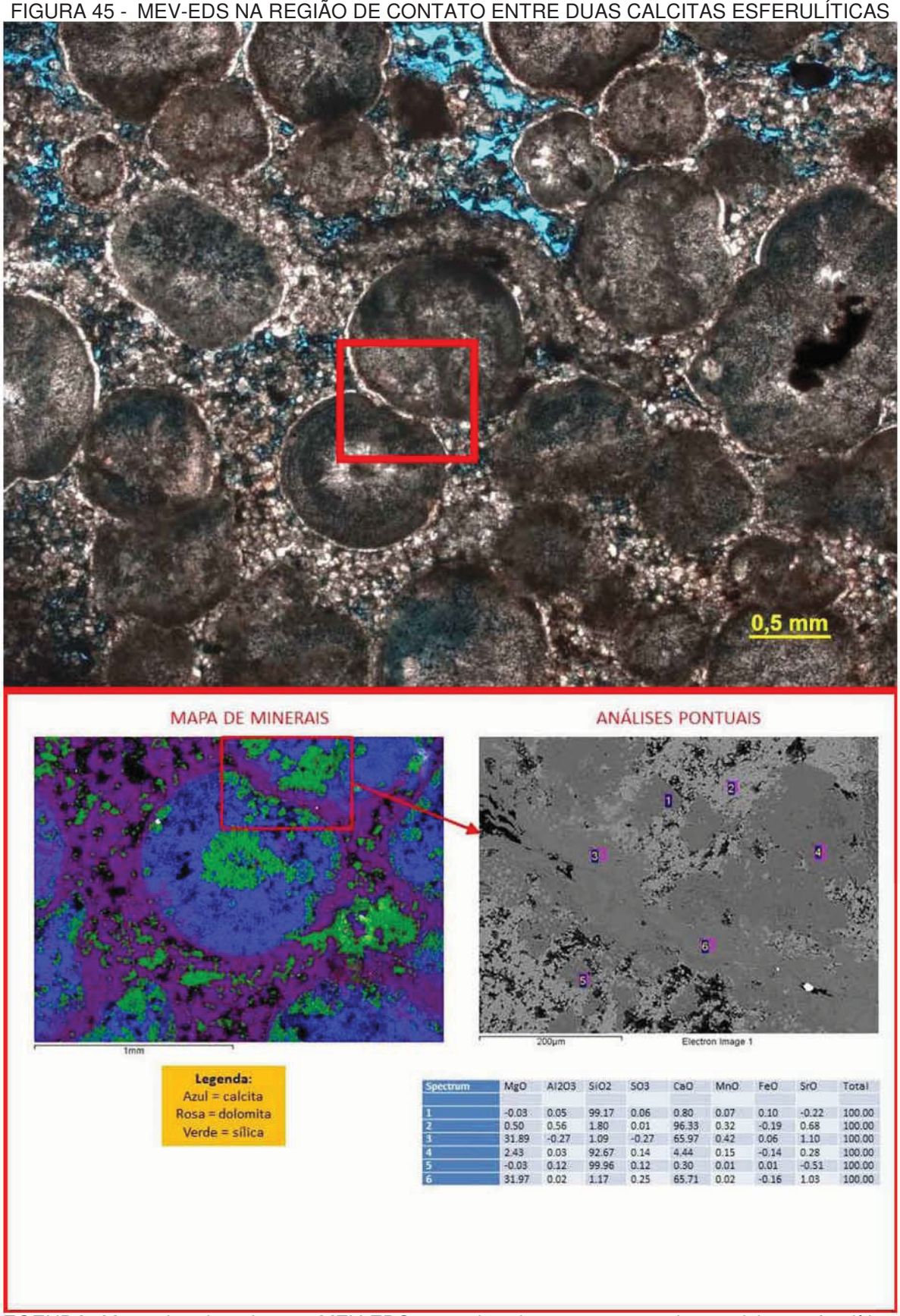
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em calcita esferulítica (centro e borda do precipitado); abaixo detalhe da área analisada no ponto 2 mostrando presença de partículas ricas em fósforo e titânio.

FIGURA 44 - MEV-EDS EM MATRIZ DOLOMITIZADA PARCIALMENTE SILICIFICADA E EM CALCITA ESFERULÍTICA



LEGENDA: Mapa de minerais com MEV-EDS em matriz dolomitizada parcialmente silicificada e em calcita esferulítica, com análises pontuais na matriz dolomitizada.

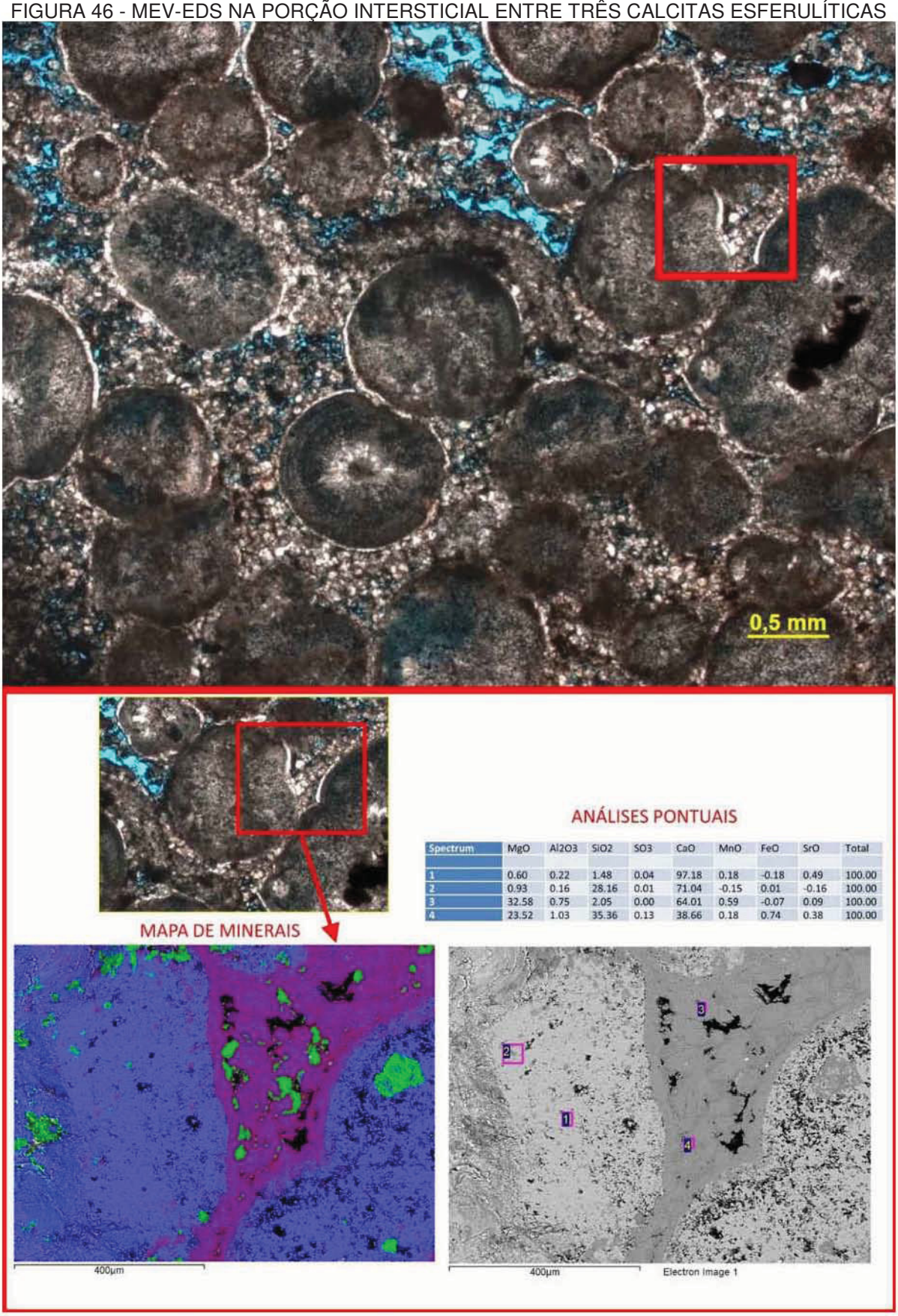
FIGURA 45 - MEV-EDS NA REGIÃO DE CONTATO ENTRE DUAS CALCITAS ESFERULÍTICAS



Spectrum	MgO	Al2O3	SiO2	SO3	CaO	MnO	FeO	SrO	Total
1	-0.03	0.05	99.17	0.06	0.80	0.07	0.10	-0.22	100.00
2	0.50	0.56	1.80	0.01	96.33	0.32	-0.19	0.68	100.00
3	31.89	-0.27	1.09	-0.27	65.97	0.42	0.06	1.10	100.00
4	2.43	0.03	92.67	0.14	4.44	0.15	-0.14	0.28	100.00
5	-0.03	0.12	99.96	0.12	0.30	0.01	0.01	-0.51	100.00
6	31.97	0.02	1.17	0.25	65.71	0.02	-0.16	1.03	100.00

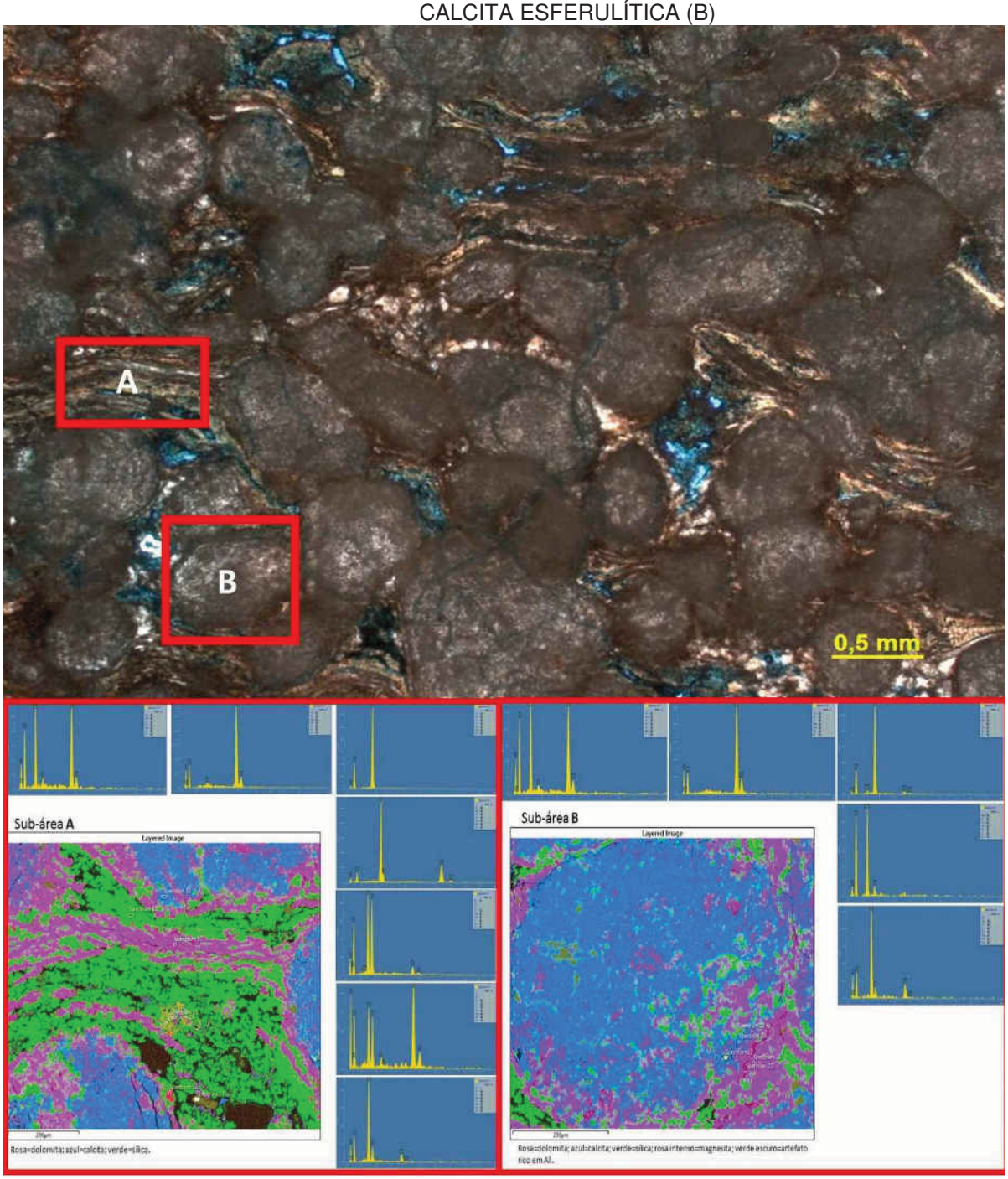
LEGENDA: Mapa de minerais com MEV-EDS na região de contato entre duas calcitas esferulíticas, mostrando parcial substituição por quartzo e franja de dolomita, esta última confirmada por análises pontuais.

FIGURA 46 - MEV-EDS NA PORÇÃO INTERSTICIAL ENTRE TRÊS CALCITAS ESFERULÍTICAS



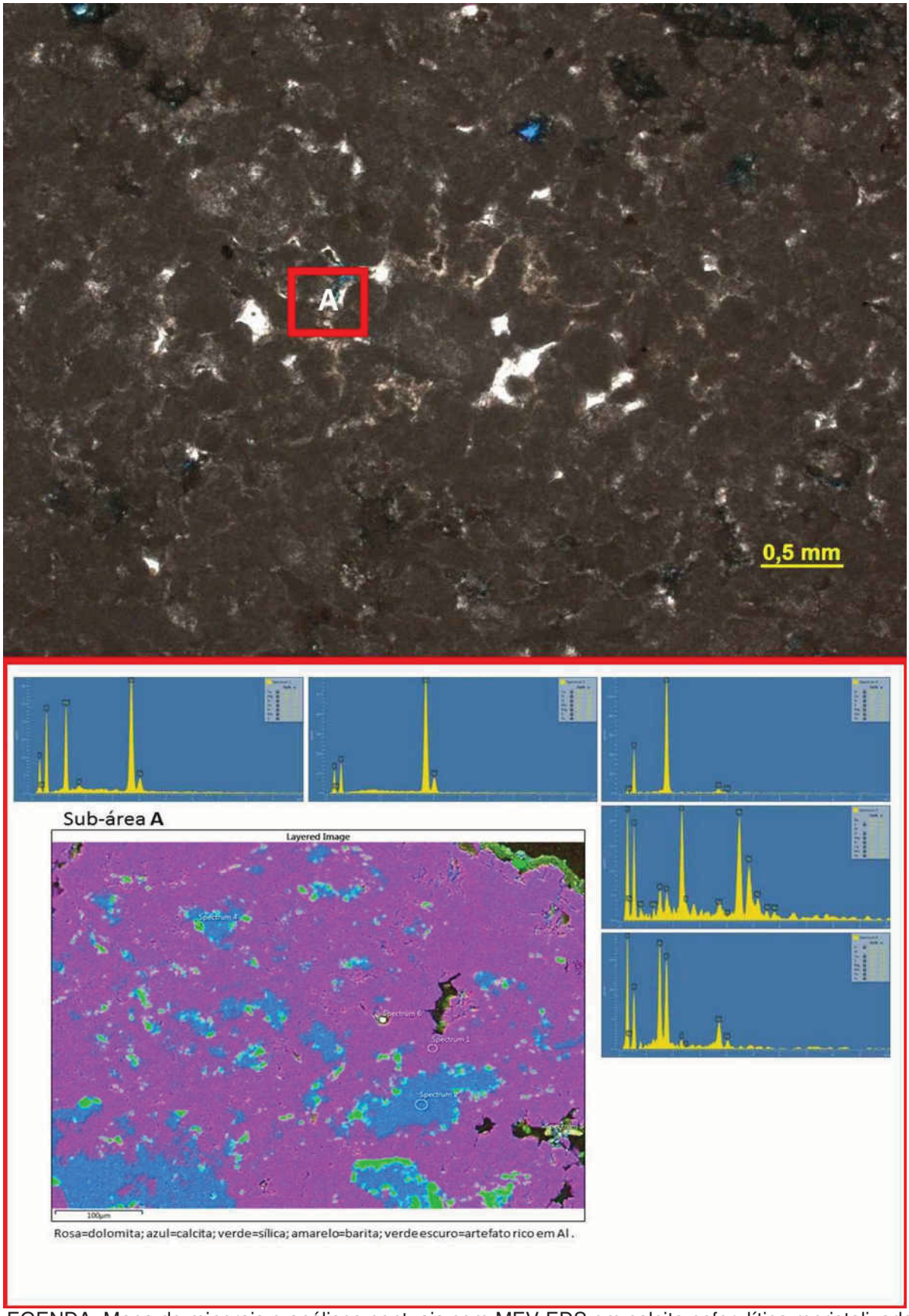
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS na porção intersticial entre três calcitas esferulíticas mostrando predomínio de dolomita e, localmente, de quartzo (cores roxa e amarela) e, no interior do precipitado, mostrando predomínio de calcita (cor azul).

FIGURA 47 - MEV-EDS EM ARGILA MAGNESIANA PARCIALMENTE DOLOMITIZADA (A) E EM CALCITA ESFERULÍTICA (B)



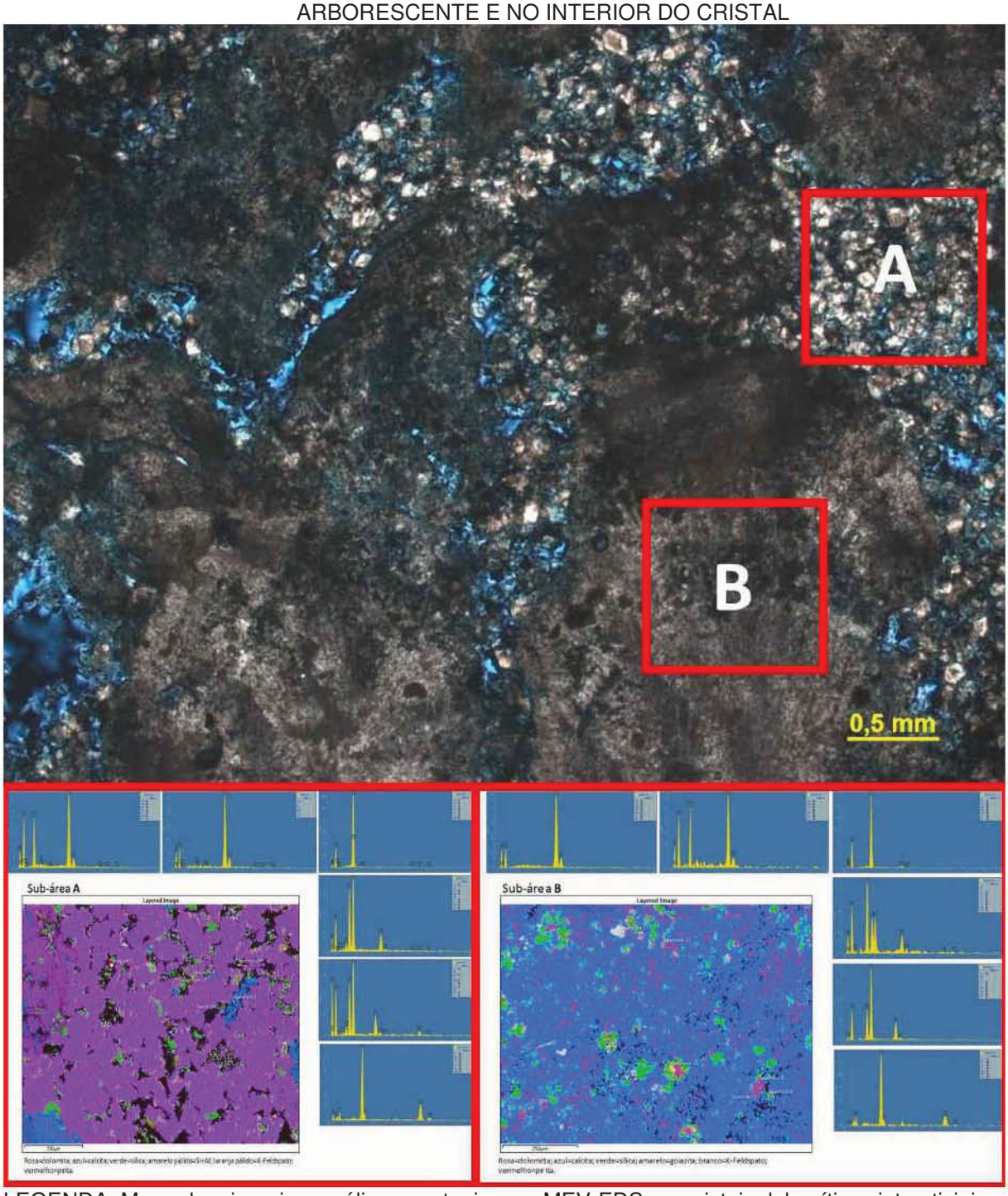
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em argila magnesiana parcialmente dolomitizada (A) e em calcita esferulítica, sendo pontualmente substituída por dolomita, quartzo e magnesita (B).

FIGURA 48 - MEV-EDS EM CALCITA ESFERULÍTICA RECRISTALIZADA



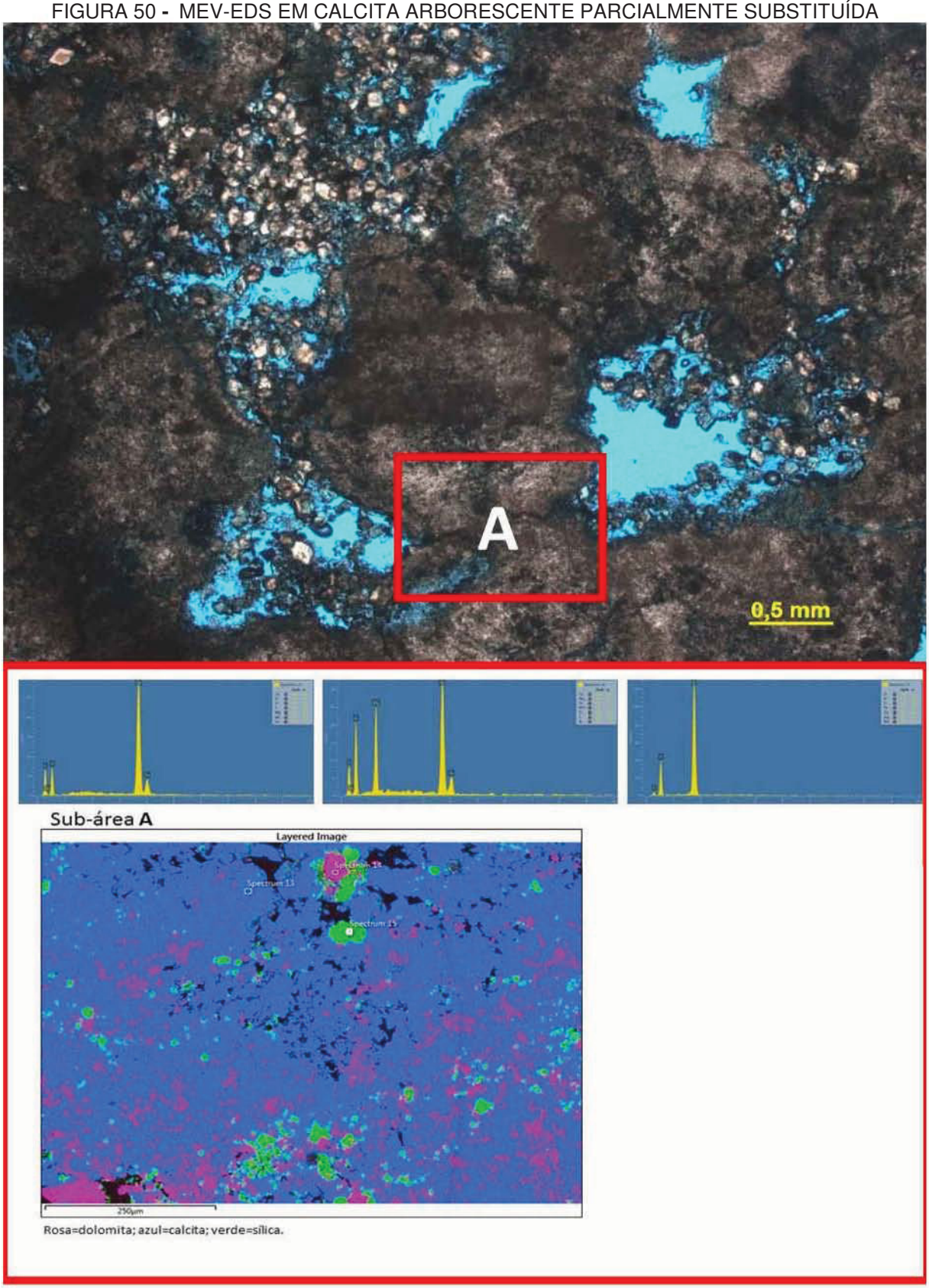
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em calcita esferulítica recristalizada a menor, intensamente dolomitizada e pontualmente substituída por quartzo e barita.

FIGURA 49 - MEV-EDS EM CRISTAIS DOLOMÍTICOS INTERSTICIAIS A CALCITA ARBORESCENTE E NO INTERIOR DO CRISTAL



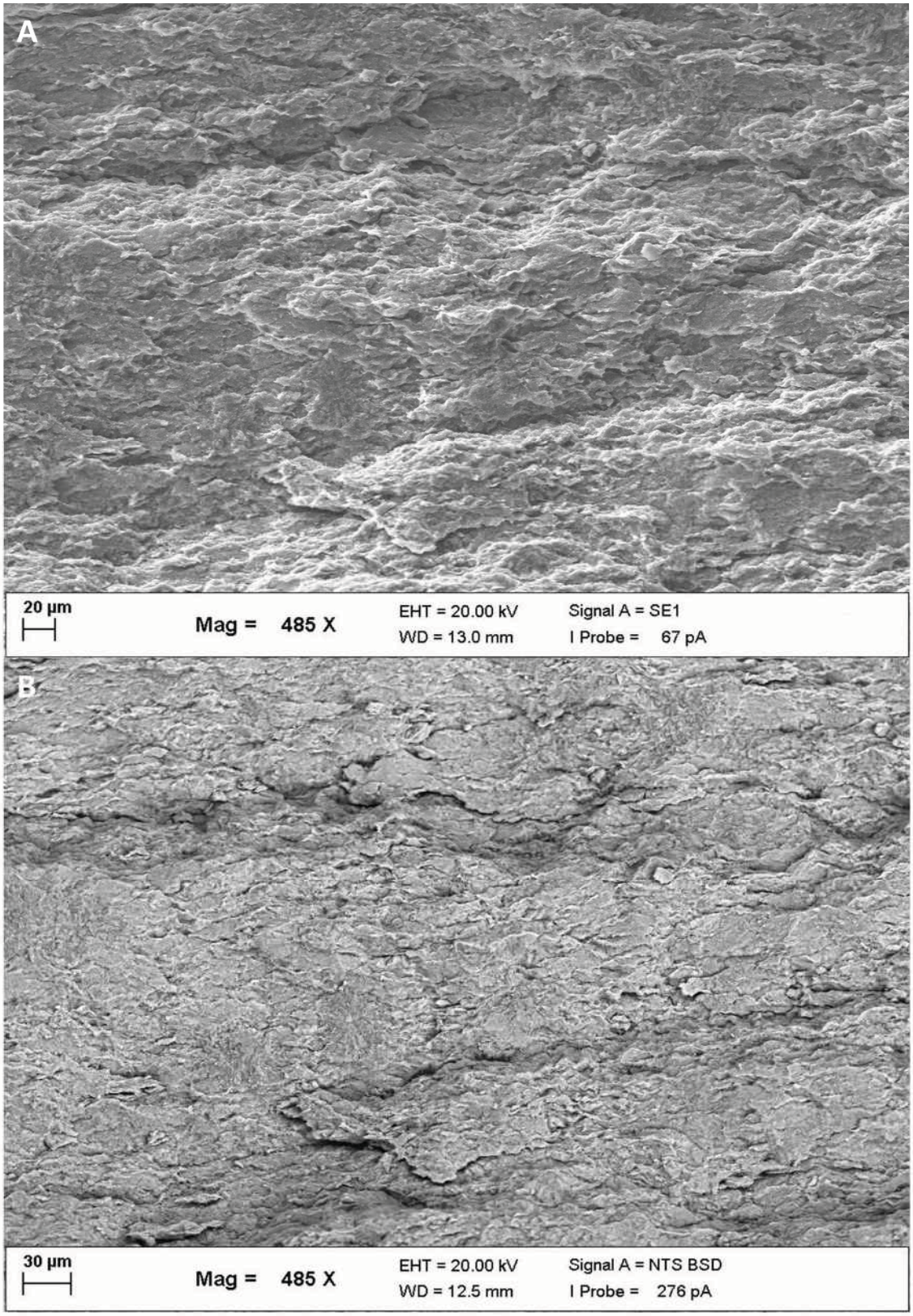
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em cristais dolomíticos intersticiais a calcita arborescente com traços de K-feldspato, quartzo e pirita (A) e na calcita arborescente, sendo pontualmente substituída por dolomita, quartzo, goiazita, K-feldpsato e pirita (B).

FIGURA 50 - MEV-EDS EM CALCITA ARBORESCENTE PARCIALMENTE SUBSTITUÍDA



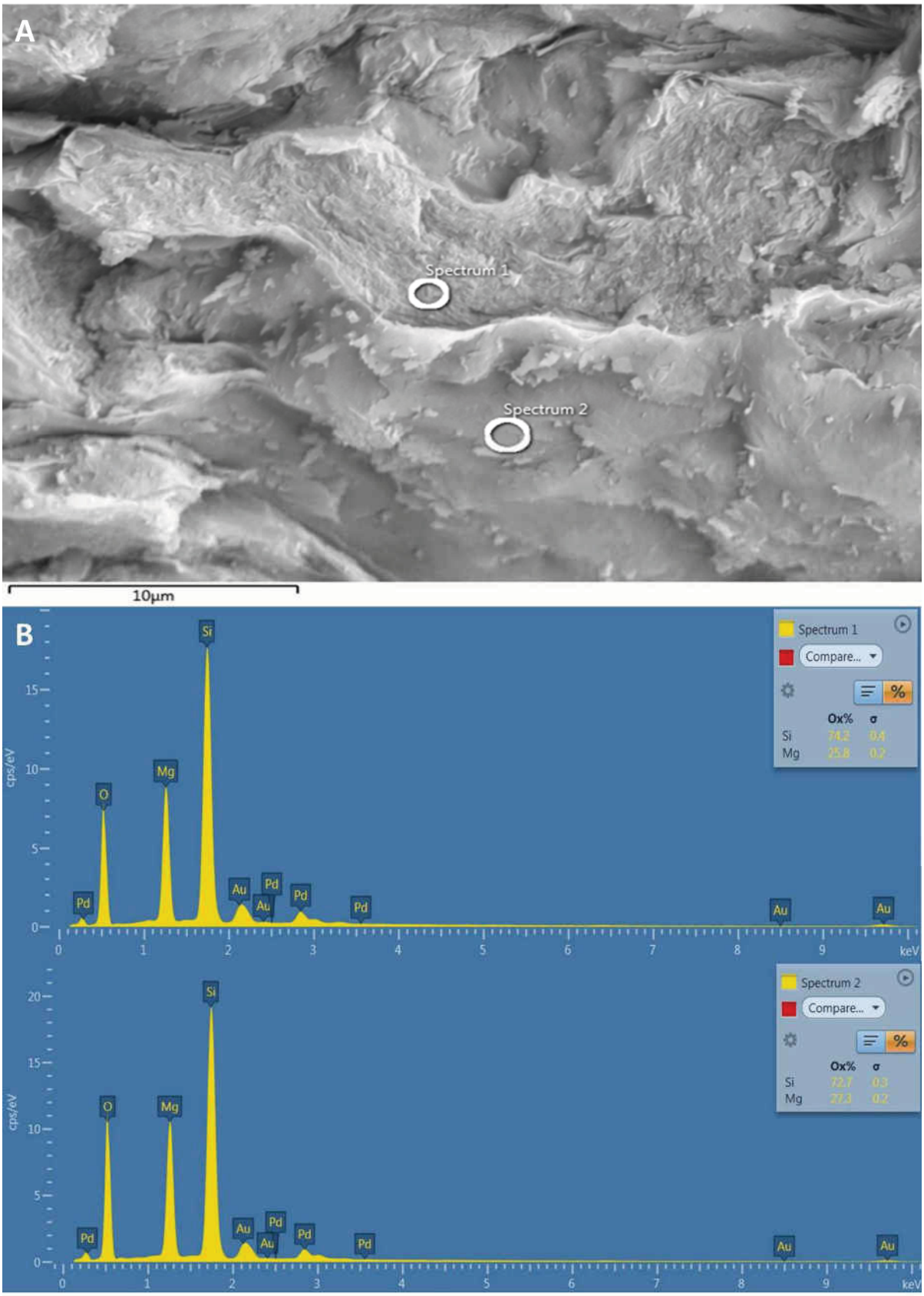
LEGENDA: Mapa de minerais e análises pontuais com MEV-EDS em calcita arborescente pontualmente substituída por dolomita e quartzo.

FIGURA 51 - ASPECTO GERAL DA ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



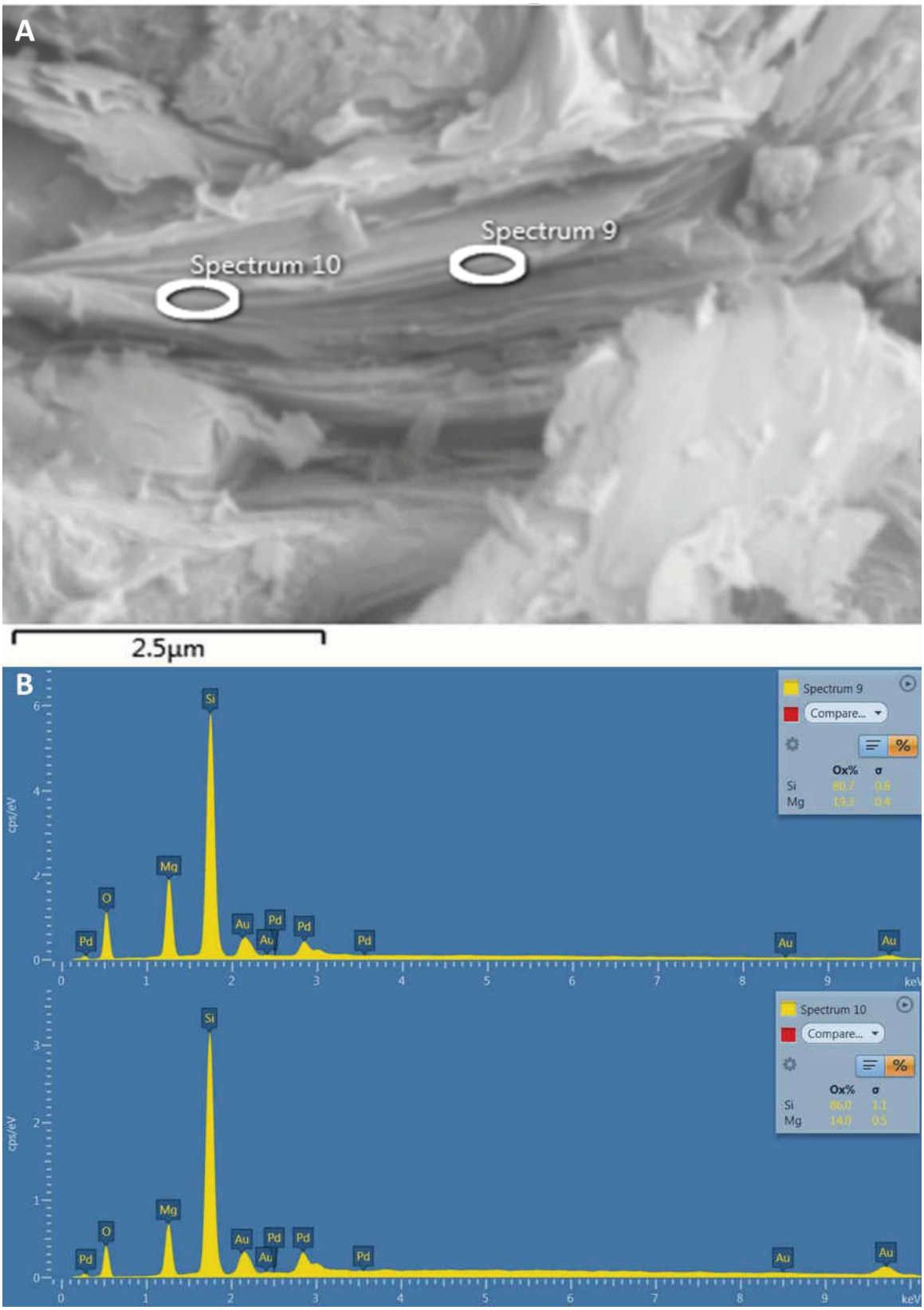
LEGENDA: Aspecto geral da argila magnesiana em MEV com imagem a partir de elétrons secundários (A) e retroespalhados (B).

FIGURA 52 – ANÁLISE PONTUAL DA ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



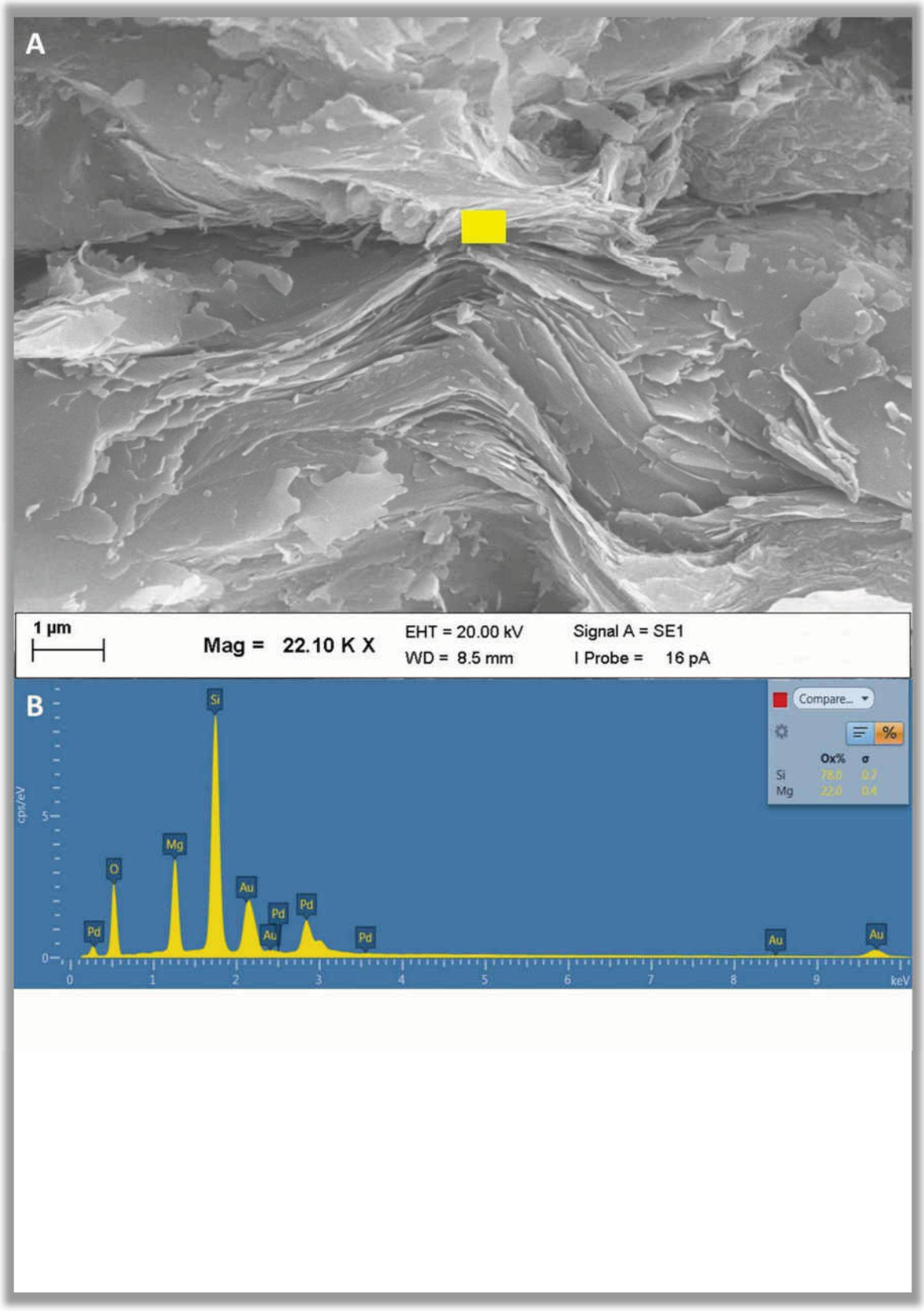
LEGENDA: Análise pontual da argila magnesiana em MEV (elétrons secundários) (A), mostrando sua composição silicato-magnesiana (B).

FIGURA 53 - DETALHE DE HÁBITO FIBROSO DE ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



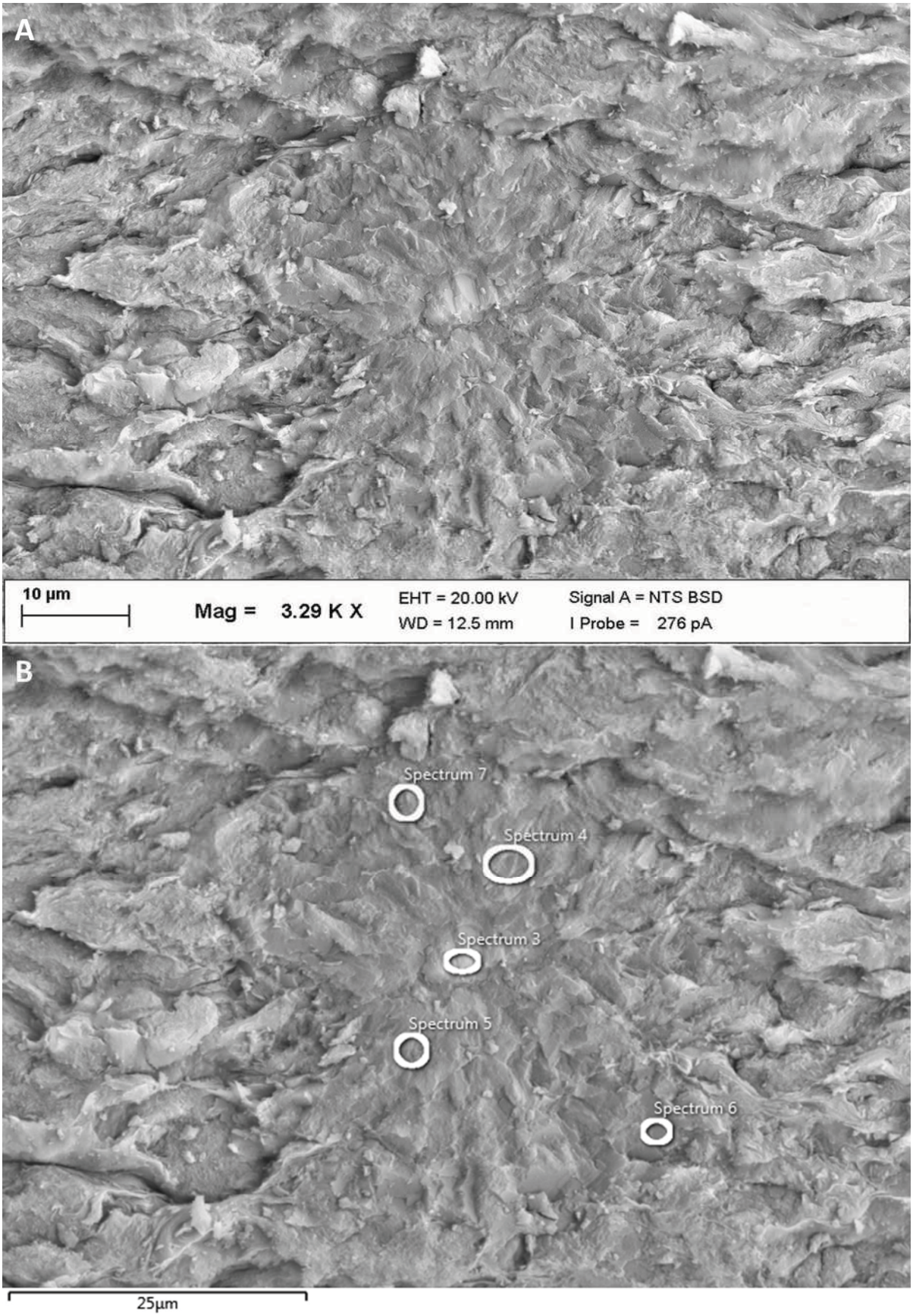
LEGENDA: Detalhe de hábito fibroso de argila magnesiana em MEV (elétrons secundários) e pontos selecionados para análise EDS (A), mostrando sua composição silicato-magnesiana (B).

FIGURA 54 - ANÁLISE PONTUAL DE LAMELAS DE ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



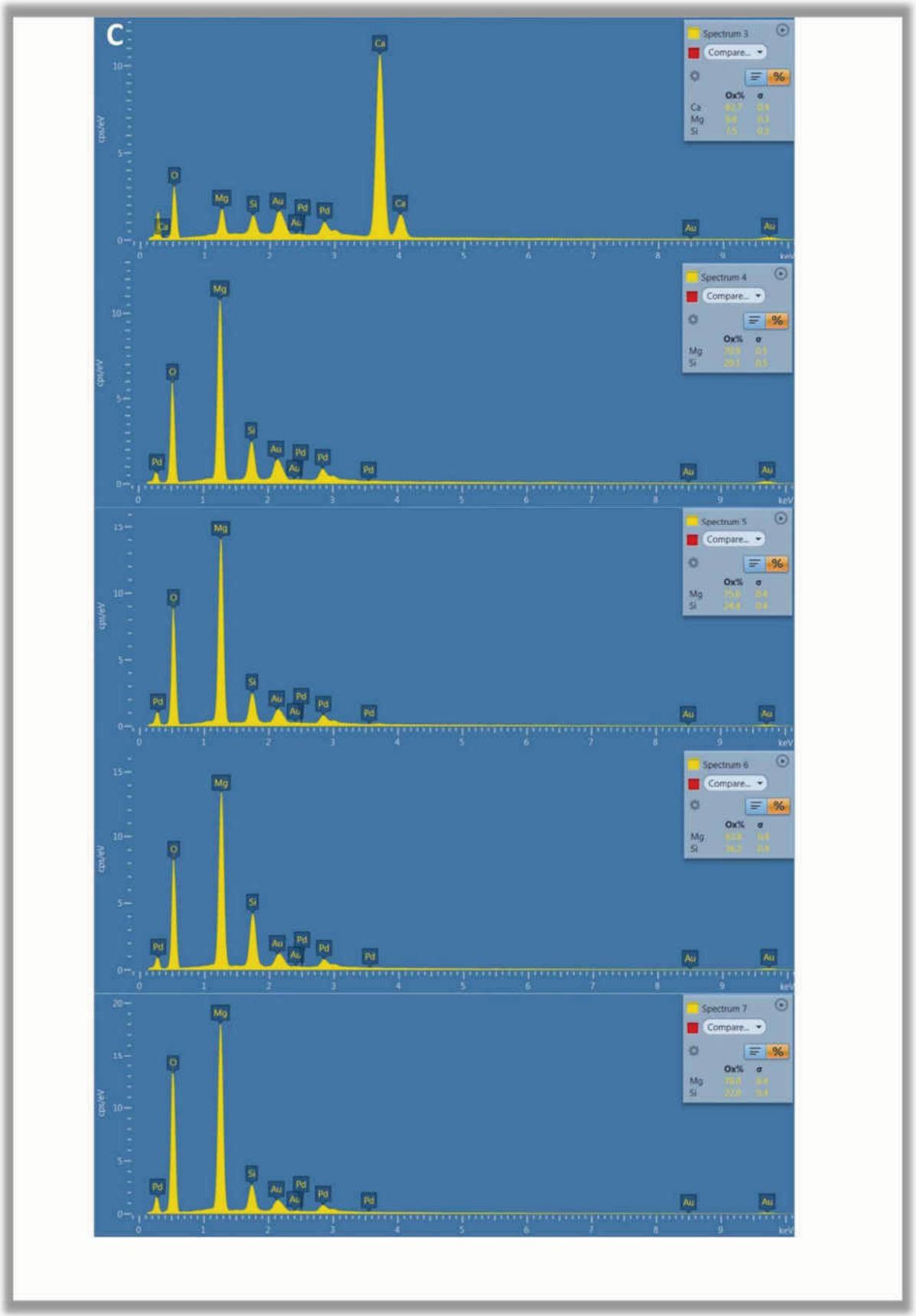
LEGENDA: Análise pontual de lamelas de argila magnesiana em MEV (elétrons secundários) enfatizadas pelo retângulo amarelo (A), mostrando sua composição silicato-magnesiana (B).

FIGURA 55 - CALCITA ESFERULÍTICA DESLOCANTE COM RELAÇÃO À ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



LEGENDA: Morfologia da calcita esferulítica deslocante com relação à argila magnesiana em MEV (elétrons secundários) (A) e com pontos selecionados para análise EDS (B).

FIGURA 55.1 – ANÁLISE PONTUAL DE CALCITA ESFERULÍTICA DESLOCANTE COM RELAÇÃO À ARGILA MAGNESIANA EM MEV MORFOLÓGICO



LEGENDA: Análise pontual de calcita esferulítica deslocante com relação à argila magnesiana mostrada na figura 55, sendo possível identificar substituição do precipitado por dolomita.

FIGURA 56 - ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO I

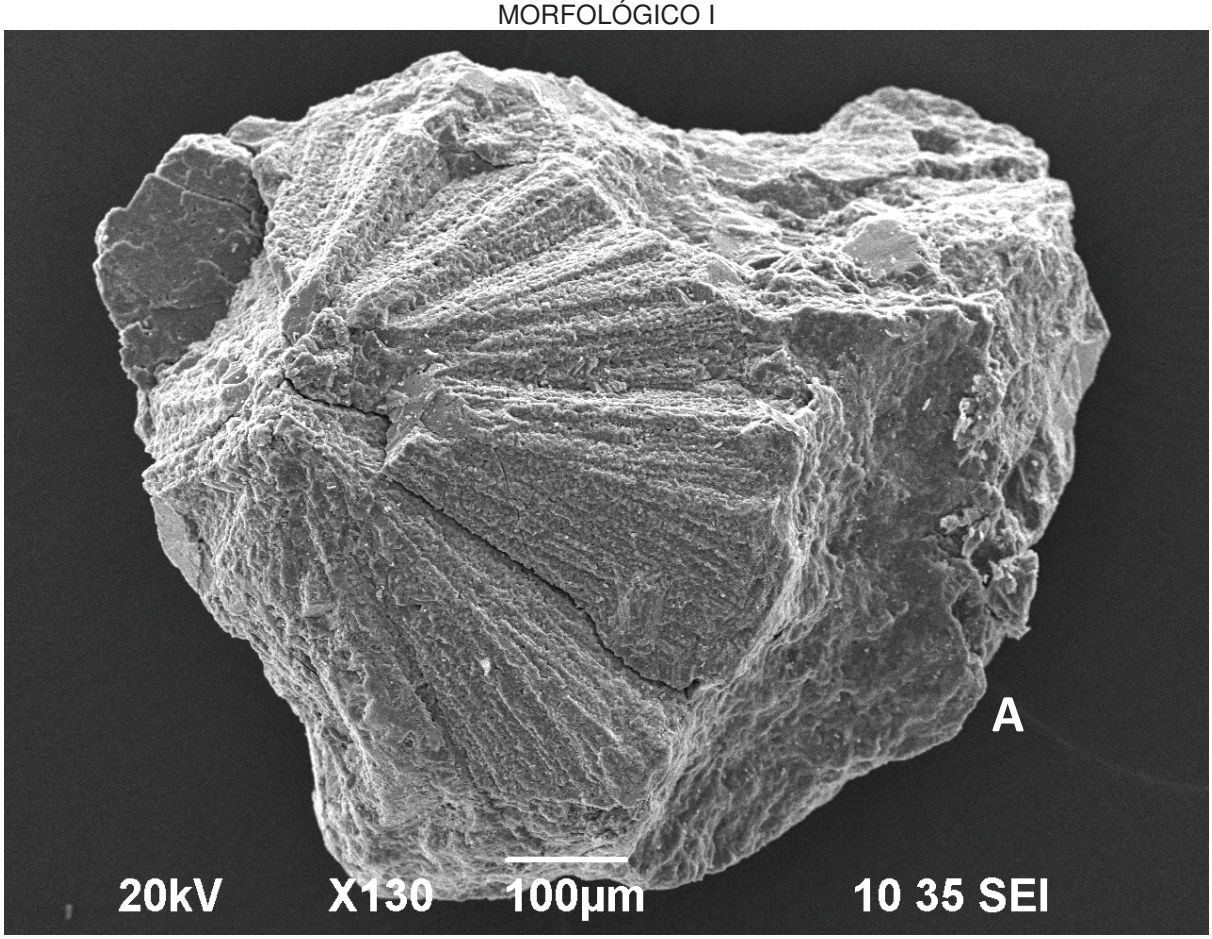
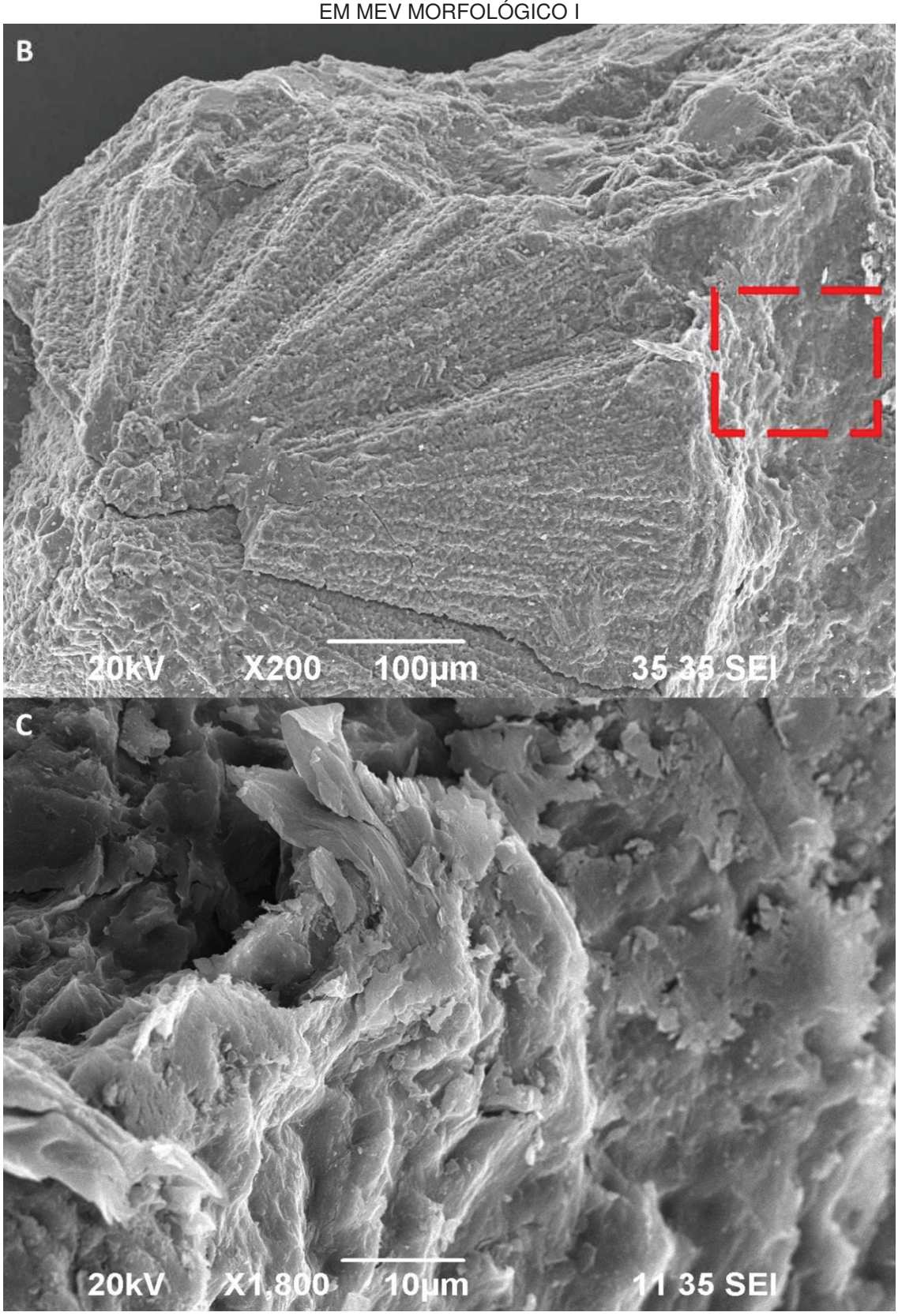
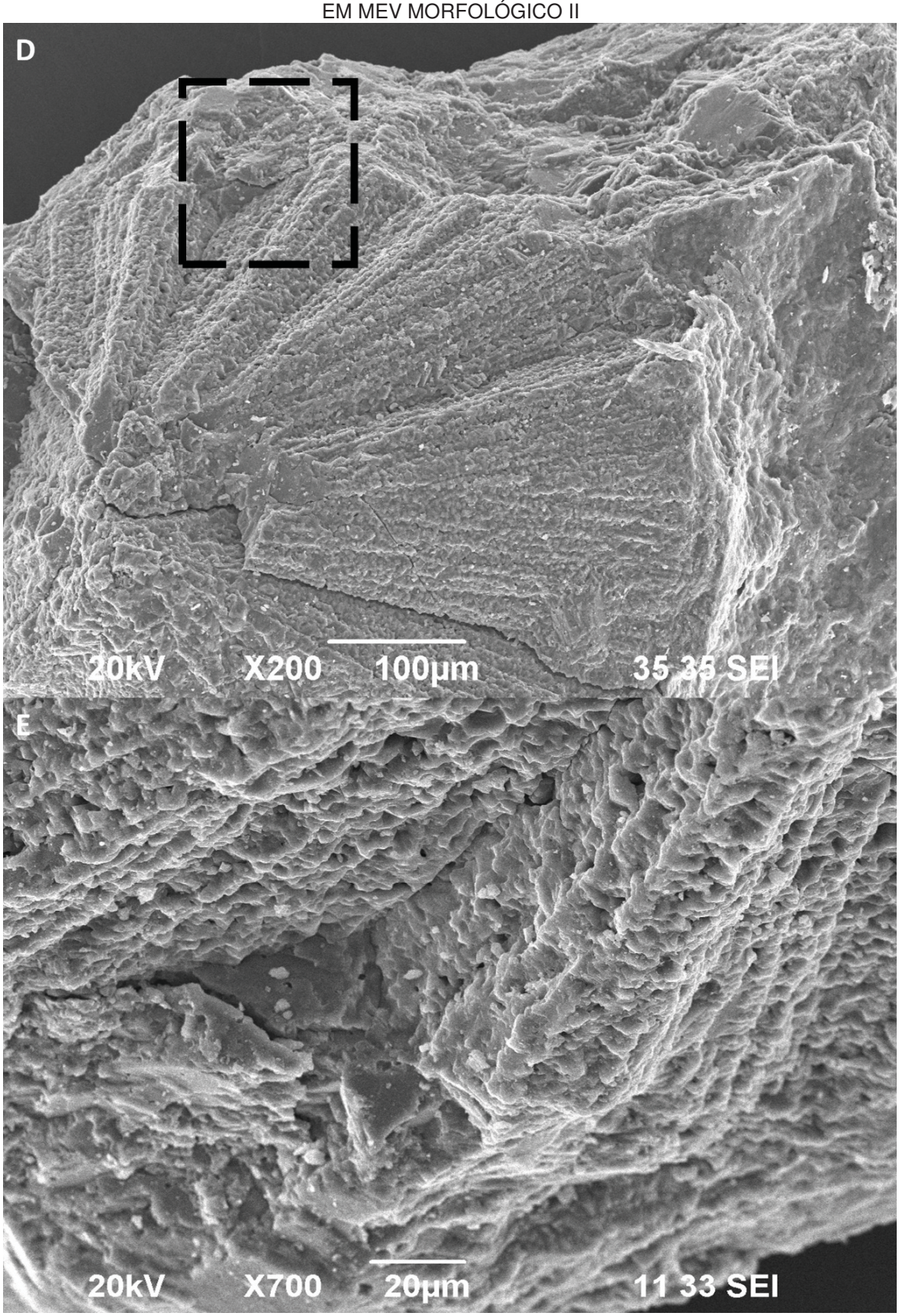


FIGURA 56.1 – DETALHE DE ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO I



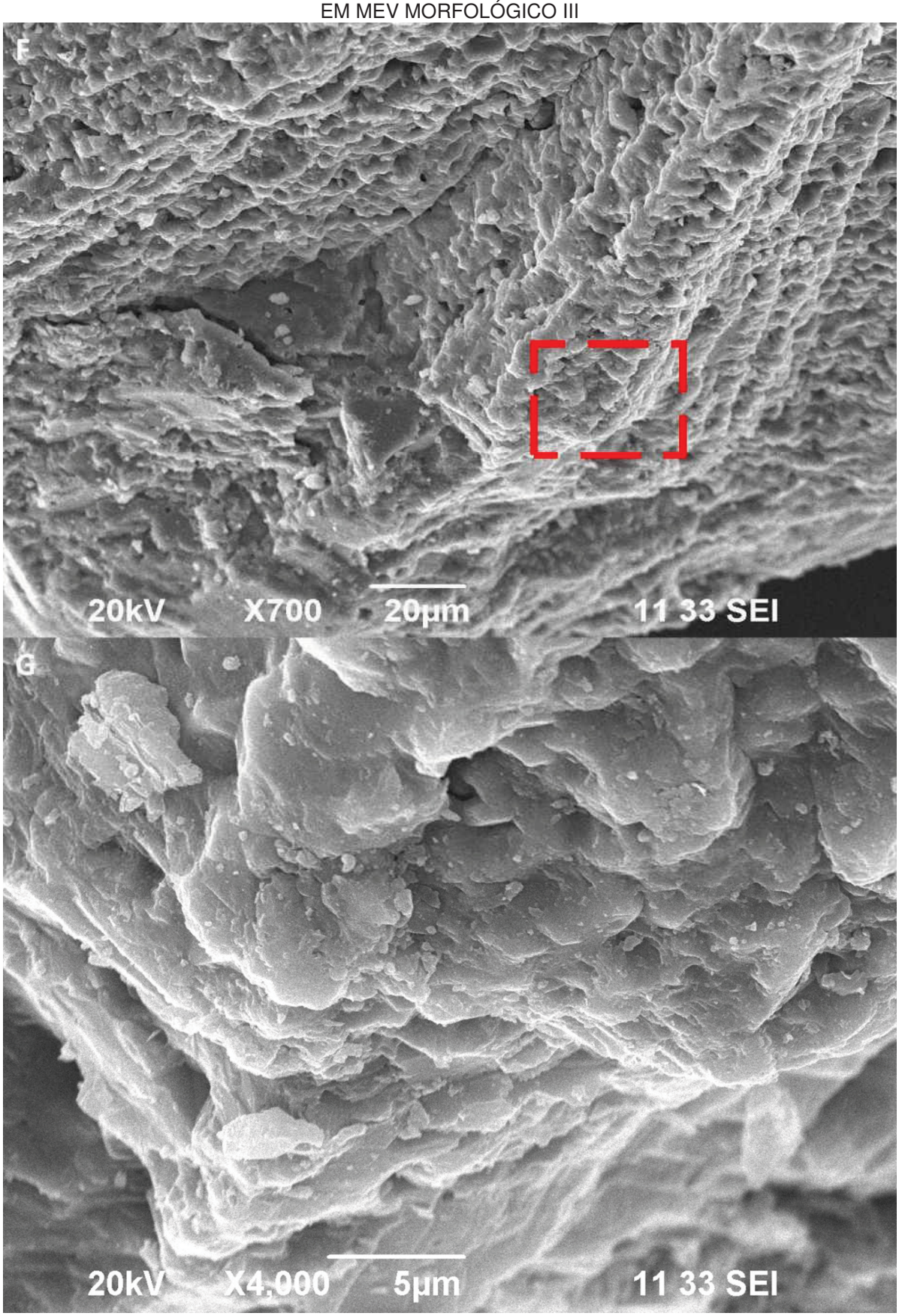
LEGENDA: Estrutura cristalina de cristal calcítico esferulítico em MEV (elétrons secundários) mostrado na figura 56 em maior detalhe (B), enfatizando o hábito do argilo mineral a partir do retângulo vermelho em destaque (C).

FIGURA 56.2 - DETALHE DE ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO II



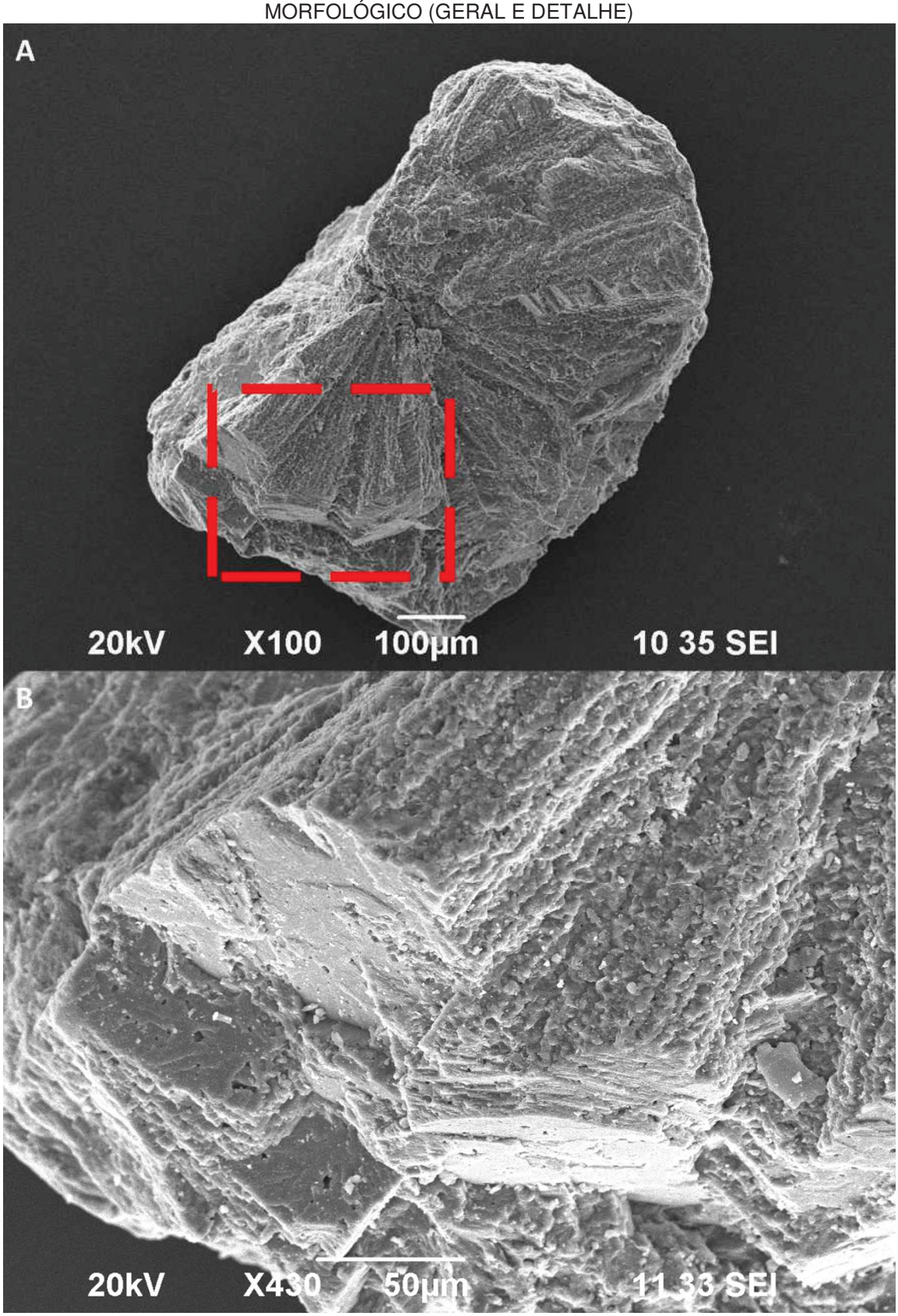
LEGENDA: Estrutura cristalina de cristal calcítico esferulítico em MEV (elétrons secundários) mostrado na figura 56 em maior detalhe (D) enfatizando a terminação prismática do cristal calcítico (E).

FIGURA 56.3 – DETALHE DE ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO III



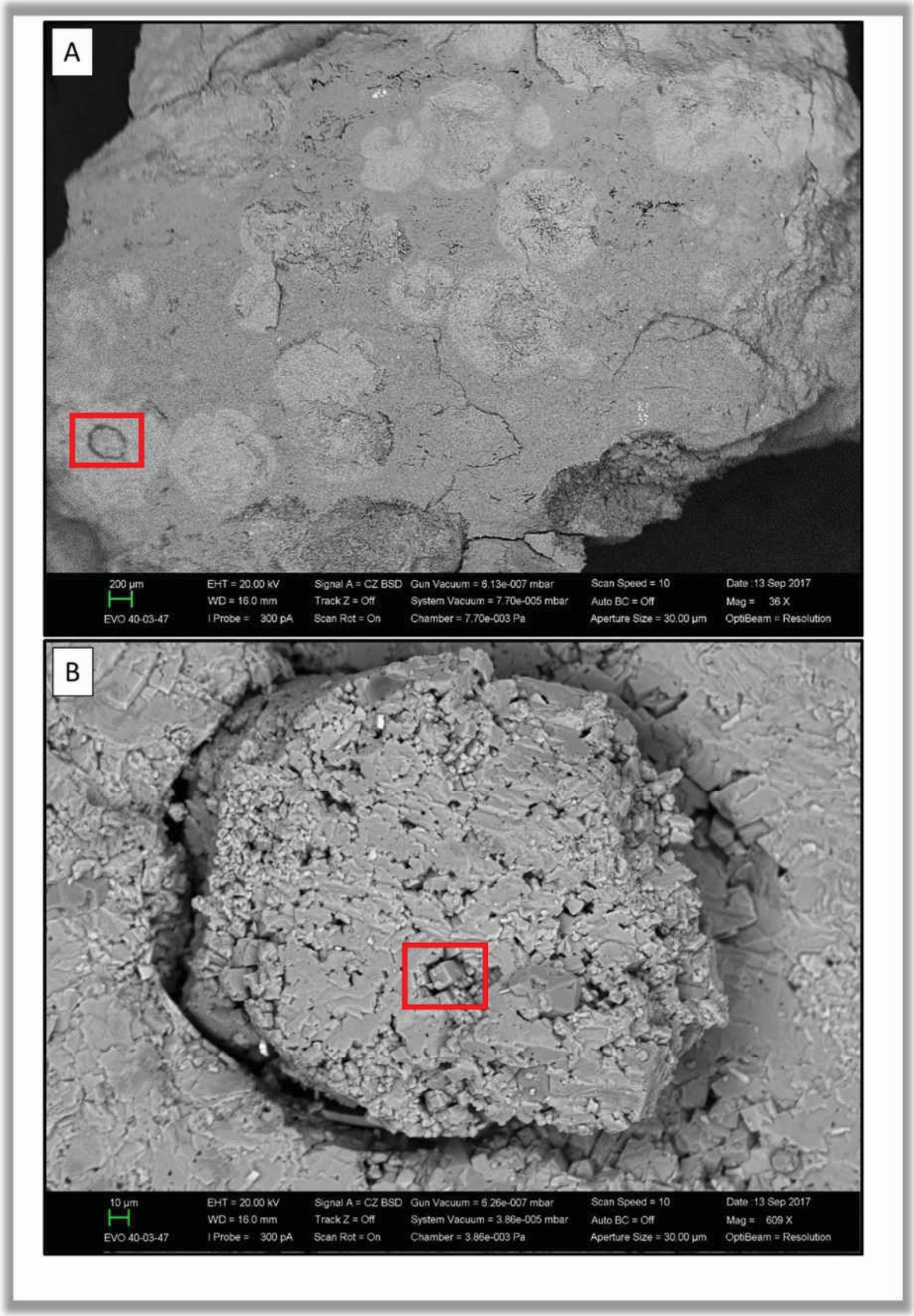
LEGENDA: Detalhe da terminação prismática da figura 56.2E (F), mostrando o aspecto curvilíneo da terminação dos cristais – detalhe do retângulo vermelho (G).

FIGURA 57 - ESTRUTURA CRISTALINA DE CRISTAL CALCÍTICO ESFERULÍTICO EM MEV MORFOLÓGICO (GERAL E DETALHE)



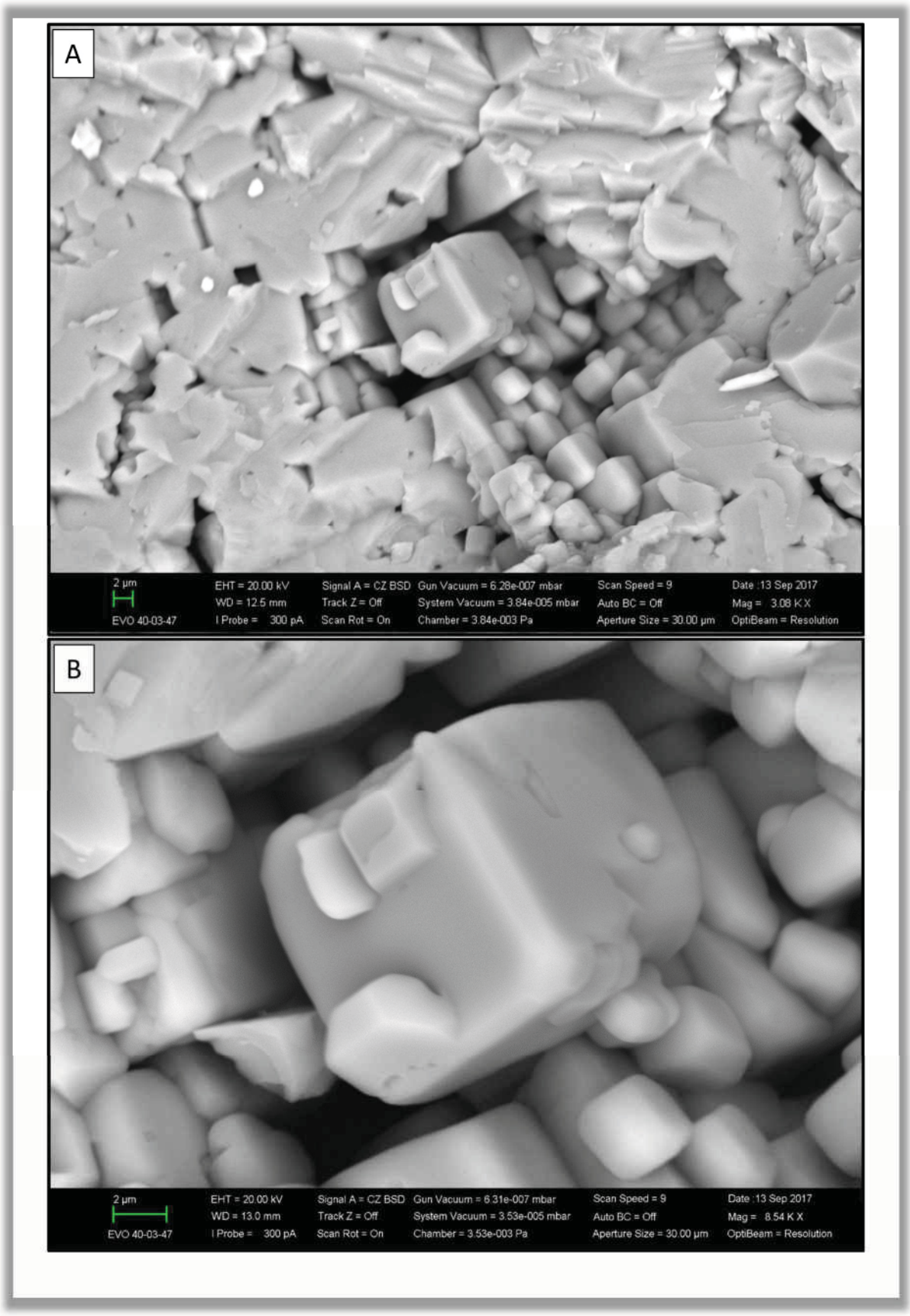
LEGENDA: Imagem geral da estrutura cristalina de outro cristal calcítico esferulítico em MEV (elétrons secundários) (A) e detalhe da área em vermelho da foto A mostrando terminação prismática dos cristais (B).

FIGURA 58 - VISÃO GERAL EM MEV MORFOLÓGICO DE FRAGMENTO DE CALCITITO ESFERULÍTICO



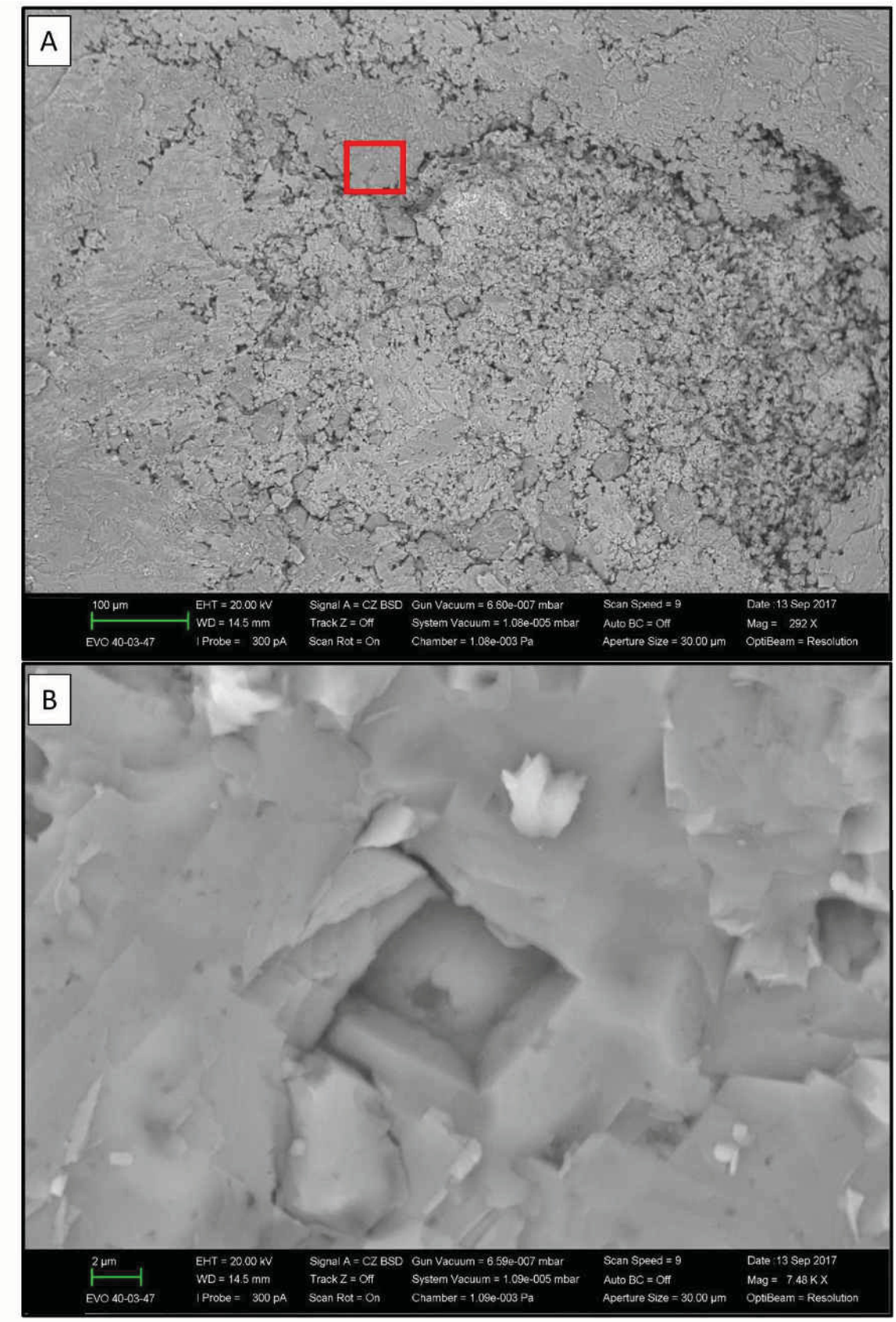
LEGENDA: Visão geral por elétrons retroespalhados em MEV de calcita esferulítica (A), com destaque para cristal cúbico de calcita no interior de uma esférula (B).

FIGURA 58.1 – CRISTAL CÚBICO DE CALCITA EM MEV



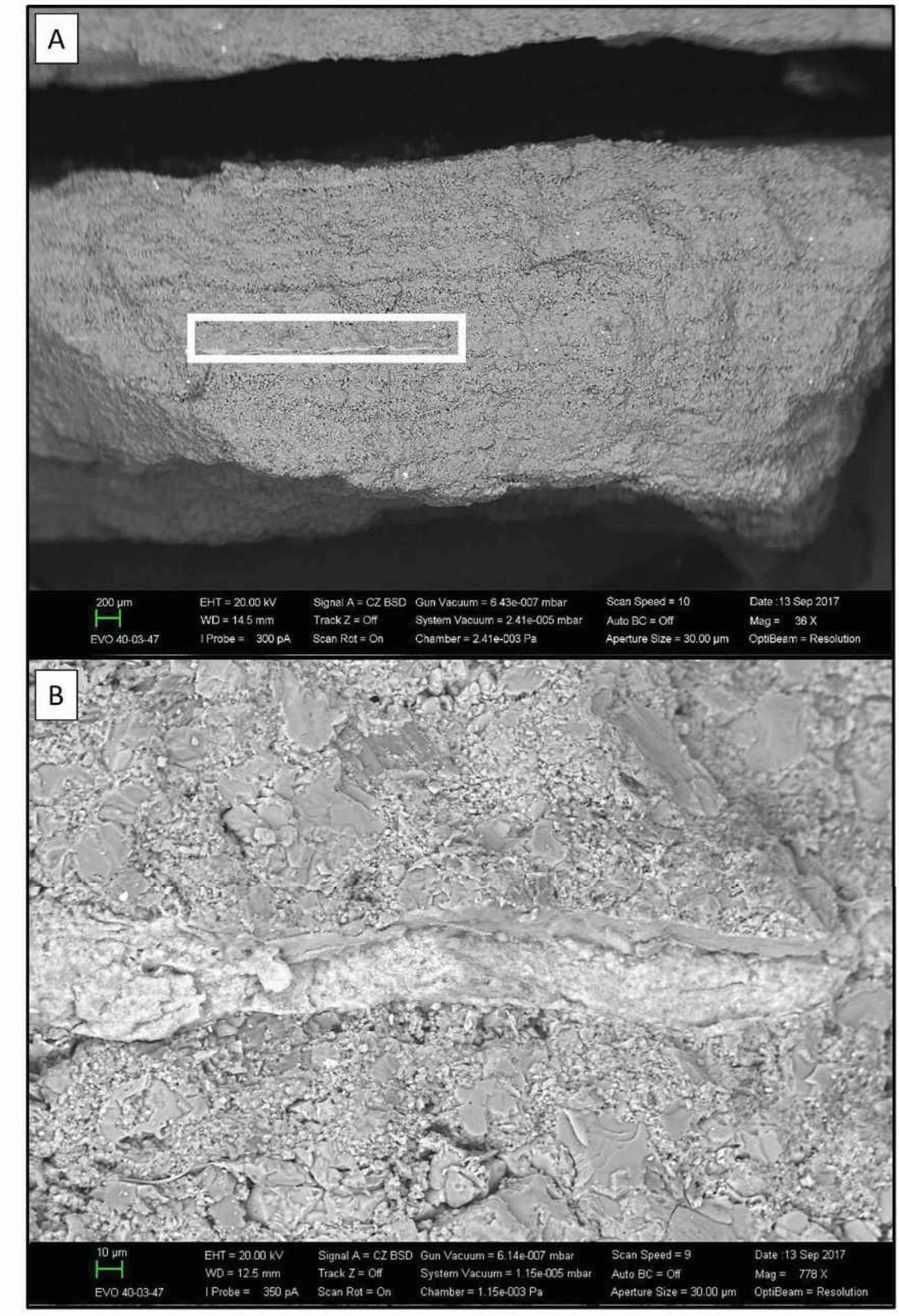
LEGENDA: Detalhe do retângulo vermelho da figura 58 mostrando aglomerado de calcita com estrutura cristalina cúbica (A), com destaque para o cristal cúbico central (B), interpretado nesta dissertação como pseudomorfo de halita.

FIGURA 59 - VISÃO GERAL E DE DETALHE EM MEV DE REGIÕES MAIS DISSOLVIDAS DE CALCITITO ESFERULÍTICO



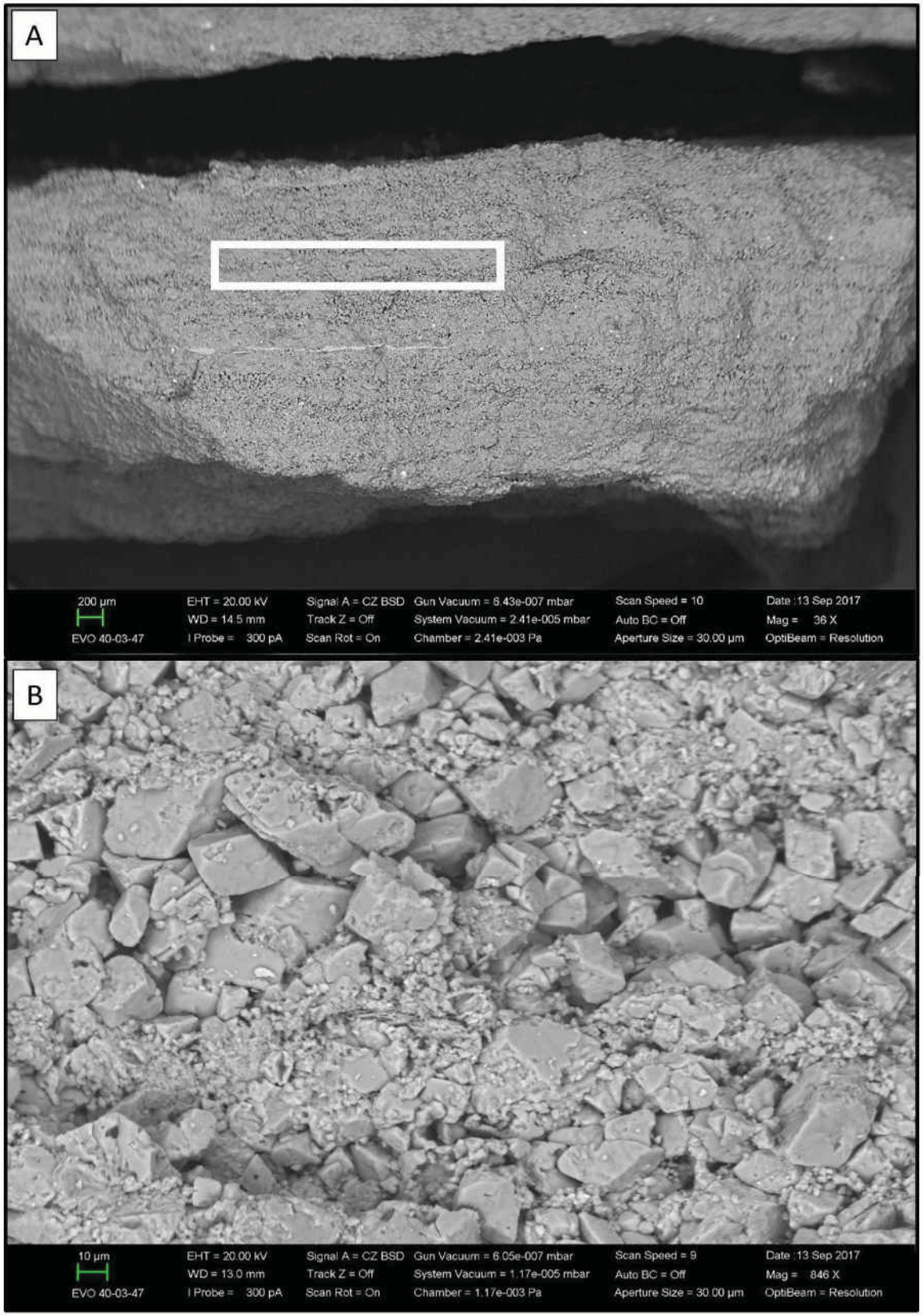
LEGENDA: Visão geral por elétrons retroespalhados em MEV de regiões mais dissolvidas de calcita esferulítica (A), com destaque (retângulo vermelho) para molde de cristal cúbico, possivelmente de halita, na matriz da rocha (B).

FIGURA 60 - VISÃO GERAL E DE DETALHE EM MEV MORFOLÓGICO DE LAMINITO I



LEGENDA: Visão geral por elétrons retroesplahados em MEV de laminito (A), com destaque para o nível dolomítico da laminação associada com fragmento fosfático.

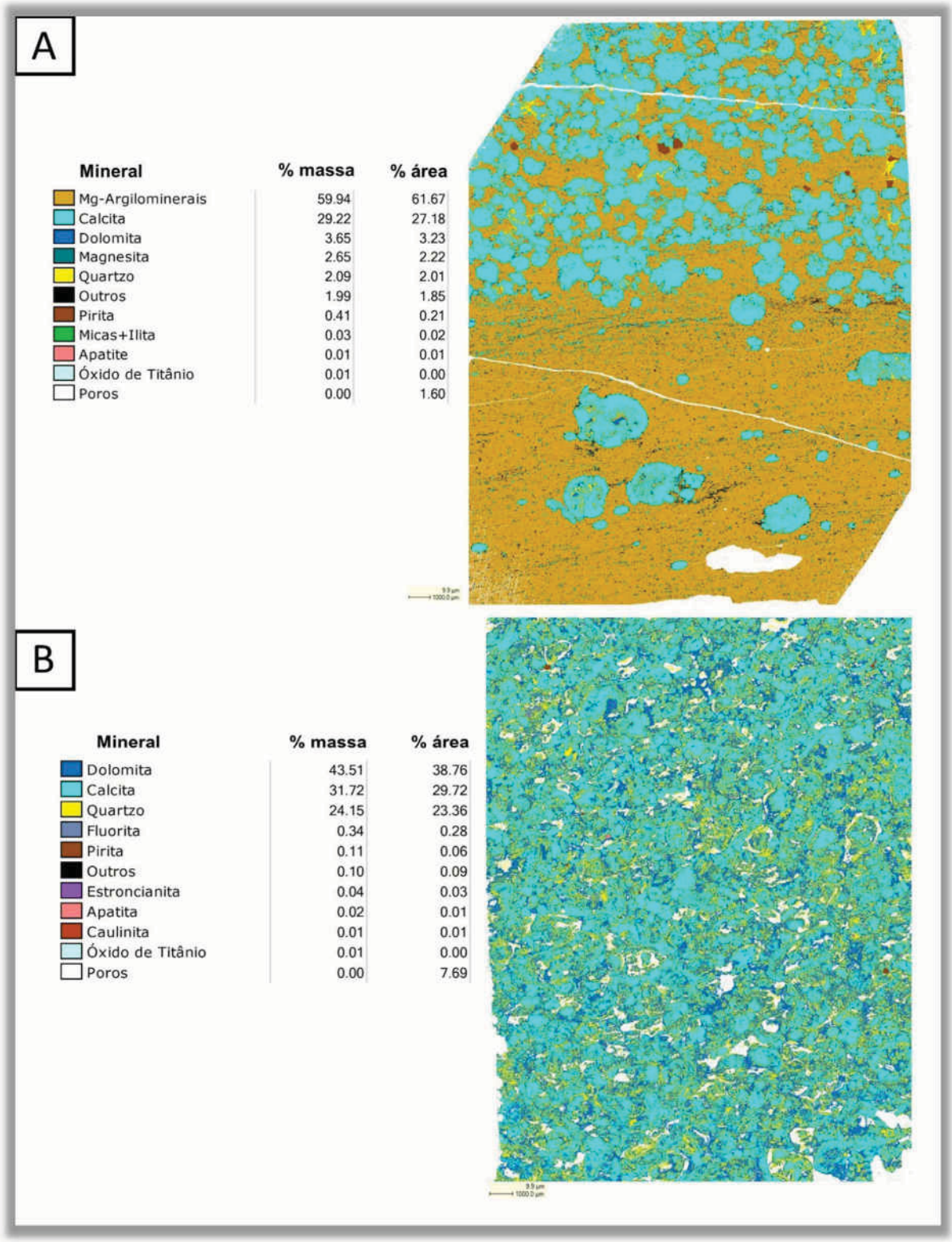
FIGURA 60.1 – VISÃO GERAL E DE DETALHE EM MEV MORFOLÓGICO DE LAMINITO II



LEGENDA: Visão geral por elétrons retroespalhados em MEV de laminito (A), com destaque para o nível calcítico da laminação.

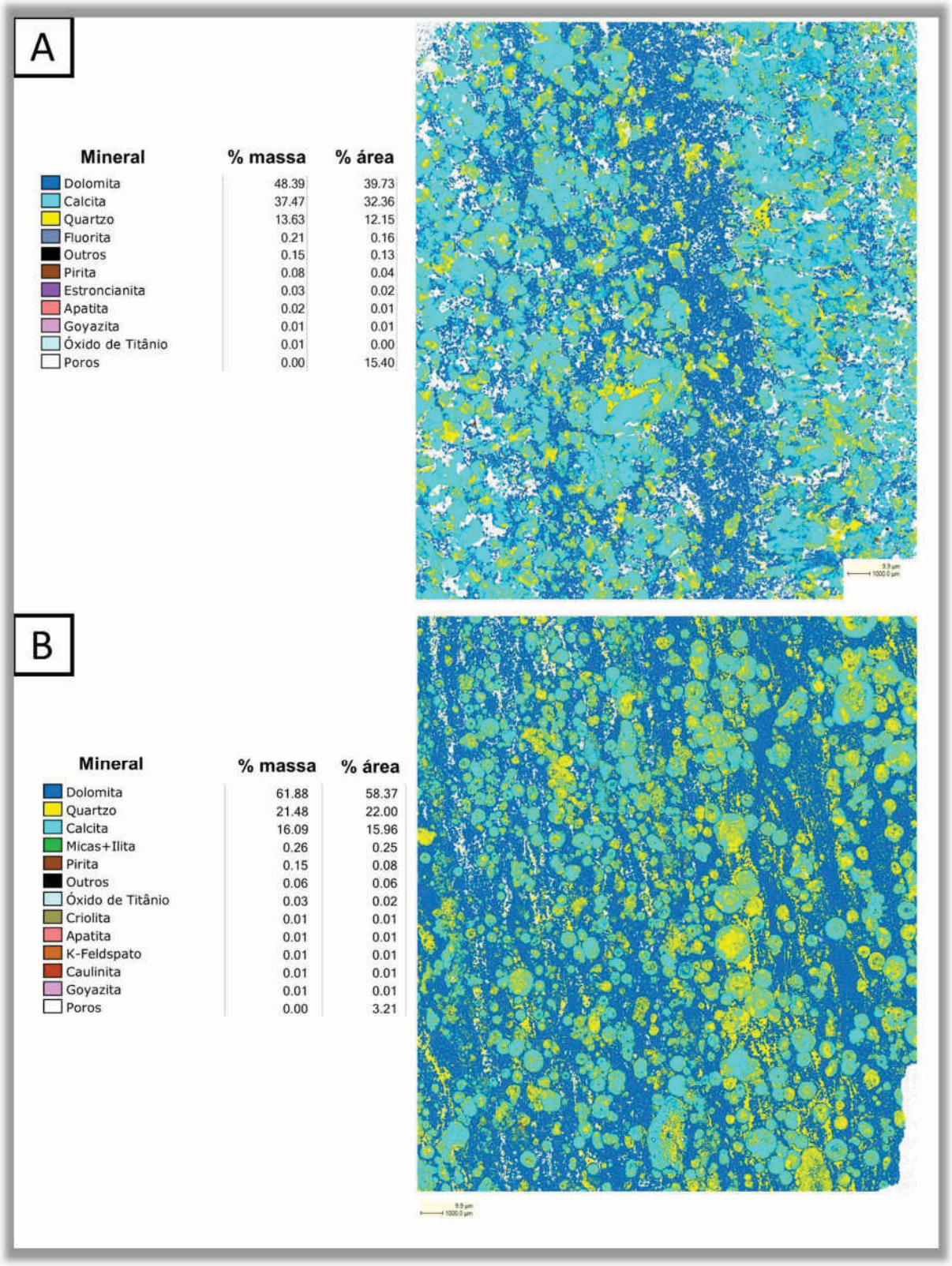
5.10 QEMSCAN

FIGURA 61 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA ESFERULÍTICA (A) E OUTRA DE CALCARENITO PARCIALMENTE DOLOMITIZADO (B)



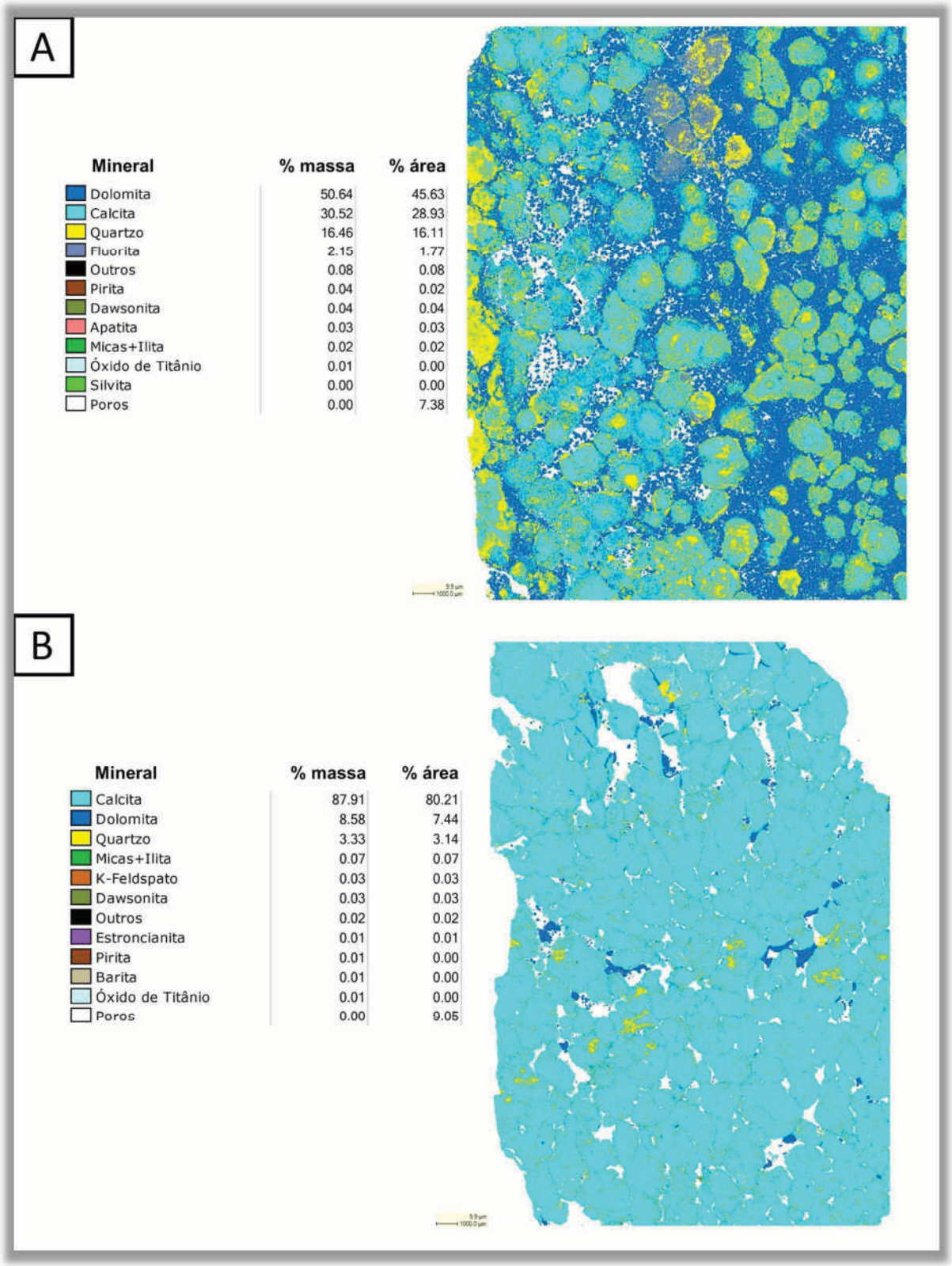
LEGENDA: Mapeamento mineralógico de duas lâminas petrográficas de argilito magnesiano com calcita esferulítica (A) e outra de calcarenito parcialmente dolomitizado (B), com destaque para minerais acessórios de magnesita ($MgCO_3$), estroncionita ($SrCO_3$) e fluorita (CaF_2).

FIGURA 62 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITOS ESFERULÍTICOS INTENSAMENTE DOLOMITIZADOS



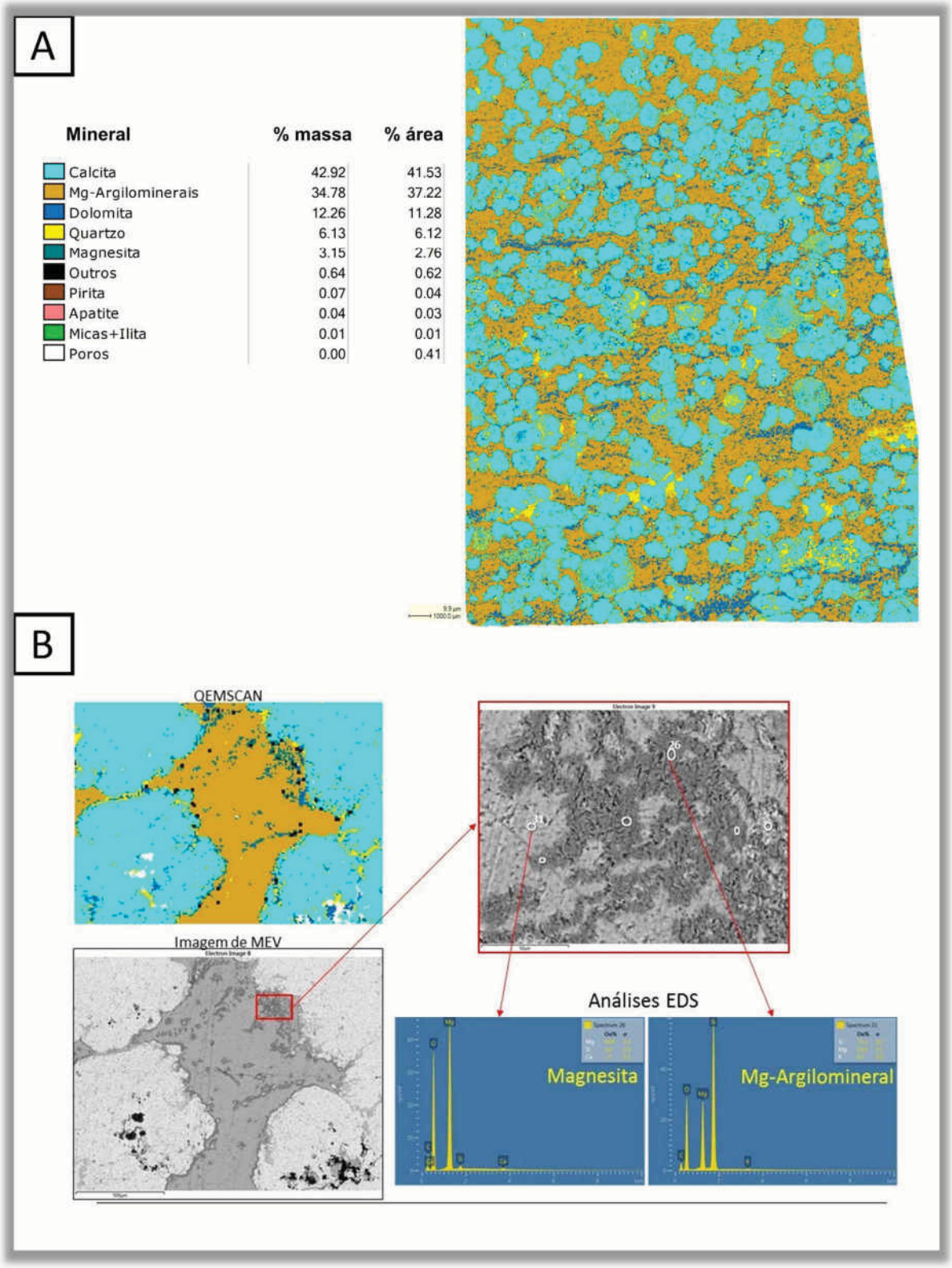
LEGENDA: Mapeamento mineralógico de duas lâminas petrográficas de calcititos esferulíticos intensamente dolomitizados, com presença de goiazita ($SrAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$) e criolita ($Na_3AlF_6$) como minerais acessórios.

FIGURA 63 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITO ESFERULÍTICO INTENSAMENTE DOLOMITIZADO (A) E DE CALCITITO ARBORESCENTE (B)



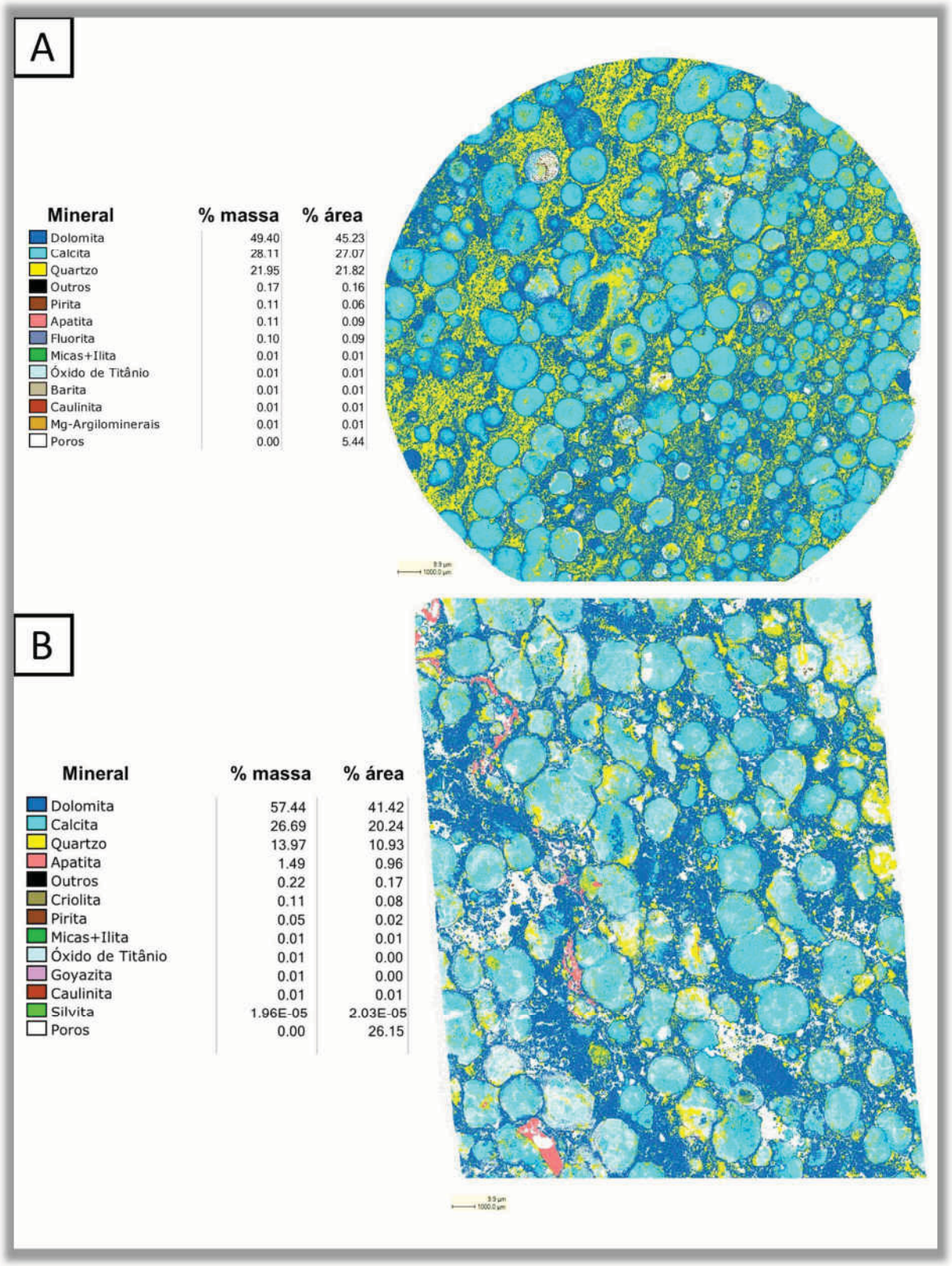
LEGENDA: Mapeamento mineralógico de lâmina petrográfica de calcitito esferulítica intensamente dolomitizado (A) e outra de calcitito arborescente com a composição primária calcítica predominante (B); destaque para a presença de dawsonita ($NaAlCO_3(OH)_2$), barita (BaSO4) e silvita (KCl) como minerais acessórios.

FIGURA 64 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE LÂMINA DE ARGILITO MAGNESIANO COM CALCITA INTERSTICIAL (A) E DE DETALHE DE MAGNESITA PRESENTE (B)



LEGENDA: Mapeamento mineralógico de lâmina petrográfica de argilito magnesiano com calcita intersticial (A), com detalhamento da ocorrência de magnesita associada a argila magnesiana nesta lâmina (B).

FIGURA 65 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITOS ESFERULÍTICOS DOLOMITIZADOS E SILICIFICADOS



LEGENDA: Mapeamento mineralógico de duas lâminas petrográficas de calcitito esferulítico dolomitizado e parcialmente silicificado.

FIGURA 66 - DETALHAMENTO DA OCORRÊNCIA DO MINERAL SILVITA (KCL) EM MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALCITITO ESFERULÍTICO

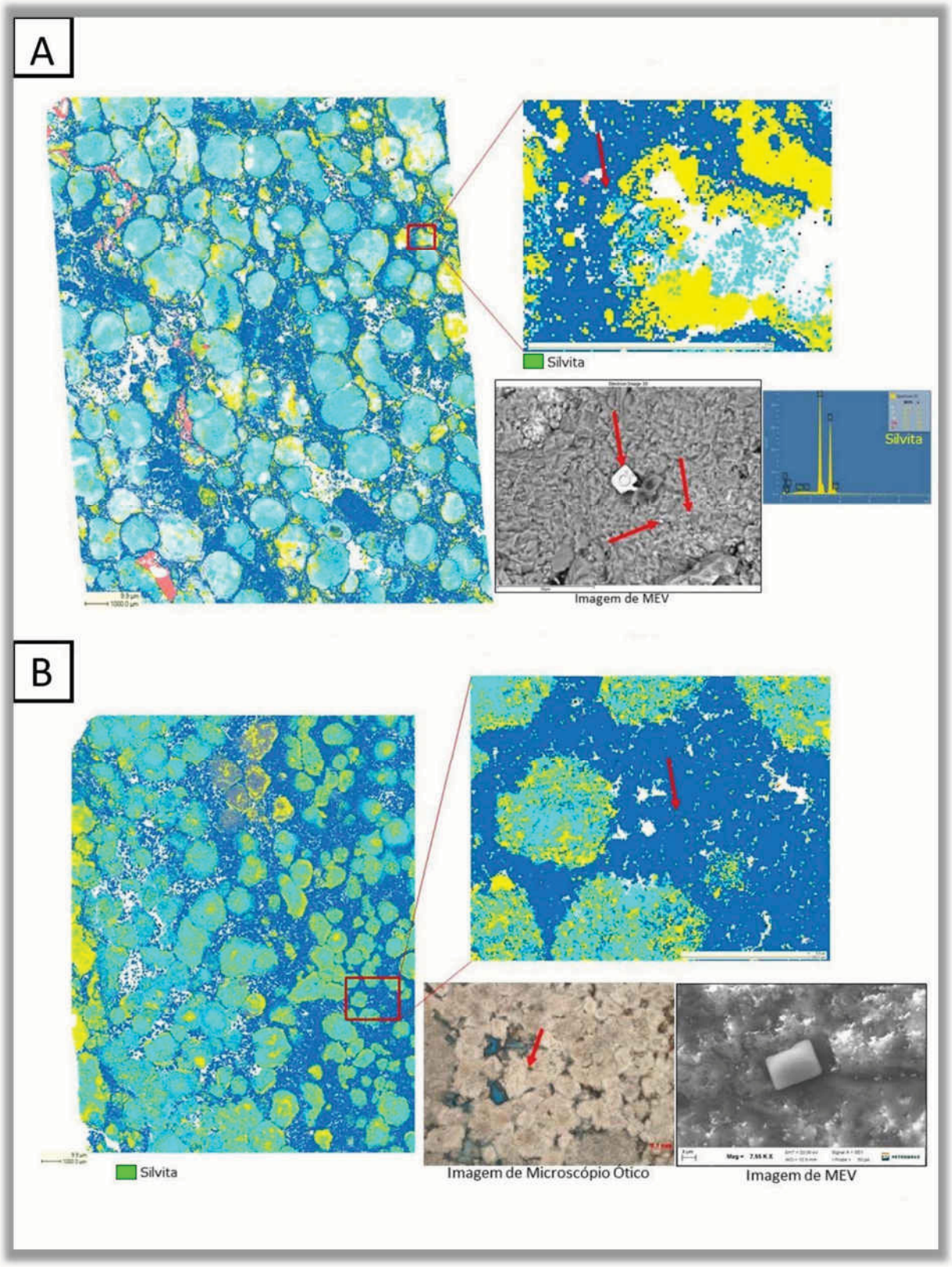


FIGURA 67 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE LÂMINAS PETROGRÁFICAS DE LAMINITO (A), COM ÊNFASE PARA A PORÇÃO RICA EM MATÉRIA ORGÂNICA (B)

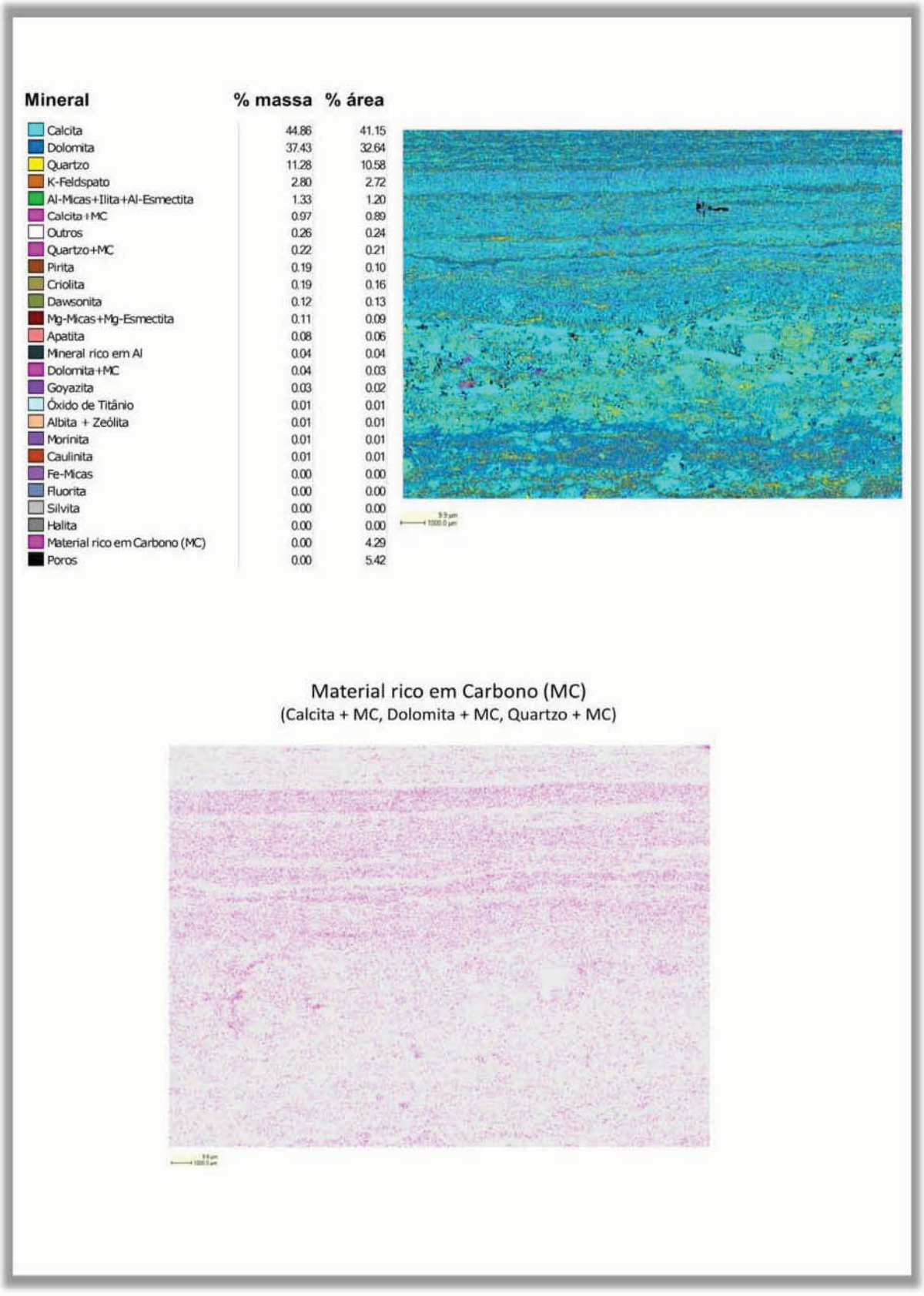
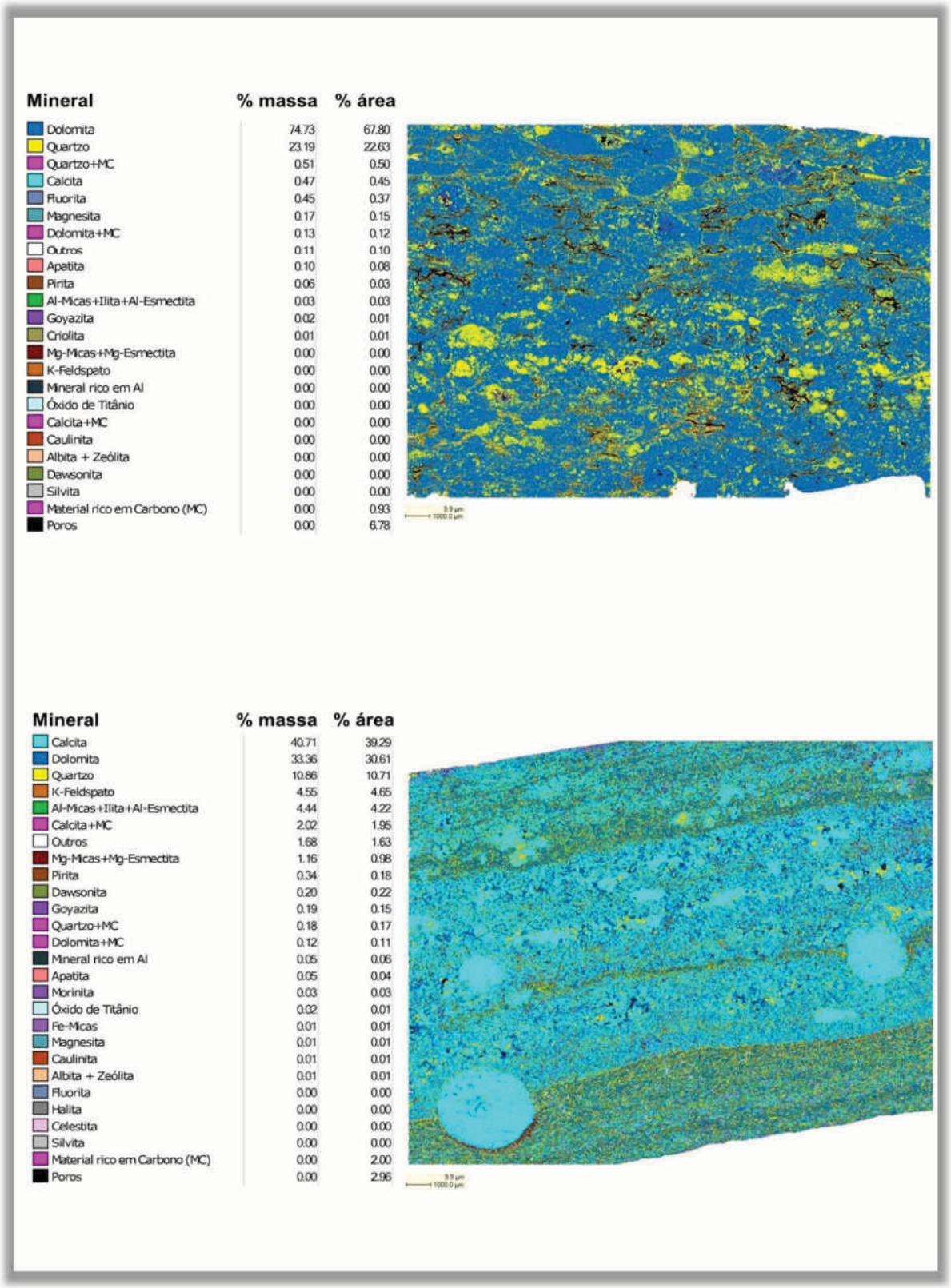


FIGURA 68 - MAPEAMENTO MINERALÓGICO DE CALICHE (A) E LAMINITO ESFERULÍTICO (B)



LEGENDA: Mapeamento mineralógico de lâminas petrográficas de caliche (A) e laminito esferulítico (B), com a primeira ocorrendo com dolomitização intensa do protólito e a segunda ocorrendo rica em minerais acessórios, com destaque para dawsonita ($NaAlCO_3(OH)_2$), goyazita ($SrAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$), apatita ((Ca5(PO4)3(OH,F,Cl)) e morinita ($NaCa_2Al_2(PO_4)_2(F,OH)_5.2H_20$).

5.11 PETROGRAFIA E MICROTERMOMETRIA DE INCLUSÕES FLUIDAS AQUOSAS

Foram estudadas inclusões fluidas aquosas aprisionadas em cristais de macroquartzo de duas lâminas petrográficas. As amostras continham majoritariamente inclusões fluidas de óleo e raras inclusões fluidas aquosas, ambas primárias hospedadas em quartzo drusiforme adjacente à porosidade residual.

A temperatura de homogeneização (Th) estimada indica a temperatura mínima de precipitação do mineral hospedeiro. Os dados obtidos indicam temperaturas relativamente altas para a precipitação de minerais precipitados em estágio diagenético precoce, como é o caso do quartzo. As inclusões fluidas aquosas das duas amostras mostraram poucos valores esparsos, com temperatura de homeogeneização com média em torno de 66,9 +15,7^{0}C e 86,6 +11,7^{0}C, com leve moda entre 90-95^{0}C.

Não foi possível observar a fusão de qualquer tipo de sólido (geralmente gelo, hidrohalita ou antarcticita) nas inclusões aquosas, devido às suas dimensões e, portanto, a determinação de suas salinidades se revelou inexequível. Os dados RAMAN dessas inclusões revelaram envoltórias de H_20 (3000 a 3800 cm^{-1}) pouco desenvolvidas ou ausentes. Também não se observaram as bandas referentes a outros voláteis como CH_4, CO_2, H_2S, N_2 etc. A composição da água indicada pelas inclusões fluidas sugere um sistema NaCl-$CaCl_2$-H_20.

5.12 DISCUSSÃO DA SEDIMENTOLOGIA

5.12.1 Criterios petrográficos para o reconhecimento dos carbonatos acamadados como evaporitos de *playa-lake*

A descrição petrográfica realizada, com a distinção da repetição cíclica de calcitas arborescentes ou arbustifomes, calcita intersticial esferulítica deslocante/substituiva em argilominerais magnesianos e laminitos, sugere sua relação com algum tipo de controle ambiental ou tectônico no ambiente de deposição, sendo o termo ciclotema, cunhado por Wright e Barnett (2015) para essas sucessões, de correto uso na opinião do autor.

Depósitos cíclicos têm desafiado geólogos por décadas; o reconhecimento de padrões recorrentes em certos tipos de rocha, complicado por erosão ou não

deposição de uma camada presente, ou mesmo a introdução de uma nova, tem levado a diversas interpretações quanto ao entendimento das relações entre os sedimentos e seu ambiente deposicional, assim como reconhecimento claro de controles físicos e químicos na sedimentação. Sua correta caracterização não só é de grande ajuda na identificação de sua gênese, mas também uma forma de expressar observações geológicas em termos quantitativos, sendo possível, no caso de estudos exploracionistas, obter métodos preditivos de sua ocorrência.

Em bacias hidrograficamente fechadas, nas porções centrais do corpo aquoso, seja ele de pequenas ou grandes dimensões, depositam-se comumente crostas evaporíticas em repetidos ciclos, como identificado por Lowenstein e Hardie (1985) em *playas lake* modernos (Formação Salado, Texas e Lago Uyuni, Bolívia). Esses estágios - estágio de ressecamento (período de lago seco); estágio de inundação (lago diluído); estágio de concentração evaporativa; retorno ao estágio de ressecamento (período de *playa* salina seca) - controlados por fatores climáticos, que consequentemente provocam intensa variação de nível de base da água subterrânea, deixam notório registro petrográfico nos sais formados, fato este identificado pelos autores citados acima para crostas de halita. Diferentes autores corroboraram essa ideia para outros tipos de crostas salinas como as de gipso (WARREN, 1982; CASTEN-SEIDELL, 1984; BOWLER; TELLER, 1986), trona (EUGSTER, 1970) e mirabilita (LAST, 1984).

Partindo dessa premissa, propõe-se neste trabalho identificar os ciclos carbonáticos aqui estudados como crostas evaporíticas de carbonato de cálcio, típicas de bacias evaporíticas continentais. Para tanto, será utilizado os critérios petrográficos definidos por Lowenstein e Hardie (1985) para uma tentativa de aplicação nas rochas carbonáticas estudadas.

O inicio de um novo ciclo, através de inundação por águas meteóricas do *playa lake* seco, causa a dissolução da crosta salina exposta, uma vez que as águas não são saturadas com relação a ela, produzindo uma suave camada de dissolução no topo da crosta salina. Essas superfícies de dissolução são mais dramaticamente expostas onde o topo dos cristais verticais orientados ocorrem truncados; com o tempo, essas águas de inundação começam a dissolver as porções internas das crostas salinas. Os padrões de dissolução geralmente seguem uma fabrica pré-existente dos cristais, de forma que cavidades alongadas se desenvolvem nas bordas dos grãos entre cristais verticalmente orientados (SHEARMAN, 1970). Outras

evidências de dissolução podem ser encontradas na forma de cavidades horizontais que aparecem no plano como uma rede de *vugs* tubulares e em seção como aberturas elongadas.

Cristais salinos finos precipitados na interface ar-salmoura que posteriormente afundam para o substrato do lago também exibem certos padrões de dissolução, de forma que camadas de *rafts* lateralmente ligadas desenvolvem cavidades horizontais por alargamento de superfícies de dissolução pré-existentes abaixo dos *rafts* depositados. Cristais nos *rafts* são todos arredondados por dissolução. Para cristais de halita finos, por exemplo, repetidos episódios de dissolução resultam na destruição quase completa dos cristais originais. Dessa maneira, estes cristais depositados no fundo do lago são seletivamente removidos das camadas de halita, deixando como resultados camadas cristalinas de halita compostas por *vugs*, com porosidade em torno de 50%.

Em adição aos processos de dissolução, esse período de inundação deixa registros de deposição na forma de laminação em escala centimétrica entre lama detrital rica em argila e mineral salino cristalino. Cada camada de lama presumidamente foi depositada no lago efêmero raso, que se forma quando águas meteóricas de inundação invadem o *playa lake* seco. Inundações menores são as mais comuns em *playas lake*, e podem criar lagos salinos temporários não saturados, sem a deposição de camada de lama detrital. Esses episódios de inundação, sem deposição de sedimentos, são registrados nas crostas salinas como camadas centimétricas ou milimétricas separadas por distintas superfícies horizontais de dissolução. A repetição desses eventos pode resultar em crostas salinas de escala decimétrica sem evidências de lamas detritais. Essa situação é mais comum nas porções centrais de *playas lake* de grande extensão, onde somente raras inundações catastróficas são bem-sucedidas em transportar lama para o centro. Em contraste, as camadas mais espessas e maiores de lama intercaladas com crostas salinas são vistas em *playas lake* de menor extensão.

A inundação inicial do *playa lake* resulta no estabelecimento de um lago raso diluído. Esse estágio é seguido por um período em que o lago raso se torna concentrado por evaporação e dissolução das crostas eflorescentes. Quando a saturação pelo mineral salino é atingida, o crescimento do cristal começa a ocorrer. Inicialmente o mineral cristaliza-se na superfície ar-salmoura como cristais milimétricos e centimétricos. Enquanto flutuam, os cristais podem coalescer e formar

rafts, os quais continuam a crescer. Eventualmente, após atingir certa densidade, afundam em direção ao substrato do lago, acumulando-se na forma de camadas horizontais alinhadas. Com o tempo, começam a precipitar cristais alinhados a partir do substrato do lago ou a partir do cumulado de cristais provenientes da superfície ar-salmoura (crescimento sintaxial; Figura 66). À medida que o crescimento a partir do substrato progride, a competição por espaço força o crescimento de cristais verticalmente alinhados. Estes cristais são zonados pela alternância entre bandas ricas e pobres em inclusões fluidas. Este zoneamento provavelmente deve-se a taxas variadas de crescimento dos cristais, onde bandas ricas em inclusões crescem rapidamente durante períodos de intensa evaporação e bandas pobres em inclusões crescem mais lentamente durante períodos de baixa taxa de evaporação.

Cristais pristinos verticalmente alinhados a partir do substrato do lago resultam em uma textura cristalina de intercrescimento com *compromise boundaries* que são planares ou curvadas. Estes limites entre os cristais são caracterisiticos de crescimento competitivo primário em cavidade, como definido por Bathurst (1975) para a caracterização de cimentos. Alguns limites interpenetrativos entre cristais turvos nessas camadas de crescimento a partir do substrato aparecem curvados, mas exame mais detalhado mostra que os contatos de fato consistem de uma série de pequenos e retilíneos degrais. Isso resulta do crescimento competitivo entre cristais vizinhos que passaram por simultâneo alargamento em pulsos sucessivos, como registrado na estrutura interna de bandeamento dos cristais que podem ser correlacionados além do limite dos grãos. Consequentemente, se os limites entre os cristais de crescimento primário são retilíneos, segue-se que as superfícies mais curvadas entre cristais límpidos e turvos devem ser formadas por processos secundários.

Em *playas lake* modernos, esse processo é representado pela dissolução preferencial ao longo de limites primários de cristais, resultando em formação de cavidades intergranulares novas e alargamento de pré-existentes, seguidos por crescimento de cristais límpidos de cimento nessas cavidades. Como resultado, cristais turvos são trazidos para um contato mais planar com cristais de cimento límpidos ao longo de limites escalopados (tanto levemente arredondados como irregularmente arredondados) que cortam através do bandeamento interno dos cristais turvos.

O estágio terminal de um ciclo evaporítico de *playa lake* é alcançado com o completo ressecamento da salmoura superficial. Entretanto, a cristalização de minerais salinos continua à medida que a nova crosta formada, conjuntamente com crostas salinas sobrepostas, camadas de lama, areia ou argila, passa por uma fase de crescimento diagenético desses minerais a partir da salmoura residual que reside abaixo da superfície da crosta porosa. Essa fase de crescimento produz cristais sem orientação preferencial, crescimento direcional ou elongação com respeito ao acamamento e é completamente distinguível dos cristais formados durante o estágio de lago salino (SHEARMAN, 1970). As porções internas dissolvidas dos cristais ocorridas em outros estágios podem ser preenchidas com minerais salinos límpidos. Nesses casos, uma superfície plana ou curvada de dissolução separa o cimento límpido dos cristais salinos formados anteriormente. O crescimento deslocante de minerais salinos pode também ocorrer, nesse estágio, em camadas arenosas, lamosas e/ou argilosas localizadas em subsuperfície, logo abaixo do substrato do lago. Os cristais resultantes formam euedros isolados ou agregados de cristais caóticos. O sedimento primário é comumente incorporado no interior dos cristais. O crescimento continuado desses cristais diagenéticos durante esse estágio, imediamente abaixo da superfície seca do *playa lake* salino, causa crescimento expansivo lateral da crosta em superfície, podendo os cristais, como consequência, se precipitarem nos craqueamentos e fraturas formados ao longo dessa superfície e produzirem estruturas do tipo *teepee*. Uma importante feição desse estágio é a presença de cimento menisco. Consistem de mosaicos finamente cristalinos que se alinham aos espaços intergranulares entre cristais acumulados no substrato e fazem ligações entre cavidades em pontos de contato entre cristais. Como resultado, essas cavidades angulares são convertidas em poros arredondados, típico de processos de cimentação vadosa. Entretanto, não é fácil distingui-los de forma inequívoca, uma vez que podem ser modificados e/ou removidos por processos de dissolução ou mascarados por capas de cimento freático.

Como crostas evaporíticas de *playas lake* comumente são sais muito solúveis, suas feições primárias são raramente preservadas, sendo submetidas a intensos processos de dissolução, cimentação e recristalização, algo que é atenuado de certa forma em crostas de minerais menos solúveis como o gipso. Dessa forma, cumulados de superfície que afundam para o substrato do lago são raramente preservados, embora *rafts* mais coesos possam resisitir aos intensos processos de dissolução e

sobrecrescimento de cristais. No geral, predominam em rocha madura de *playas lake*, cavidades de dissolução e minerais salinos diagenéticos na forma de crescimentos e de preenchimentos de cavidades, que podem chegar a perfazer mais de 50% da rocha. Entretanto a compactação não é o principal mecanismo de eliminação das cavidades de dissolução em subsuperfície, uma vez que não se observam superfícies de dissolução por pressão e estilólitos em abundância, e texturas primárias podem ocorrer preservadas em condições de não deformação. Estudos em depósitos do Quaternário dos EUA sugerem que o principal mecanismo para o fechamento da porosidade é a cimentação rápida nos primeiros metros de soterramento, sendo difícil a caracterização desses cimentos como precipitados da fase de ressecamento ou formados em estágios mais avançados de soterramento.

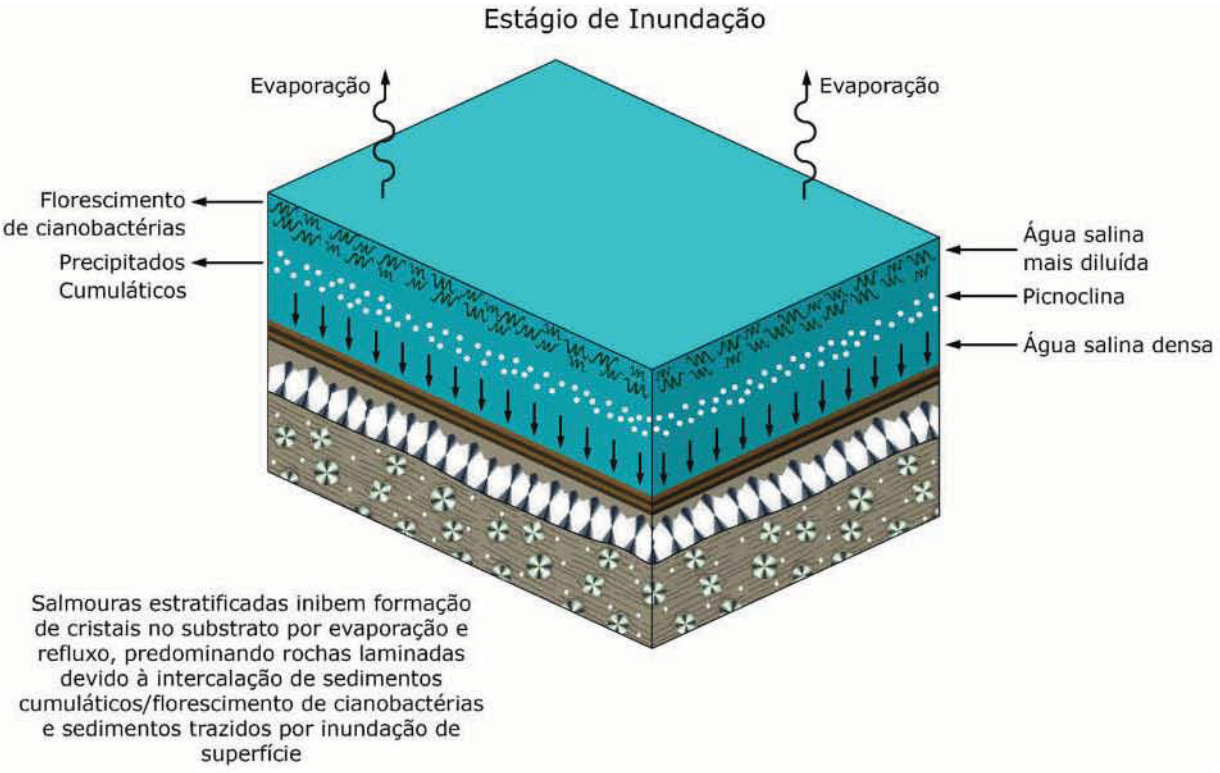
5.12.2 Deposicão e sindiagênese de crostas evaporíticas de calcita

Esta dissertação utiliza os critérios petrográficos para determinação de um ciclo evaporítico de *playa lake,* proposto por Lowenstein e Hardie (1985), para interpretar o processo responsável pela produção de crostas calcíticas com argilas magnesianas e laminitos interacamadados (Figura 72). O ciclo consiste de um estágio de inundação, um estágio de concentração evaporativa e um estágio de ressecamento. Durante o estágio de inundação, águas diluídas chegam ao corpo salino dissolvendo as crostas calcíticas, sendo esse evento caracterizado nas lâminas petrográficas estudadas nas inúmeras dissoluções internas encontradas nas calcitas arborescentes e arbustiformes (Figura 73A; 73B; 73C; 73D). Além disso, observam-se superfícies de truncamento horizontal e sedimentos finos interrompendo crescimentos sucessivos de dígitos calcíticos, que nas lâminas estudadas ocorrem como retrabalhamento de crostas calcíticas dissolvidas, finas partículas silto-argilosas decantadas trazidas pelas águas de inundação e lâminas orgânicas relacionadas a tapetes de cianobactérias. Esferulitos milimétricos também foram descritos nesses sedimentos, sendo frutos de um processo local de concentração evaporativa. Eventos menores de inundação são muito mais comuns do que os maiores, principalmente nas porções centrais de grandes lagos salinos, o qual é interpretado para o paleolago Barra Velha na Bacia de Santos, de forma que ao longo da sequência estudada, observa-se continuidade decimétrica de crostas sem interrupção por sedimentos

detritais, sendo as crostas somente separadas por superfícies de dissolução horizontais.

Quando esse estágio se prolonga por um determinado período de tempo, acumulam-se na sequência laminitos carbonáticos evaporativos. São compostos pela alternância de lâminas milimétricas calcíticas originadas pela decantação de cristais calcíticos ou detritos orgânicos (florescimento de cianobactérias) na superfície ar-salmoura por concentração evaporativa e lâminas milimétricas geralmente compostas por material orgânico e/ou argila magnesiana com dolomitas romboédricas finas a médias associadas, com ocasionais concentrações de fragmentos fosfáticos e ostracodes, trazidos por águas de inundação das porções marginais do lago (Figura 69; 73E; 73F).

FIGURA 69 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE INUNDAÇÃO NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS



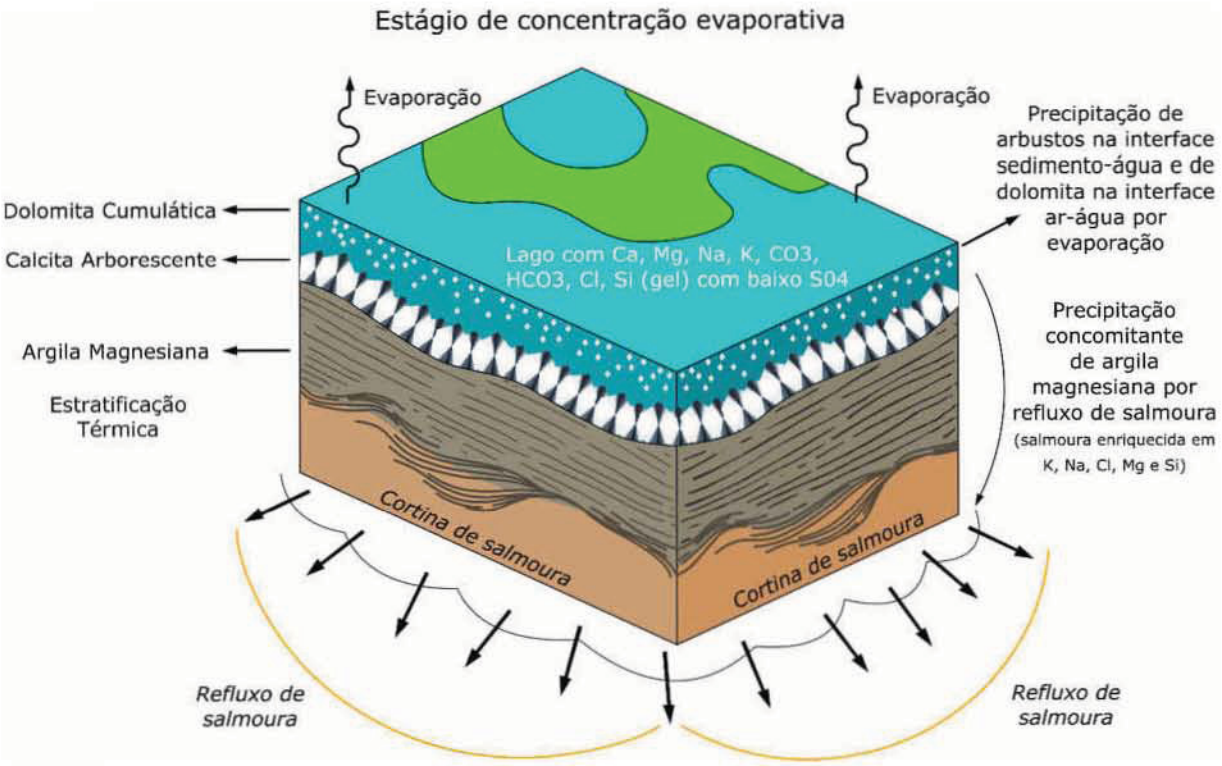
O estágio de concentração evaporativa é atingido com a combinação desta concentração com a dissolução da calcita, fazendo com que se alcance o estágio de saturação da calcita (Figura 70). A calcita inicialmente se cristaliza na superfície ar-salmoura como agregados coalescidos e lâminas fibrosas milimétricas, formando uma espécie de *raft*. Esses cristais nucleados na superfície decantam para o substrato do

lago, onde formam uma pilha de cristais cumulados, nem sempre observados nas lâminas estudadas. Cumulados calcíticos no substrato do lago salino são sobrecrescidos por cristais calcíticos de substrato de lago, também se precipitando na interface sedimento-salmoura.

A concentração evaporativa em fluidos puros supersaturados produzem cristais verticalmente orientados, por crescimento competitivo por espaço dos cristais, o qual favorece somente o crescimento de núcleos orientados para cima, o único espaço livre; todos os outros cristais de crescimento randômico param de crescer em detrimento dos verticais (LOWENSTEIN; HARDIE, 1985; MAGEE, 1991). Ocorrem com tamanho milimétrico a centimétrico, de hábito arborescente, textura fascicular ótica e alto grau de inclusões fluidas devido ao rápido crescimento (Figura 74A; 74B). O predomínio dos cristais de substrato em relação aos cumulados na rocha estudada pode ser explicado por uma taxa de evaporação lenta e progressiva, sugerida por experimentos de laboratório com cristais de halita (WARDLAW; SCHWERDTNER, 1966; ARTHURTON, 1973).

Esse estágio também produz cristais dolomíticos nucleados na superfície, que decantam e se acomodam entre os cristais arborescentes, aparentando o aspecto “flutuante” em lâmina (Figura 74C; 74D). Ao longo do intervalo estudado, as calcitas arborescentes, em vez de ocorrerem centimetricamente intercaladas com cristais esferulíticos deslocantes, ocorrem de forma não acamadada, predominando em porções métricas, ou em um tamanho muito pequeno, adquirindo uma morfologia arbustiforme. Estes podem ser considerados uma variação dessa fácies, com o primeiro ocorrendo devido a um nível de corpo aquoso mais permanente, embora ainda óxico, de forma a não estar submetido a variações constantes do lençol freático hipersalino, permitindo seu crescimento no substrato e a partir de outras superfícies de forma mais constante; o segundo pode ser resultado de maiores níveis de concentração da salmoura, que faz com que os cristais tenham maiores taxas de crescimento, com consequente maior número de nucleações e formação de cristais menores, como já comprovado em experimentos com gipsita (CODY, A.; CODY, R., 1988).

FIGURA 70 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS



A evaporação contínua do lago salino faz com que o nível da salmoura se rebaixe a poucos metros da superfície, formando uma salmoura subterrânea perene (estágio de ressecamento). A calcita continua se precipitando a partir da salmoura subterrânea como cristais deslocantes/substituivos em sedimentos orgânicos/argilosos (Figura 75A; 75B) e também como cimento mosaico de preenchimento de cavidades de dissolução, na parede dos *microvugs* (Figura 75C; 75D), como sobrecrescimento sintaxial em porções dissolvidas e como envoltório nos arbustos.

Nesse estágio, é importante discriminar a sequência evolutiva dessas fases: à medida que a salmoura em superfície rasa precipita cristais calcíticos no substrato do lago, em um processo concomitante, a salmoura subterrânea hipersalina em subsuperfície, que controla o nível de base do *playa lake*, enriquece-se progressivamente em cátions residuais como K, Mg, Si e Na (salmoura residual); com o avanço do processo de concentração evaporativa, começam a se precipitar argilo-minerais magnesianos, uma vez que, como explicitado por Hardie e Eugster (1970), em salmouras alcalinas de bacias fechadas com concentração significativa de sílica, os argilominerais magnesianos se precipitam logo após a calcita; no estágio seguinte,

como citado, a evaporação faz com que toda a água se mantenha abaixo da superfície e considerando uma renovada fase de águas salinas saturadas em $CaCO_3$ trapeadas nesse sedimento agora argiloso/orgânico, começam a se precipitar também por concentração evaporativa cristais esferulíticos em um estágio diagenético precoce; o hábito esferulítico típico é oposto aos arbustos verticalmente orientados, uma vez que o espaço para crescimento deslocante é somente horizontal, favorecendo um aspecto difuso em sua orientação; comumente ocorrem com inclusões dos sedimentos em que se precipitam, principalmente orgânicos, algo típico da cinética do crescimento deslocante/substitutivo. Seus núcleos podem ser ausentes, peloidais ou ricos em sílica, e podem apresentar sobrecrescimento rico em magnesita. Estes cristais podem se formar completamente por crescimento deslocante *in situ* ou podem ser remanescentes de crostas calcíticas que foram sobrecrescidas por cristais deslocantes. Com o incremento da razão Mg/Ca devido à progressiva evaporação, precipitam-se cristais dolomíticos na argila magnesiana e sobrecrescimento de magnesita nos cristais dolomíticos. Além do hábito esferulítico e de seus derivados, observam-se abundantes cristais cúbicos com textura fibro-radial, muitos deles mascarados por processos de dissolução, cimentação e recristalização; esses cristais são interpretados como pseudomorfos de halita, precipitados no ambiente deposicional por essas salmouras residuais em subsuperfície enriquecidas inicalmente em NaCl e posteriormente dissolvidas (Figura 58; 58.1). Importante ressaltar que nesse estágio, cristais calcíticos em porções mais inferiores da zona capilar, podem se precipitar não necessariamente pela evaporação dos fluidos salinos e sim como termalitos, uma vez que podem ocorrer como resultado do aumento da temperatura experimentado por águas subterrâneas de circulação profunda ricas em solutos à medida que se movem através da zona capilar em direção à superfície. Essa possibilidade de ocorrência é possível devido à solubilidade retrógrada do carbonato de cálcio. Este processo descrito ocorre com os nódulos de gipso nas sabhkas do Golfo Pérsico, como demostrado por Wood et al. (2005), e pode servir como um análogo para a situação proposta. Esse tipo de precipitação também pode ser válido para a argila magnesiana, a qual também apresenta solubilidade retrógrada. Recuramento sintaxial/não sintaxial dos cristais devido a processos de dissolução-precipitação também são comuns nesse estágio.

Reações de retorno ocorrem tanto na interface sedimento-salmoura quanto em subsuperfície rasa, onde água subterrânea hipersalina densa desloca e se mistura

com águas de poro menos densas. Exemplos desse processo nessas rochas incluem formação de argilominerais autigênicos, dolomitização, pseudomorfos de halita, inclusões de silvita em dolomita e sobrecrescimento de magnesita em dolomita (Figuras 75E; 75F; 76; 77; ver mais detalhes na discussão do ambiente deposicional)

Em geral, os cristais calcíticos são sempre modificados por repetidos ciclos por flutuação do nível de base em um *playa lake.* Crostas calcíticas individuais são sujeitas a dissolução em cada evento de inundação e cimentação em cada evento de ressecamento. Assim, essas crostas calcíticas de *playa lak*e não retêm texturas pristinas de crescimento, sendo comuns padrões de recristalização, cavidades internas de dissolução parcialmente preenchidas por cimentos calcíticos puros, recuramento dos cristais devido a processos de dissolução-precipitação (Figura 74E; 74F) e níveis de sedimentos internos. É essa abundância de texturas de dissolução sindeposicionais que caracterizam esse ambiente deposicional efêmero tão específico.

FIGURA 71 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESTÁGIO DE RESSECAMENTO NA DEPOSIÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS

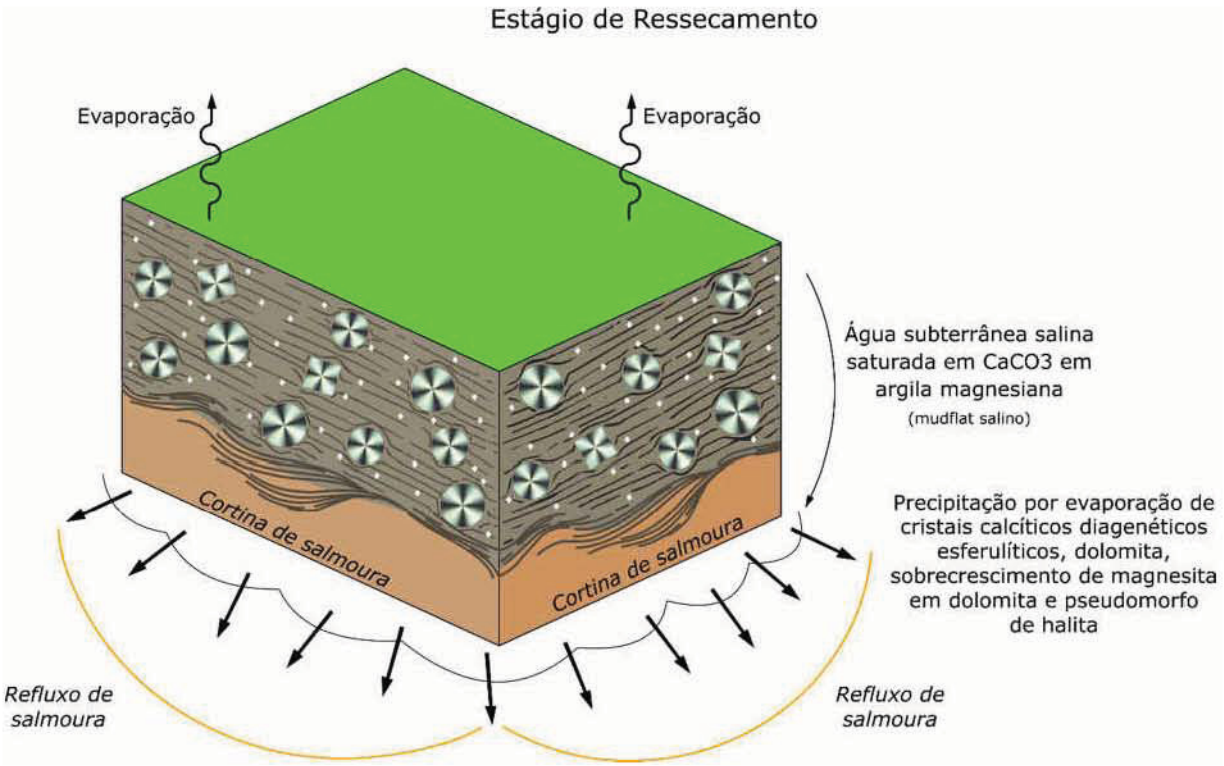
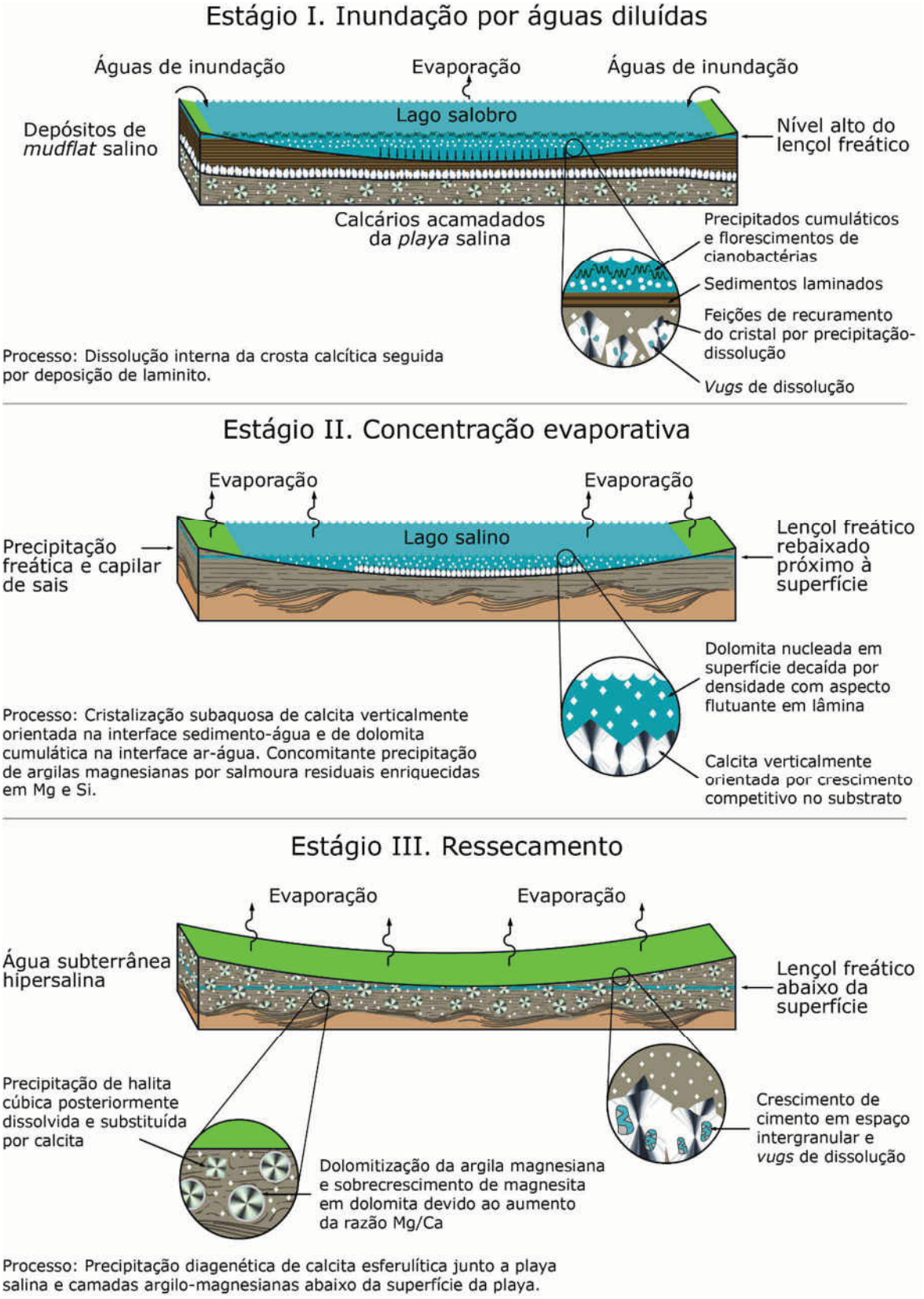
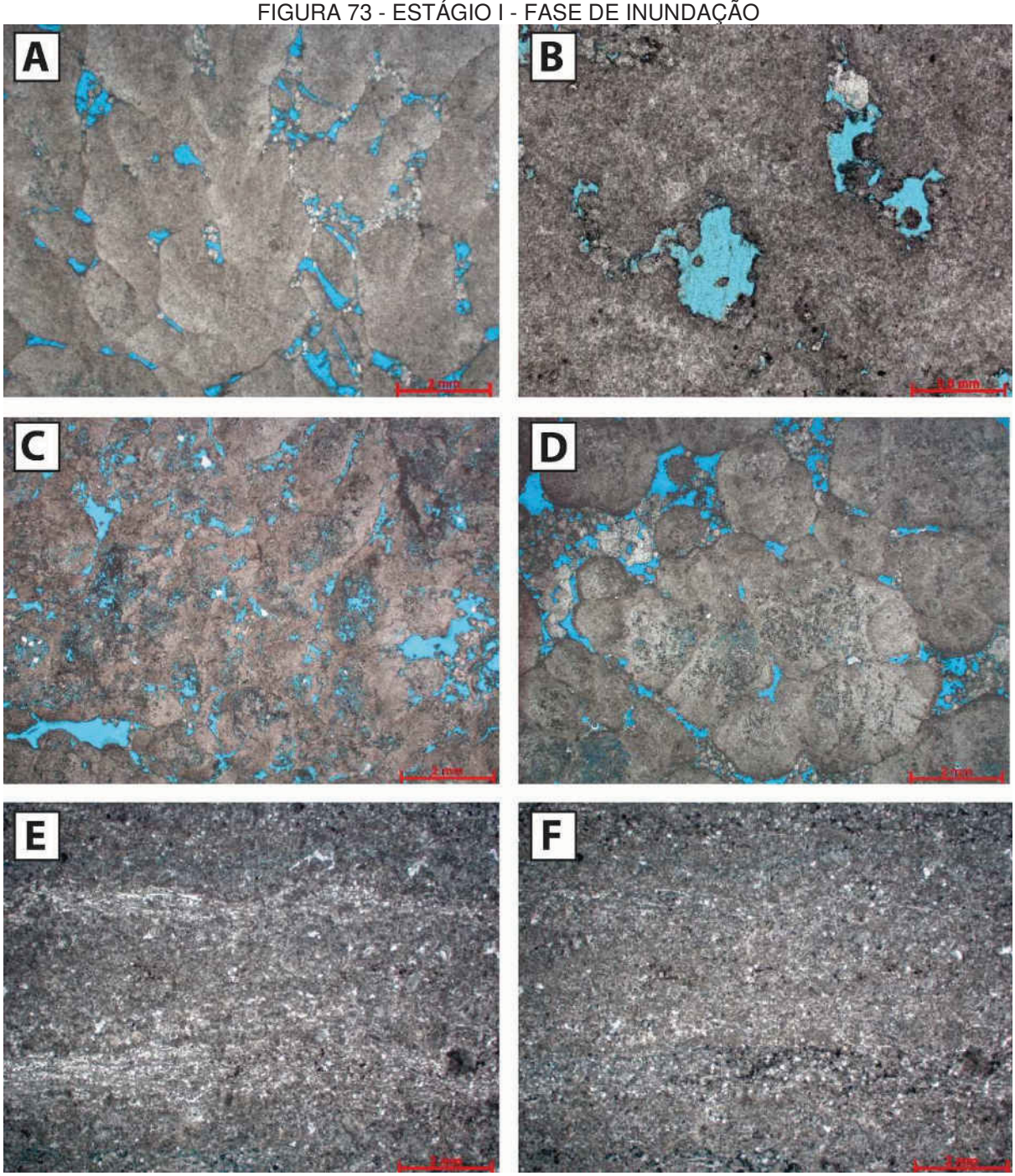


FIGURA 72 - ESTÁGIOS DO CICLO DE SEDIMENTAÇÃO EVAPORÍTICA EM UM *PLAYA LAKE* PARA OS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA



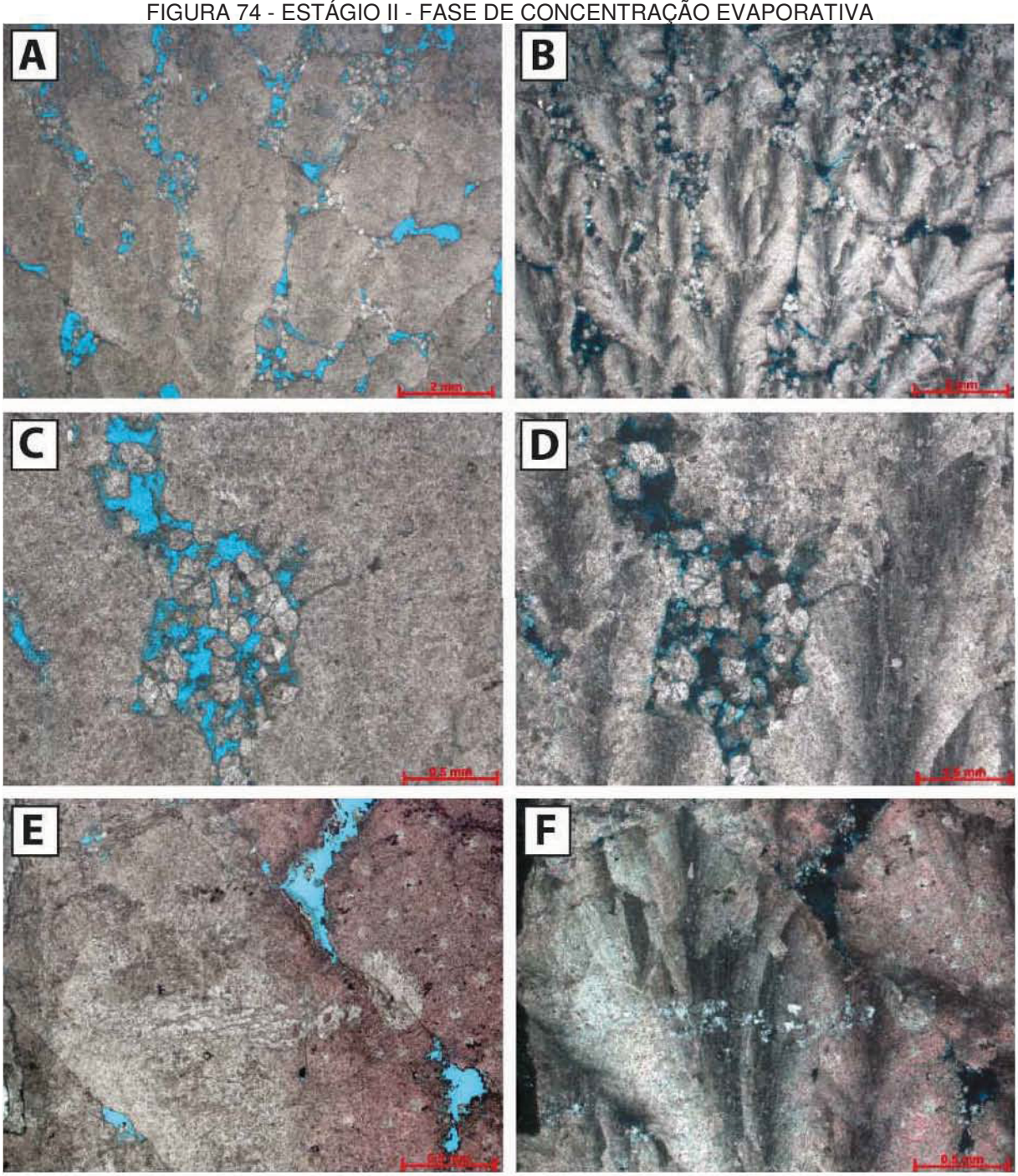
FONTE: Adaptado de LOWENSTEIN; HARDIE (1985).

FIGURA 73 - ESTÁGIO I - FASE DE INUNDAÇÃO



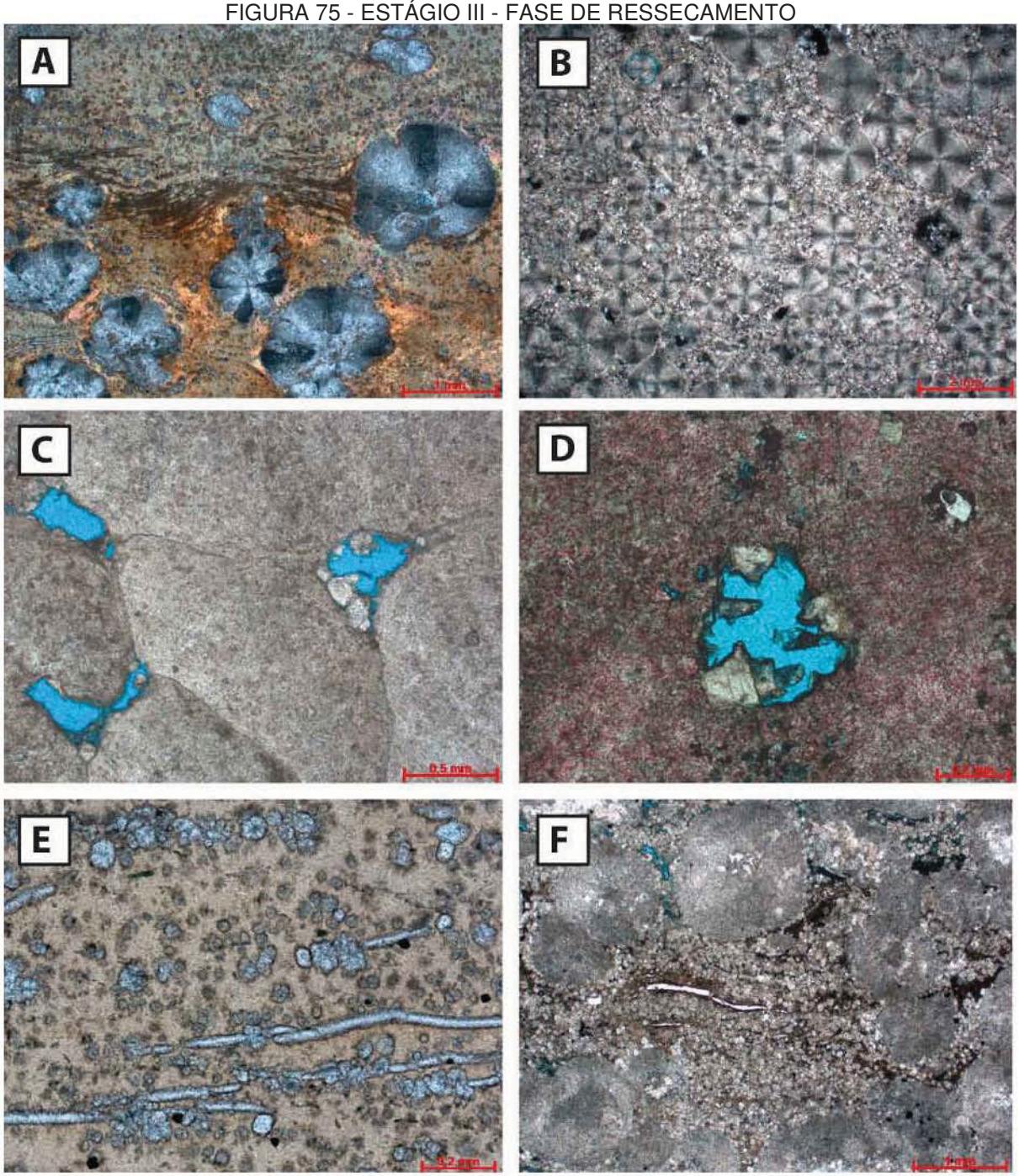
LEGENDA: Dissolução interna das calcitas verticalmente orientadas por águas de inundação diluídas em relação ao corpo lacustre (A, B, C e D) e deposição de laminitos evaporativos representado pela intercalação de calcita microcristalina e argila magnesiana parcialmente substituída por dolomita (E e F).

FIGURA 74 - ESTÁGIO II - FASE DE CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA



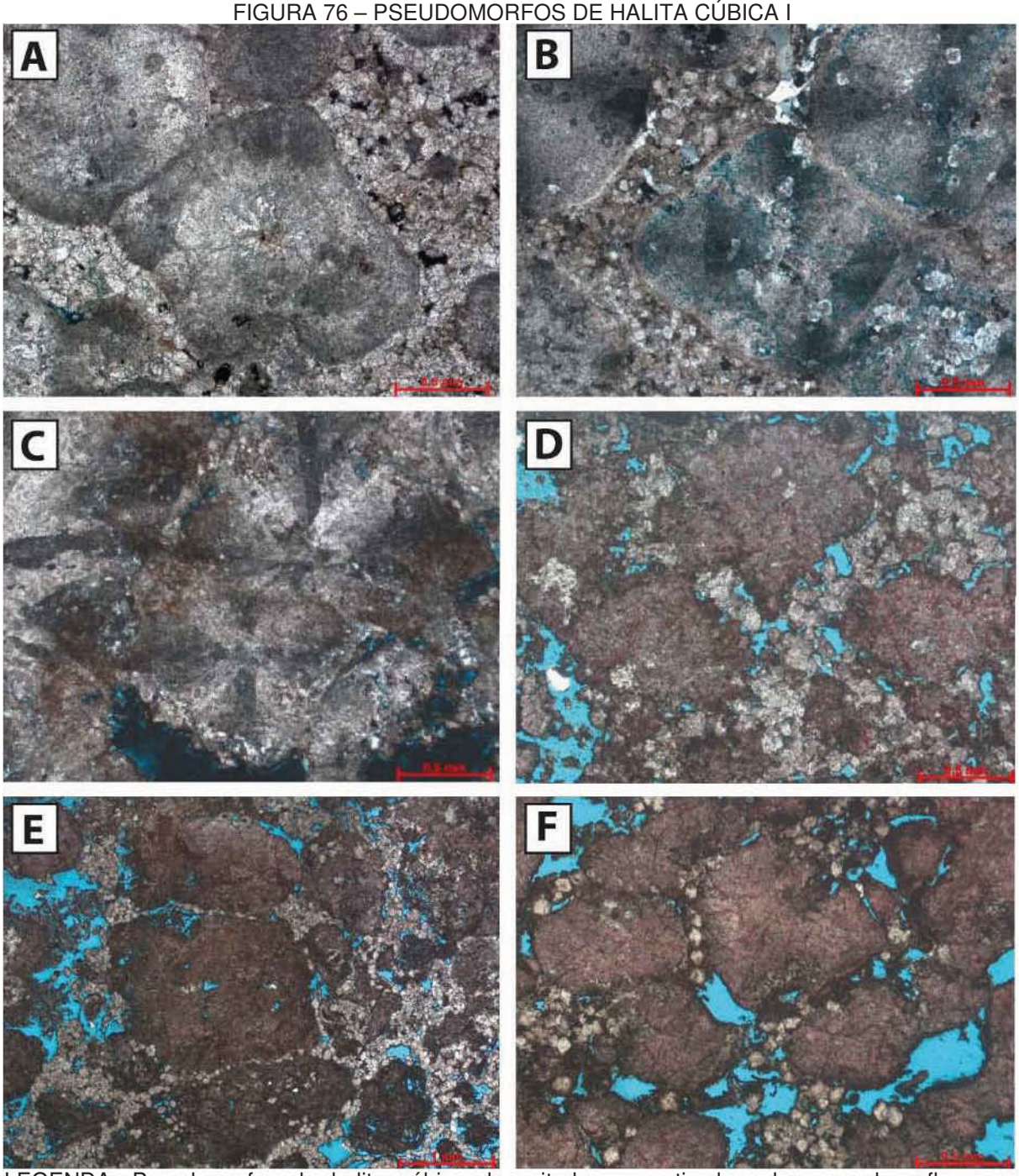
LEGENDA: Crescimento de cristais calcíticos verticalmente orientados a partir de um substrato (A e B); cristais dolomíticos precipitados a partir da interface água-ar e decaídos por densidade, adquirindo aspecto 'flutuante' em lâmina (C e D) e detalhe da porção superior do cristal formado por microblocos sem continuidade ótica com o cristal, interpretada como sobrecrescimento após evento de dissolução (recuramento do cristal, E e F).

FIGURA 75 - ESTÁGIO III - FASE DE RESSECAMENTO



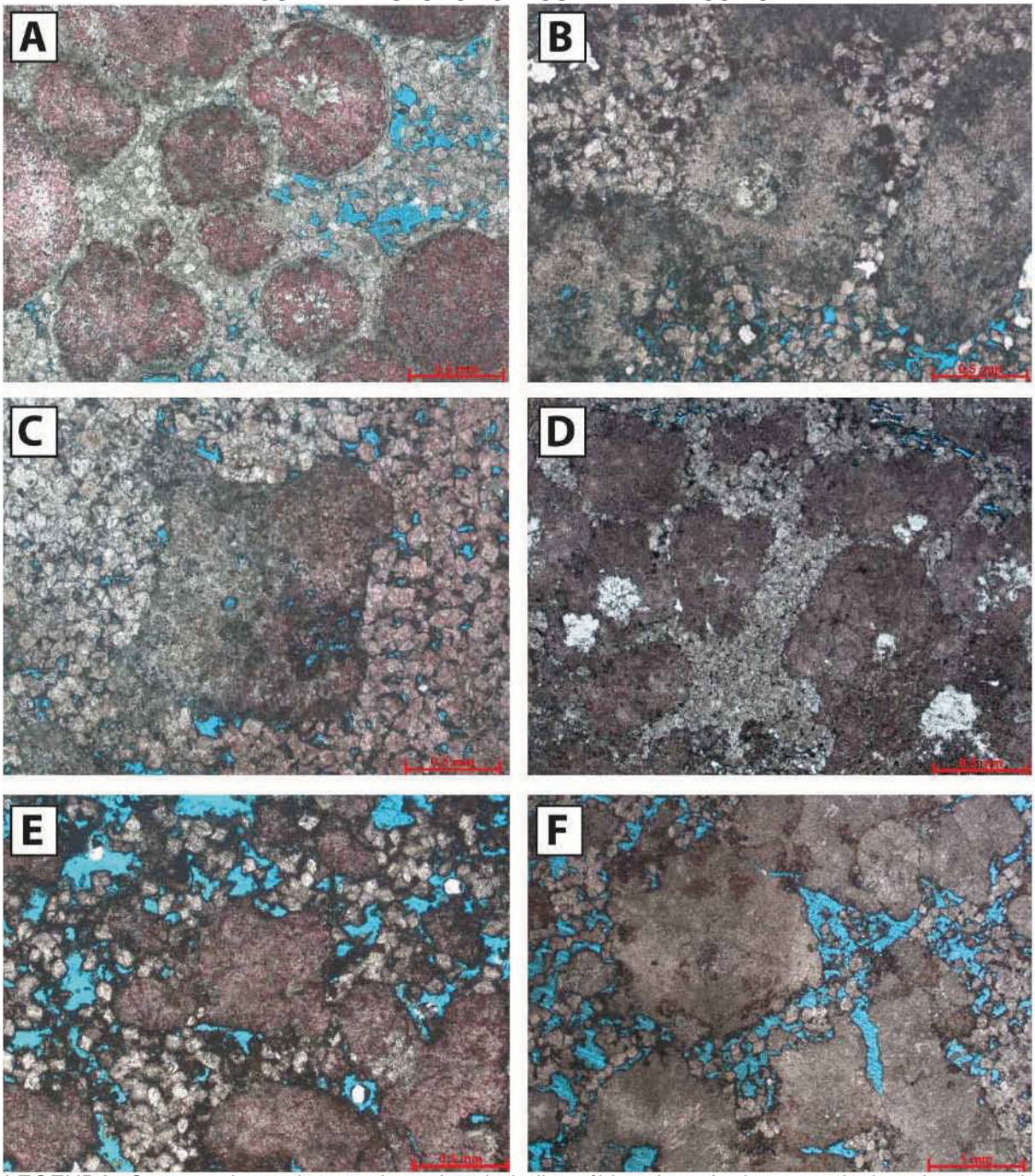
LEGENDA: Crescimento de cristais esferulíticos diagenéticos em argilomineral magnesiano precipitados a partir de água subterrânea hipersalina em subsuperfície rasa ou em sedimento prévio intensamente dolomitizado (A e B); crescimento de cimento calcítico em *vugs* de dissolução internos aos arbustos (C e D); sobrecrescimento de magnesita em cristais dolomíticos e dolomitização de sedimento prévio (E e F).

FIGURA 76 – PSEUDOMORFOS DE HALITA CÚBICA I



LEGENDA: Pseudomorfos de halita cúbica depositados a partir de salmouras de refluxo em subsuperfície enriquecidas em halita posteriormente substituídas por calcita.

FIGURA 77 - PSEUDOMORFOS DE HALITA CÚBICA II



LEGENDA: Outro conjunto de pseudomorfos de halita cúbica depositados a partir de salmouras de refluxo em subsuperfície enriquecidas em halita posteriormente substituídas por calcita.

5.12.3 Considerações gerais sobre os processos sedimentares, hidrológicos e condições de preservação de crostas evaporíticas em *playas lake* continentais

5.12.3.1 Cristais intersticiais

Em estudos de sedimentologia de evaporitos é comum discutir as diferenças do crescimento deslocante e do crescimento substitutivo. Deslocamento é um processo no qual algo é movido ou deslocado e é usado para descrever uma situação em que um cristal em crescimento desloca a matriz em que se encontra. Esse processo é visto como dominante por muitos autores nos nódulos gipsíferos presentes nas *sabhkas* do Golfo Pérsico (CURTIS et al., 1963; KENDALL; WARREN, 1988). Nos estudos de metamorfismo, define-se substituição é definido como o ‘’processo praticamente simultâneo de solução capilar e deposição, no qual um novo mineral de composição química parcial ou totalmente diferente cresce no corpo de um antigo mineral ou agregado’’ (glossário AGI). Quando um cristal cresce substitutivamente, geralmente há poucos remanescentes do material original deixados junto ao novo cristal. Usualmente este processo é usado na sedimentologia evaporítica para descrever pseudomorfos de cristais em estratos antigos, como anidrita ou calcita substituindo cristais de gipso. Os processos de deslocamento e substituição não são facilmente separados nas sequências evaporíticas. Considerando a situação de um cristal de gipso crescendo em uma matriz argilosa, como nas porções intermaré e inframaré abaixo das *sabhkas* do Golfo Pérsico, Kastner (1970) modelou diversas situações de crescimento e constatou que cristais de gipso que crescem rapidamente em uma matriz incorpora poiquilotopicamente parte da matriz; quando o mesmo cresce de forma mais lenta, não incorpora nenhum elemento da matriz, deslocando-a para os lados devido à força de crescimento.

Há ainda um outro controle nesta relação que é a permeabilidade da matriz. Um cristal, por exemplo de gipso, crescendo em areia, frequentemente envelopa os grãos arenosos à medida que cresce por precipitação passiva no espaço poroso, criando uma textura poiquilotópica. Grandes cristais, chegando a tamanhos métricos, crescem por esse processo em arenitos costeiros em diversas *playas* continentais do sudoeste da Austrália. Nessas mesmas *playas*, grandes cristais de gipso crescem por deslocamento em uma matriz argilosa com ocasional crescimento poiquilotópico (WARREN, 1991). Dessa forma, no registro geológico, com várias proporções dessa matriz no sedimento, torna-se muito difícil distinguir o processo predominante, sendo

mais prudente interpretar que o crescimento do cristal evaporítico muitas das vezes é a combinação de processos de precipitação passiva, substitutiva e deslocante. Tal paralelo pode ser feito também para o crescimento dos esferulitos na matriz singenética argilo-magnesiana.

Na sequência descrita, as esférulas, consideradas cristais precipitados a partir de uma solução salina concentrada, ocorrem tanto deslocando o sedimento orgânico e argiloso quanto incorporando peloides dessa composição ou utilizando núcleos desses materiais para crescimento passivo. Dessa forma, o deslocamento/substituição das esférulas com relação à matriz argilo-magnesiana pode ter a ver com a taxa de seu crescimento e permeabilidade da argila, sendo o mesmo raciocínio válido para sedimentos com teores orgânicos mais elevados. A precipitação passiva observa-se em grãos mais resistentes, como quando do crescimento das esférulas com núcleos bioclásticos (ostracodes). No testemunho estudado, esse raciocínio também se aplica aos nódulos arbustiformes que ocorrem associados às inclusões argilosas.

A presença de cristais verticalmente orientados truncados por laminações argilosas e com aparente caráter deslocante pode ser explicada por fluxos não lineares das águas subterrâneas. Como demonstrado por Rosen e Warren (1990), o fluxo de águas subterrâneas hipersalinas em subsuperfície pode também precipitar cristais verticalmente orientados, fenômeno que ocorre quando este fluxo é muito próximo à superfície, de modo que sua fluência na vertical seja fortemente influenciada por evaporação capilar.

5.12.3.2 Laminitos

Salmouras em depressões evaporíticas modernas são tipicamente estratificadas em termos de ciclo hidrológico anual ou de longo termo, com águas salinas mais densas sobrepostas por uma massa de águas de influxo efêmera menos densa. A porção inferior, a mais densa do corpo aquoso, tende a ser mais estável e suas condições físicas variam menos. Em contraste, as condições do corpo aquoso menos denso são muito mais variáveis, e suas condições físico-químicas tendem a oscilar. Esta porção superior periodicamente dilui, a ponto de permitir uma explosão de vida algálica disseminada. À medida que o processo evaporativo concentra essas águas, as condições se tornam cada vez menos suscetíveis à vida, e um grande

evento de mortandade ocorre (primeiro os haloxenos, depois os halotolerantes e depois os halofílicos).

A repetição desse processo cria pulsos de geração de matéria orgânica que surpassam as habilidades dos decompositores na coluna de água de retirar seu hidrogênio, podendo atingir a interface de sedimentos com sua longa cadeia de alcanos intacta. Mesmo em condições onde a luz penetra o substrato da coluna de salmoura e as águas da porção mais densa imediatamente acima da superfície sedimentar são oxigenadas, os produtores primários halotolerantes podem ser suficientemente produtivos e os decompositores anóxicos sotopostos suficientemente ineficientes, de forma que volumes substanciais de matéria orgânica microbiana rica em hidrogênio sejam preservados pós-soterramento (WARREN, 2011).

A matéria orgânica em sistemas salinos modernos tende a acumular em sedimentos de substrato, abaixo de águas salinas densamente estratificadas e colunas sedimentares em contextos deposicionais evaporíticos, nos quais hidrologias estratificadas são sujeitas a oscilações nos níveis de salinidade e de água da salmoura. A matéria orgânica não é produzida a uma taxa constante nesses sistemas; em vez disso, são produzidas em pulsos por uma comunidade halotolerante em resposta a períodos curtos, em que condições menos estressantes ocorrem na porção superior do regime hidrológico estratificado. Isso acontece quando uma massa de água menos salina se forma no topo de salmouras ricas em nutrientes ou junto a *mudflats* salinos onde as águas em ou sobre alguns mm de qualquer tapete microbial se diluem. A explosão de vida resultante (‘’*feasting*’’), composta por algas halotolerantes e cianobactérias, é um período caracterizado por altos níveis de produção orgânica. Em águas meso-halinas, onde a luz penetra até o substrato, a camada orgânica produtora é geralmente a porção algal e bacteriana superior de microbialitos laminados bentônicos (tipicamente caracterizada por elevados teores de cianobactéria).

Em salmouras estratificadas, os produtores típicos são algas plantônicas ou comunidades de cianobactérias habitantes da porção superior do corpo aquoso. Comunidades microbianas autotróficas halotolerantes, que sobrevivem dos restos desse plâncton, flutuam na porção mediana próxima à haloclina da coluna de salmoura densamente estratificada. Decompositores aeróbicos similares também podem constituir comunidades de substrato em zonas de águas oligotróficas oxigenadas. Pequenos pulsos de intensa produtividade orgânica durante períodos de

águas de superfície meso-halina diluídas criam um grande volume de detritos orgânicos, que afundam através da coluna de água e/ou ajudam a construir tapetes microbiais bentônicos em regiões onde as águas diluídas atingem o substrato hipersalino da salmoura. Assim, com o fim do evento de diluição dessas águas superiores, a continuação do processo evaporativo em regime de clima árido, o qual caracteriza bacias evaporíticas, faz com que elas tenham um rápido aumento na sua salinidade, temperatura e *stress* osmótico. Isso leva a um período de mortandade em massa dessa outrora vivaz comunidade meso-halina (''*famine*''). Repetidos pulsos de matéria orgânica criada durante esse breve período de diluição em um corpo de salmoura estratificada criam sedimentos de fundo laminados (WARREN, 2011).

Esses ciclos de '*feast*' e '*famine*' são a resposta biótica para condições ambientais salinas, que, inicialmente, são extremamente convidativas à vida e, logo em seguida, extremamente adversas. A diluição da porção superior do corpo estratificado cria nichos ecológicos vacantes na qual a vida microbial rapidamente se expande, floresce e logo morre à medida que a concentração de salmoura diminui nesses bolsões. Estabilidade de longo termo em qualquer ecossistema leva à dominação por espécies ''especialistas'', que são bem adaptadas, diversas e eficientes em termos de reciclo das fontes de energia através dos nutrientes. Essa biocomunidade diversa recicla o carbono de maneira muito eficiente através do sistema, e o potencial para grandes volumes de carbono passar para o regime de soterramento é baixo e, por conseguinte, o potencial como rocha geradora também é (um bom exemplo no ambiente marinho são os recifes coralgais tropicais). Em contraste, sistemas esquizo-halinos, definidos como habitats de alta instabilidade, favorecem estilos de vida oportunistas (ciclos de ''*famine*'' e ''*feast*''). Tais sistemas são caracterizados por altos pulsos de biomassa e baixa diversidade de espécies, levando a pulsos de acumulações orgânicas em depressões evaporíticas, com seus restos soterrados sobre salmouras de substrato anóxicas e águas de formação, dando a esses sistemas alto potencial para rochas geradoras.

A intensidade de penetração da luz em substratos subaquosos de uma depressão evaporítica é um controle significativo de quanto oxigênio por fotossíntese pode ser gerado por comunidades microbianas de fundo de lago. No Lago Hayward (Austrália), um tapete saudável de cianobactérias halotolerantes fotossintetizantes altera drasticamente os níveis de anoxia no substrato das salmouras rasas. Fotossíntese via comunidade de tapetes microbiais bentônicos é normalmente

suficiente para manter a supersaturação das águas de fundo em oxigênio, mesmo em períodos de estratificação da coluna de água. Dessa forma, lagos salinos perenes holomíticos rasos, com estabilidade de longo termo de oxigênio elevado por fotossíntese em suas águas de fundo, tendem a ter menores níveis de COT nos laminitos devido à grande eficiência das comunidades decompositoras aeróbicas halotolerantes agindo na matéria orgânica bentônica. Diferentemente do Lago Hayward, condições no substrato do Solar Lake (Egito) são anóxicas por longos períodos, e como espécies oxigenantes tendem a não resistir a esse período de estagnação, especialmente nas porções centrais dos lagos mais profundos, os teores de matéria orgânica tendem a ser maiores nos laminitos (5-20% COT vs 1-5% COT no Lago Hayward). Os baixos teores de COT nos laminitos da sequência estudada corroboram para a precipitação em um lago salino raso holomítico episodicamente estratificado (com penetração de luz solar no substrato do lago).

5.12.3.3 Precipitação de sílica em lagos alcalinos

Dois caminhos levam à supersaturação por sílica em lagos alcalinos. Um é devido à intensa evaporação, concentrando íons na solução, sendo precipitada com o avanço desse processo (AL DROUB, 1976). O segundo caminho é químico; o decréscimo de pH, mesmo que mínimo, pode resultar na supersaturação da solução com respeito à sílica (ARBEY, 1980). Esse processo pode ocorrer quando salmouras entram em contato com águas meteóricas mais diluídas, ou durante a mistura de corpos de água estratificados (ICOLE, 1984). Sílica precipitada por uma solução parental de origem lacustre pode ser considerada singenética, mesmo que em estágios avançados de evaporação (EUGSTER, 1969). Se as soluções silicosas parentais são de origem freática, a água subterrânea próxima à superfície movida por capilaridade pode ser considerada como eodiagenética.

Em ambientes lacustres e solos áridos, sepilolita e sílica podem coexisitir, com a precipitação de uma ou outra controlada por pequenas atividades da sílica ou magnésio e pelo pH (MILLOT, 1970). Além disso, a alta capacidade de absorção da sepiolita e sua microestrutura fibrosa e porosa favorecem a acumulação e a permanência de águas freáticas e vadosas e a fixação da sílica nas fibras.

Precipitados de quartzo microcristalino e macrocristalino e de calcedônia ocorrem cimentando e substituindo os cristais carbonáticos radiais, assim como

também os diversos tipos de sedimentos protólitos ocorrentes na sucessão. Em algumas das crostas, os precipitados de sílica são os principais responsáveis pela redução da porosidade intersticial original. Algumas das rochas afetadas dessa maneira, assim como crostas irregulares que parecem ter sido precipitadas originalmente como sílica, exibem feições que lembram sínters, ou seja, precipitados silicosos de fontes termais (CAMPBELL et al., 2001; JONES; RENAULT, 2003; LOWE; BRAUNSTEIN, 2003) e/ou precipitados singenéticos por evaporação.

5.12.3.4 Hidrologia e preservação das crostas evaporíticas

Grãos em sedimentos siliciclásticos indicam as fontes dos sedimentos ou sua proveniência, grãos em ambientes carbonáticos indicam seu parentesco biológico, mineralogia e texturas em evaporitos indicam a natureza da hidrologia que os criaram (WARREN, 2006). Durante a deposição, o arcabouço hidrológico de uma bacia evaporítica consiste de águas em superfície e subsuperfície rasa fluindo para dentro e para fora de áreas cumulativas de sais. É a parte superficial de uma grande geo-hidrologia composta de diferentes regimes: a zona ativa freática/vadosa; a compaccional; a termobárica e a freática de exumação/soerguimento ativa. As fronteiras são tipicamente indistintas e transicionais (WARREN, 2010).

Salmouras e águas meteóricas na zona de fluxo freático ativo se movem sob a influência da densidade/salinidade ou gradientes de temperatura a taxas controladas pela permeabilidade do aquífero. Nas áreas onde forte relevo topográfico define as margens da bacia, como em vales de rifte continentais, águas meteóricas confinadas e não confinadas tipicamente descarregam-se nas bordas das depressões saturadas em salmoura. Ademais, abaixo das porções mais centrais e topograficamente mais baixas das depressões, salmouras de refluxo induzidas por densidade, e não influxos meteóricos, integram o processo dominante, direcionando o fluxo das águas subterrâneas rasas.

A distribuição lateral de fácies vista na superfície de *playas* (*mudflat* salino/*playa lake*), através da observação de ambientes modernos, se estaca em subsuperficie, como observado neste testemunho. Camadas de calcitas arborescentes de *playa lake* evaporativo se intercalam com argilas magnesianas/sedimentos orgânicos saturados em calcita de *mudflat* salino ao longo dos 50 metros estudados na porção central do lago. O espaço de acomodação é

criado pela subsidência em uma região tectonicamente ativa, com predominância de clima árido durante o Aptiano.

A hidrologia da bacia dita o contraste entre os estilos de acumulação entre a sucessão rica em evaporitos na porção central da bacia e a hipotética fração clástica que predomina nas porções marginais. O volume de sedimentos acumulados na porção central do lago nunca pode ultrapassar a habilidade do vento de transportar materiais do centro para as porções marginais, isto é, a superfície de sedimentação na porção mais rebaixada é mantida pela deflação numa posição que está sempre próxima do lençol subterrâneo salino. Os únicos tipos de sedimento que conseguem se manter na porção central árida da bacia estão em equilíbrio com esse lençol freático salino e no topo da zona capilar sotoposta (WARREN, 2006).

Quando esse lençol está um metro abaixo dessa superfície de sedimentação, sedimentos agradados são mantidos em seu lugar por forças de menisco inerentes à franja capilar e que se acumularam nos *mudflats* salinos como sedimentos de *sabhka*. Quando esse lençol sobe, se tornando água de superfície, ele cria um lago de salmoura semipermanente que deposita crostas salinas, as quais se estacam com o decorrer do tempo. A sedimentação da borda da bacia não estava em condições de hidrologia forçada, mas se ergueu como volumes de sedimentos acumulados supridos centripicamente. Isso, por sua vez, provavelmente facilitou a criação de um gradiente potenciométrico agradante, alimentando águas de superfície e subterrâneas para os baixios existentes na porção central (WARREN, 2006).

6 ANÁLISE GEOQUÍMICA DOS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA

6.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As análises de Difratometria de Raios-X totais apontam a ocorrência de três mineralogias predominantes: calcita, dolomita e quartzo. Essas são registradas em todas as amostras, com predominância da calcita. A dolomita alterna entre cristais puramente constituídos de cálcio e magnésio e cristais com pico característico do mineral anquerita, o que pode ser devido à presença de Fe e Mn em grandes quantidades. Como constituintes traço (menores que 5% da amostra), ocorrem barita, pirita, magnesita, halita e silvita (Tabela 4).

Nos difratogramas de amostras de **laminitos**, há predominância de dolomita (50 a 80%), com constituintes menos abundantes de calcita (1 a 28%). Análise da fração menor que 2µm identificou interestratificado ilita-esmectita (2 a 10%), feldspato (1 a 6%) e traço de pirita, identificando-se também subordinadamente a presença de matéria orgânica (Tabela 5). Análise dessa fração no argilomineral identificou as espécies ilita e interestratificado ilita-esmectita. Nas amostras de **calcitito arborescente,** a mineralogia principal é calcita, sendo notável a ocorrência de dolomita com picos próximos ao mineral anquerita e/ou dolomita cálcica; o quartzo ocorre principalmente como constituinte substitutivo nos arbustos. Nas amostras de **calcitito esferulítico**, a calcita também ocorre como principal, mas em certas análises, ocorre predomínio de dolomita devido a intenso processo de substituição. Além da dolomita, quartzo na proporção de 5 a 15% também ocorre como constituinte substitutivo. Nessas amostras, é comum a presença dos minerais traços, como halita, silvita e magnesita; traços de argilominerais magnesianos são também identificados. Análise da fração menor que 2µm do argilomineral magnesiano identificou as espécies kerolita e sepiolita e presença subordinada de ilita e interestratificado ilita-esmectita (Gráfico 1).

TABELA 4 - MINERALOGIA TOTAL DE 46 AMOSTRAS DO INTERVALO ESTUDADO

QTZ	CAL	DOL	BAR	ARG	ANK	HAL	MAG	PIR	SIL
7.55	71.61	19.77	1.07						
10.80	47.96				41.24				
7.08	62.70	30.22	PR						
2.76	78.65	18.59	PR						
3.22	65.98				30.80				
10.32	61.47	28.21							
10.72	54.12	35.16							
4.72	76.19	19.09							
10.00	55.49	34.51	PR						
6.94	59.63	33.43							
5.40	66.43	28.17							
17.23	43.14				39.63				
6.92	32.18	60.90							
11.62	49.54				38.84				
6.91	62.10	30.99	PR						
14.46	41.10	44.44							
19.23	36.79	43.98						PR	PR
17.90	54.15				27.95				
14.70	41.92	43.38							PR
8.99	69.25	21.76	PR						
6.90	57.13				35.97				
6.64	57.60				35.76				
20.84	26.36	52.80					PR		PR
17.50	28.16	54.34					PR		
7.30	PR	91.53				1.17			
13.68	35.32	51.00				PR			
8.04	59.10	32.86							
4.59	77.77	17.64		?					
4.19	81.90	13.91							
3.87	76.18	19.95							
8.53	60.64	30.83							
7.84	44.00				48.16				
20.44	25.58				53.98				
24.84	20.97	54.19							
44.61	20.67				34.72				
8.12	62.03				29.85				
11.46	53.21	35.33							
19.07	41.71				39.22				PR
22.37	36.57				41.06				
10.27	76.61				13.12				
51.61	31.88				16.51				
13.10	54.17	32.73							
3.81	77.33	18.86				PR		PR	
6.71	79.37	13.92	PR						
25.09	28.80	46.11							
20.32	32.41				47.27				

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DA MINERALOGIA TOTAL (% EM MASSA) E COMPOSIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS (% RELATIVA) DA FRAÇÃO <2µM DE 4 AMOSTRAS DE LAMINITO



QTZ	CAL	DOL	KFD	A+M	PIR
21	TR	63	6	10	TR
20	13	64	TR	3	TR
15	3	77	2	3	TR
15	28	52	2	3	TR

ILI	ISO	Observações
21	79	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
28	72	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.
52	48	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
62	38	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.

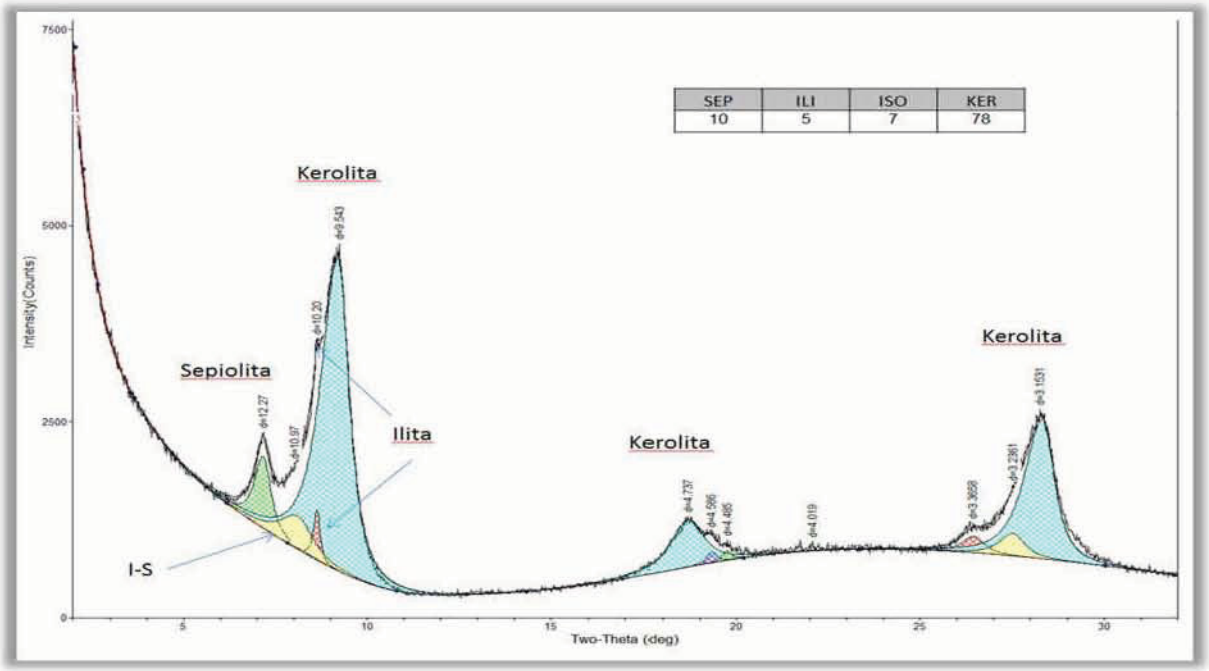
QTZ	CAL	DOL	KFD	A+M	PIR
21	TR	63	6	10	TR
20	13	64	TR	3	TR
15	3	77	2	3	TR
15	28	52	2	3	TR

ILI	ISO	Observações
21	79	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
28	72	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.
52	48	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
62	38	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.

QTZ	CAL	DOL	KFD	A+M	PIR
21	TR	63	6	10	TR
20	13	64	TR	3	TR
15	3	77	2	3	TR
15	28	52	2	3	TR

ILI	ISO	Observações
21	79	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
28	72	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.
52	48	% de Ilita no ISO: 90 a 99%
62	38	% de Ilita no ISO: 90 a 99%. Presença de matéria orgânica.

GRÁFICO 1 – IDENTIFICAÇÃO DAS ASSINATURAS DE ARGILA EM DRX

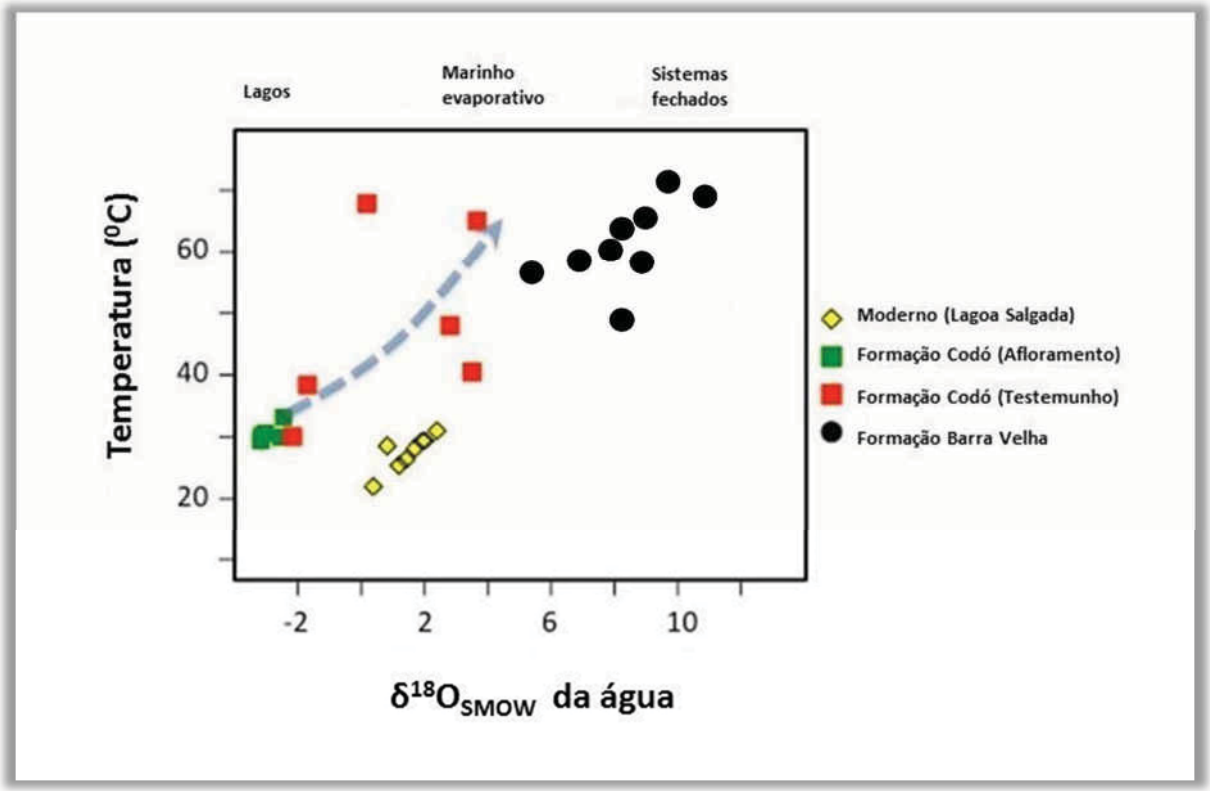


LEGENDA: Análise por DRX da composição específica menor do que <2µm identificou kerolita (78%), sepiolita (10%), além de teores menores de ilita (5%) e interestratificado ilita-esmectita (7%).

6.2 ISÓTOPOS AGRUPADOS

Os resultados obtidos com o método de isótopos agrupados (*clumped isotopes*) indicam que os agregados cristalinos foram precipitados a partir de um fluido com valores altos de $\delta^{18}O_{SMOW}$ (entre 5 e 11‰), indicativo de originados a partir de evaporação severa de fluido originalmente salino (Figura 78). Na figura 78, os dados obtidos são comparados com dados modernos em carbonatos microbiais da Lagoa Vermelha e estromatólitos da Formação Codó (BAHNIUK et al., 2015), com o intuito de demonstrar as condições não usuais de deposição dos carbonatos da Formação Barra Velha.

FIGURA 78 – ANÁLISE DE NOVE AMOSTRAS DE CARBONATOS EM ISÓTOPOS AGRUPADOS COMPARADOS COM DADOS DA FORMAÇÃO CODÓ E DA LAGOA SALGADA (RECENTE)



LEGENDA: Plotagem de nove amostras do intervalo estudado das temperaturas obtidas com as análises de isótopos agrupados *versus* a composição isotópica do $\delta^{18}O$ da água (SMOW) calculada.

6.3 LA-ICP-MS

As análises pontuais de LA-ICP-MS nos arbustos cristalinos mostram um alto teor de Sr (2961 a 3443 ppm) e Ba (103 a 112 ppm). Dolomitas romboédricas e as calcitas esferulíticas ocorrem com alto teor de Sr e Ba, embora este último tenha valores menores. Notáveis também são as quantidades de metais traço nas amostras (Fe, Mn, Pb e Zn), com valores de Fe e Mn alcançando 1588 e 258 ppm, respectivamente, em dolomitas romboédricas 'flutuantes', 638 e 381 ppm em calcitas arborescentes e 180 e 480 ppm em calcitas esferulíticas. Todos os cristais analisados mostram-se em média enriquecidos em Na (Tabela 6).

TABELA 6 - DISCRIMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO EM PPM DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM ANÁLISES DE LA-ICP-MS

Amostra	Mineral	Elemento	Ca(%)	Mg(%)	Sr(ppm)	Fe(ppm)	Ba(ppm)	Cu(ppm)	K(ppm)	Mn(ppm)	Na(ppm)	Zn(ppm)
SB1	Calcita esferulítica	crystal nucleus	39	0	5530	58	56	960	249	134	800	102
SB1	Calcita esferulítica	crystal nucleus	39	0	3623	34	86	131	122	416	62	176
SB2	Calcita arborescente	inner portion	39	1	2961	618	103	954	31	268	212	78
SB2	Calcita arborescente	inner portion	38	1	3268	927	124	35	47	240	194	62
SB2	Calcita arborescente	inner portion	38	1	3443	536	112	75	34	381	202	58
SB3	Franja de dolomita	crystal edge	30	6	2389	1583	56	47	85	258	1815	94
SB3	Franja de dolomita	crystal edge	28	7	2276	1588	84	32	38	239	2432	78
SB3	Calcita esferulítica	crystal nucleus	36	2	2702	480	66	5	32	188	2099	38

6.4 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO

A análise isotópica em rocha total de 39 amostras dos calcários estudados revela valores de ^{18}O na faixa de -2 a 3‰, com valor médio de 1‰, e valores de ^{13}C entre 1 e 3‰. Estes sinais isotópicos são similares aos de lagos alcalinos modernos do rifte do leste africano (DELLA PORTA, 2015), diferindo de sinais normais de travertinos hidrotermais modernos, que tem valores mais leves de isótopos de oxigênio e valores normais de carbonatos microbiais modernos, os quais apresentam excursões negativas no isótopo de carbono (GOODACRE, 1999; DELLA PORTA, 2015).

Os valores de isótopos estáveis pontuais de oxigênio ($\delta^{18}O$) na calcita fascicular óptica que constitui os arbustos (*shrubs*) são relativamente positivos e

variam entre + 1 a + 5‰. Estes valores não refletem o sinal da água marinha e meteórica clássicas. Os valores de isótopos de carbono são igualmente positivos (2 a 4‰). Análise das dolomitas romboédricas entre os cristais calcíticos arborescentes também ocorre com assinatura positiva (0 a 4‰ para O e 1 a 3‰ para C).

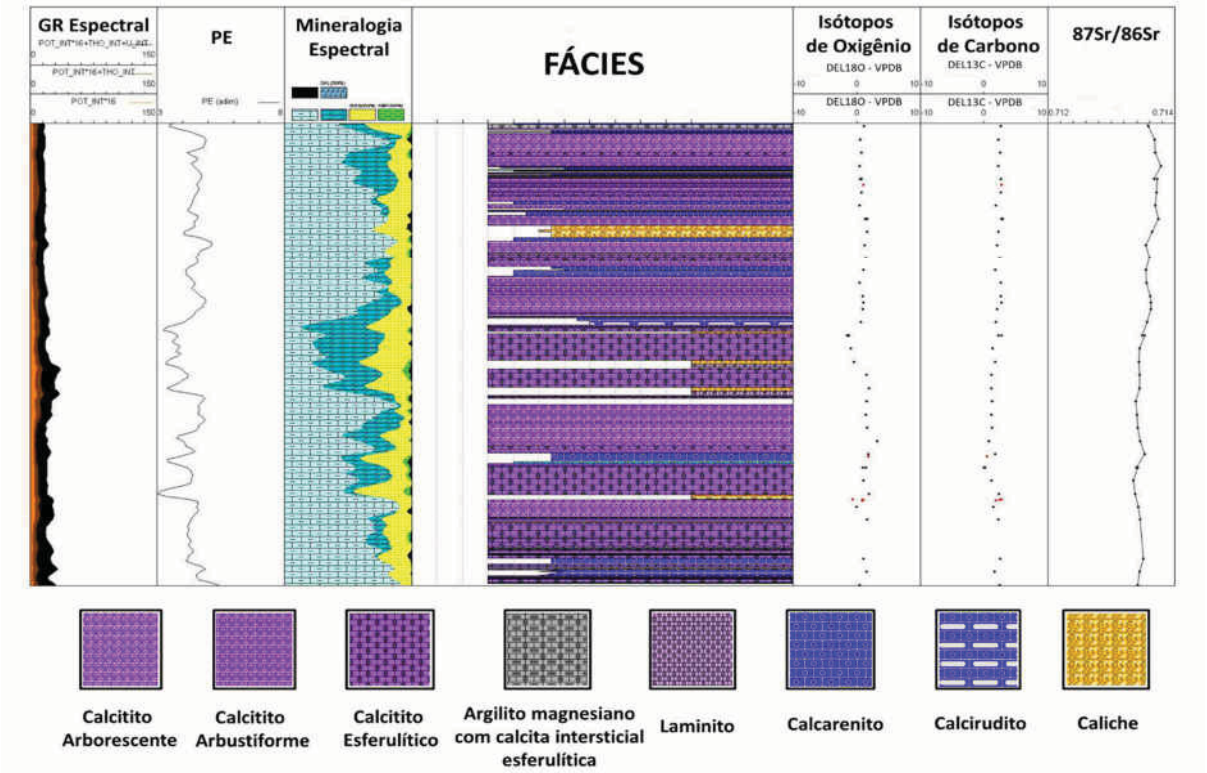
Os laminitos mostram uma assinatura isotópica de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ peculiar. De maneira geral, os laminitos mostram valores positivos de $\delta^{13}C$ observados nos resultados obtidos através de análises de rocha total. Uma amostragem seletiva nas lâminas claras e lâminas escuras utilizando microamostrador (micromill) revelou resultados de $\delta^{13}C$ entre +5 e +10. Os valores de $\delta^{18}O$ variam de +1 a +5.

Análises pontuais realizadas durante este estudo indicam que os esferulitos apresentam uma assinatura isotópica de $\delta^{13}C$ relativamente positiva, enriquecida em ^{13}C (1 a 3‰), assim como a assinatura isotópica de $\delta^{18}O$, embora alguns cristais ocorram com assinatura negativa (-2 a 4‰). A tendência da assinatura isotópica dos esferulitos $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ sugere uma gênese com forte influência de um processo evaporativo intenso. A assinatura das dolomitas microcristalinas que substituem a argila magnesiana que serve como substrato para os cristais esferulíticos ocorre com sinal isotópico variável, podendo sofrer influência em sua gênese tanto de processos evaporativos quanto microbiais.

6.5 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO

Análise isotópica em rocha total de 39 amostras dos calcários estudados ocorre com valores variando de 0,7134 a 0,7137. Essa razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ é mais radiogênica em comparação com a dos valores desses mesmos elementos na água marinha no Aptiano (0,7075) e nos tempos atuais (0,70920). A razão também é mais radiogênica do que a de basaltos da Cadeia Walvis atual (0,705) e de sedimentos lacustres Aptianos da Formação Codó (0,7095) (RICHARDSON et al., 1984; BAHNIUK, 2015) (Figura 79).

FIGURA 79 – LOG ESTRATIGRÁFICO DO TESTEMUNHO CARBONÁTICO ESTUDADO COM ANÁLISES GEOQUÍMICAS



LEGENDA: Log estratigráfico da seção completa do testemunho estudado derivado do software interno Anasete, associado a análises isotópicas (rocha total) de carbono, oxigênio e estrôncio em 39 amostras, mineralogia espectral, raios gama espectral e fator fotoelétrico.

6.6 DISCUSSÃO DA GEOQUÍMICA

A geoquímica de isótopos agrupados constitui uma poderosa ferramenta para a reconstrução de paleotemperaturas, uma vez que devido à independência da assinatura isotópica com relação às águas de formação nas quais os minerais carbonáticos se precipitaram, é possível interpretar o sinal isotópico da água fóssil do lago. O elevado ^{18}O SMOW encontrado nas análises (5 a 11‰) pode ser interpretado como um sinal de lagos salinos endorreicos sob forte evaporação, como é comum em lagos fechados em contexto tectônico rifte; por exemplo os lagos do rifte africano e o Mar Morto, com salinidades 10 vezes superiores à da água marinha normal. Além disso, as temperaturas de precipitação encontradas (49,5 a 73^{0}C) são facilmente interpretadas como fontes termais alimentando os lagos em superfície.

Os carbonatos da Formação Barra Velha apresentam uma mesma tendência geral para valores positivos de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$, com forte influência de processos evaporativos, indicativos de relações interativas entre os processos abióticos de evaporação/degaseificação, com predominância da primeira devido à grande

extensão do corpo aquoso, sendo menos relevantes fatores de desequilíbrio isotópico (GROTZINGER; JAMES, 1999).

Os estudos geoquímicos de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) nos conduzem para a discussão sobre a fonte do carbono presente nas espécies carbonáticas identificadas. Os valores positivos de carbono (2 a 4‰) indicam uma fonte de carbono em equilíbrio com a atmosfera e/ou CO_2 magmático, algo típico de lagos com grande extensão areal, permitindo pouca variação do $\delta^{13}C$. Os valores relativamente mais positivos encontrados nos carbonatos analisados seriam explicados pelo impacto do processo de fracionamento, principalmente causado pela evaporação, degaseificação e tempo de residência. Corroborando essa interpretação, os valores isotópicos de carbono para CO_2 em equilibrio isotópico com os cristais calcíticos têm um valor médio de -7.19 per mil, calculado usando a equação de fracionamento isotópico do carbono para calcita/CO_2 de Ohmoto e Rye (1979).

Santos Neto, Cerqueira e Prinzhofer (2012) coletaram amostras de gás representativas de acumulações petrolíferas da Bacia de Santos com o objetivo de identificar a origem do CO_2 produzido e conseguiram comprovar sua origem mantélica (^{13}C-CO_2 majoritariamente na faixa de -7‰ a -5‰, e valores relativamente altos de $^{3}He/^{4}He$ representados por R/Ra de até 5.60; Figura 80). Estes resultados estão na faixa dos valores estipulados na literatura para CO_2 atmosférico e CO_2 magmático, o que corrobora a hipótese desses carbonatos terem se precipitado a partir de evaporação em equilíbrio com a atmosfera, e com influência de CO_2 magmático entrando no lago, em um sutil equilíbrio geoquímico, com as variantes desse sistema podendo controlar a deposição na bacia, fenômeno parecido com o equilíbrio existente na deposição de evaporitos de trona (ver discussão sobre ambiente deposicional no ítem 7 dessa dissertação). Os dados mostram uma covariação clara entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ (r=0,9), indicativa de lagos fechados segundo Talbot (1990), mas podiam ser esperados dados isotópicos mais dispersos, uma vez que devido à alta salinidade e a elevada alcalinidade do lago, os ânions carbonato / bicarbonato podem atuar como agentes tamponantes (*buffers*), não mostrando os sinais isotópicos de um lago fechado (LI; KU, 1997). A variação nos dados isotópicos de oxigênio também permite essa interpretação, na medida em que a variação constante dos níveis de água e de influxos meteóricos afeta o $\delta^{18}O$ do lago. Os valores mais altos sugerem alto grau evaporativo. Nesta dissertação, o sinal isotópico, portanto, é interpretado como primário, suportando essa ideia, além da interpretação dos dados, a sua assinatura

parecida com a de lagos alcalinos atuais do rifte africano (DELLA PORTA, 2015). Uma ocorrência de *resetting* durante soterramento ou atividade hidrotermal provavelmente tornaria os valores de $\delta^{18}O$ mais leves, o que não se verifica nos dados.

Análises realizadas com uso de NanoSIMS mostram que os esferulitos apresentam baixas razões C:N e baixos teores de S quando comparados com o material circundante rico em dolomita e matéria orgânica (VASCONCELOS et al., 2011a, 2011b). A assinatura isotópica mais pesada, a razão C:N e o teor de S mais baixos dos esferulitos quando comparados com os da dolomita planar euédrica circundante corrobora que aqueles precipitaram em condições de alta taxa de evaporação (perda de oxigênio $\delta^{16}O$) e possivelmente representam estágios diferentes na história de evolução deposicional desses depósitos.

A partir da assinatura fortemente radiogênica de Sr (alta razão $^{87}Sr/^{86}Sr$) dos carbonatos singenéticos e diagenéticos (amostragem total), tem-se uma aparente incompatibilidade das possíveis fontes elementares, uma vez que os valores são muito maiores se compararmos aos valores médios dos carbonatos marinhos Aptianos globais, com os carbonatos lacustres da Formação Codó, ou mesmo com carbonatos marinhos do tempo recente. Além disso, o Sr derivado de rochas ígneas intrusivas e extrusivas máficas das sequências mais antigas sotopostas ou contemporâneas, de uma incipiente crosta oceânica ou derivada do afloramento e exumação do manto em materiais de origem mantélica apresentam assinatura isotópica menos radiogênica do que a dos carbonatos estudados.

Dessa forma, a assinatura radiogênica do estrôncio se torna intrigante (valor na média de 0,7135). Em uma análise inicial, pode-se ressaltar que, na literatura, valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ maiores que 0.71 são relacionados ao lançamento de Rb e ^{87}Sr durante a alteração de silicatos (BOSCHETTI et al., 2011; LIGHT; POSEY, 1992). A interação água do mar-basalto, como demonstrado por Menzies e Seyfried (1979) ao lixiviar grandes quantidades de K e Rb, radiogeniza o sinal isotópico do basalto para valores próximos ao da água do mar. No entanto, essa interação fluido-rocha entre água do mar e basalto não seria suficiente para explicar os valores extremamente radiogênicos encontrados, uma vez os resultados obtidos não correspondem a um valor intermediário entre o sinal de estrôncio da água do mar no Aptiano e de basaltos continentais da Cadeia Walvis. Isso pode ser explicado pela entrada da infiltração marinha hidrotermal como um grande fluxo de água subterrânea hipersalina com múltiplas interações fluido-rocha até sua estabilização como um aquitarde regional na

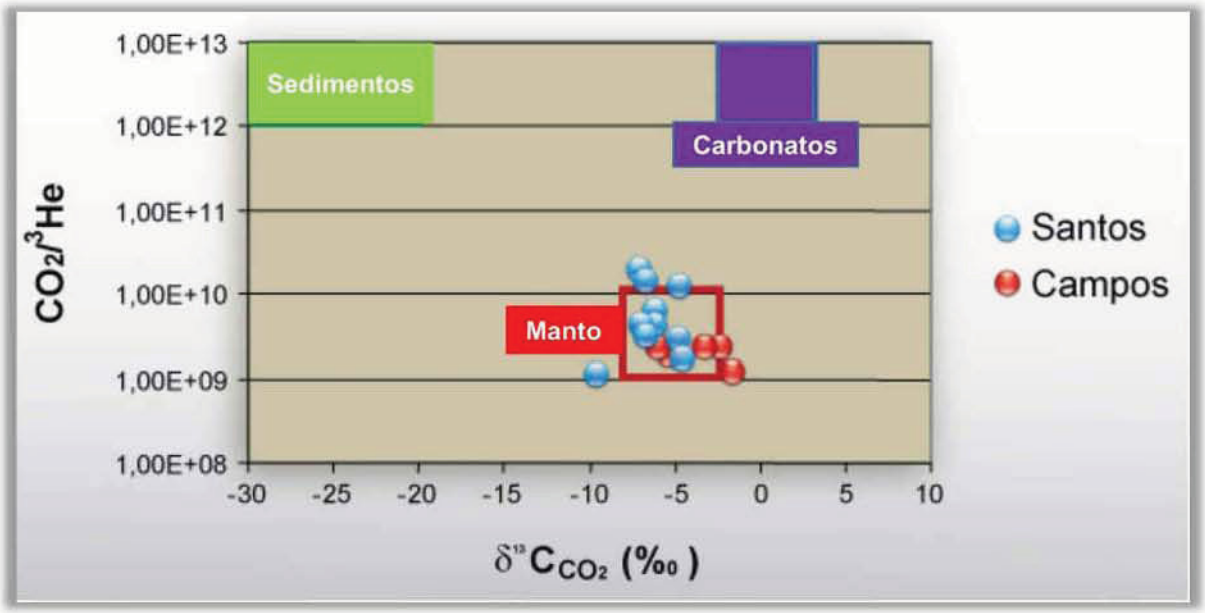
bacia (ver 7. Discussão Ambiente deposicional – subitem 7.2 Fontes de cálcio, magnésio e silício e modelo geoquímico para a formação de carbonatos evaporativos no paleolago Barra Velha). Reações de troca de base (*base exchange reactions*) entre essa água subterrânea marinha e trocadores de cátions típicos de aquitardes como argilo-minerais, matéria orgânica, oxi-hidróxidos e rochas de granulação fina, podem fazer com que ocorra lançamento de Sr^{2+} para a fase dissolvida (JOHNSON; DEPAOLO, 1994). Esse lançamento pode fazer com que a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ do estrôncio adsorvido altere a composição isotópica do Sr da água subterrânea salina. Vengosh et al. (2002) demonstrou que aquitardes salinos radiogênicos em comparação com a água do mar nas Salinas Valley (EUA) podem ter sua origem devido a reações de troca de base com argilo-minerais ricos em potássio, os quais ocorrem enriquecidos em ^{87}Rb, sendo observado um incremento progressivo do sinal isotópico com o aumento da concentração de Ca^{2+} (Rb é um elemento conservativo em bacias fechadas e é mais comumente adsorvido por argilas em pH alcalino). Além disso, salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ ocorrem com concentrações significativas de potássio, contribuindo para um aumento progressivo da concentração desse elemento nos aquitardes regionais e, por consequência, na adsorção de ^{87}Rb em diferentes fases minerais.

Esse reservatório raso poderia hipoteticamente ter uma interação com um reservatório mais profundo, promovendo um maior contato com a crosta continental estirada (rochas granito-gnáissicas do embasamento Pré-Cambriano e/ou rochas siliciclásticas Paleozoicas e Mesozoicas equivalentes às sequências pré-derrames da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná misturadas com rochas máficas intrusivas e extrusivas do rifte, crosta oceânica embrionária ou mantélica), o que ajuda ainda mais a explicar o sinal radiogênico encontrado. Águas subterrâneas têm frequentemente maiores concentrações iônicas que águas superficiais e consequentemente maiores razões isotópicas de estrôncio. Na Bacia de Michigan, os aquíferos de cloreto de cálcio têm elevada razão isotópica de estrôncio, 0.7080 a 0,7105, explicada pelo fato de que esses fluidos têm grande habilidade de lixiviar e reagir com outras rochas devido a sua natureza ácida (MARTINI, 1997; GARRET, 2004). Shand et al. (2009) e Négrel e Casanova (2005) estudaram a interação fluido-rocha e aquíferos recentes em embasamentos cristalinos fraturados e observaram que a razão isotópica de $^{87}Sr/^{86}Sr$ e a concentração de Sr aumentam com a profundidade a partir de 400 m, com valores compatíveis àqueles que poderiam dar

origem aos carbonatos evaporativos em questão. Além disso, para McNutt et al. (1984; 1990), assinaturas altamente radiogênicas em algumas salmouras do Escudo Pré-Cambriano no Canadá sugerem interação rocha-fluido de longo termo (hidrólise de minerais silicáticos).

Os teores de Sr, Ba e U são anomalamente altos na rocha estudada, principalmente quando comparados com a média de águas marinhas (DONAT; BRULAND, 1995). Chamam a atenção os elevados teores de Sr e Ba nos diferentes constituintes (esferulitos e arbustos), com a presença sistemática de elementos como U e Th, e ETR´s, tais como, ytrio (Y), lantânio (La) e cério (Ce). Essas evidências podem ser interpretadas como uma corroboração da influência de um fluido hidrotermal em larga escala nas rochas estudadas, uma vez que na literatura se interpreta que soluções hidrotermais são ricas em LILE - elementos litofílicos de grande raio iônico tais como Rb, Ba, Sr e K - e ao mesmo tempo aumentam a mobilidade dos elementos REE - elementos terras raras tais como Y, La e Ce e HFSE - elementos de grande força de campo tais como o Th, principalmente em soluções hidrotermais de mais baixa temperatura (GIERÉ, 1990; JIANG et al., 2005; RUBIN; HENRY; PRICE, 1993).

FIGURA 80 - RELAÇÃO ENTRE VALOR ISOTÓPICO DE ^{13}C-CO_2 *VERSUS* A RAZÃO $CO_2/^3HE$ PARA GASES DE ORIGEM CRUSTAL E MANTÉLICA



FONTE: SANTOS NETO; CERQUEIRA; PRINZHOFER (2012).
LEGENDA: Notar o agrupamento de amostras analisadas nas Bacias de Santos e Campos na porção relacionada à sua origem mantélica.

7 DISCUSSÃO – AMBIENTE DEPOSICIONAL

7.1 DEPÓSITOS DE TRONA NO REGISTRO GEOLÓGICO COMO ANÁLOGO DA DEPOSIÇÃO DE CROSTAS EVAPORÍTICAS DE CARBONATO DE CÁLCIO

Os depósitos cíclicos carbonáticos descritos nos 50 metros de testemunhos estudados caracterizam-se por três fácies principais: calcitito (calcita) arborescente/arbustiforme, argilito magnesiano com calcita intersticial esferulítica e laminitos. De acordo com as características petrográficas observadas, fez-se um paralelo com o aspecto textural de crostas evaporíticas em *playa lake*, de acordo com Lowenstein & Hardie (1985), e concluiu-se que sedimentologicamente esses carbonatos se depositaram como evaporitos primários no paleolago Barra Velha, algo muito raro no registro geológico pelas condições químicas do carbonato de cálcio (sal insolúvel), o qual necessita de condições hidrogeoquímicas e tectônicas especiais para sua precipitação. No registro geológico, as crostas evaporíticas continentais mais comuns são halita e gipsita. No entanto, evaporitos nesse contexto costumam se formar a partir de fontes de diferentes origens (hidrotermal, continental, marinha), por vezes misturadas, o que pode levar à formação de sequências não usuais. Uma dessas crostas, a trona, pode ser considerada um interessante análogo para a hipótese em questão. De todos os carbonatos, somente três deles formam sais solúveis: o de amônio, o de potássio e o de sódio. Os carbonatos de sódio (trona) formam crostas evaporíticas em lagos fechados localizados em climas áridos circundados por rochas vulcânicas, uma vez que o lixiviamento químico dessas rochas gera salmouras alcalinas (GARRELS; MACKENZIE, 1967).

A Formação Green River depositou-se no Eoceno e registra a sedimentação de um grupo de lagos intermontanos derivados de processos de soerguimento das montanhas rochosas por orogenias cretácicas e paleogênicas, na costa oeste dos EUA, consistindo de três membros principais: Tipston Shale, Wilkins Peak e Laney.

O Membro Wilkins Peak da Formação Green River é interpretado como depósitos de um complexo *playa lake* em clima árido e regime hidrologicamente fechado, no período Eoceno, o qual consiste em um lago raso central, contornado por *mudflats* extensos e bordejado por leques aluviais provenientes de montanhas circundantes (EUGSTER; HARDIE, 1975; SMOOT, 1983). A concentração evaporativa de águas de influxo ricas em bicarbonato, proveniente de rochas vulcânicas e metamórficas do entorno, levou à saturação primeiramente de calcita,

grande parte depositada como cimento nos leques aluviais. A continuação do processo evaporativo na zona capilar dos *mudflats* precipitou calcita, calcita magnesiana e protodolomita, acumulando-se como lama micrítica nas bordas dos *mudflats*, que durante ressecamento, devido a processos de craqueamento, contribuíram com partículas de tamanho silte/areia para intraclastos micríticos dolomíticos transportados para o lago central por eventos de inundação. A formação eventual de lagos perenes por esses eventos permitiu que folhelhos betuminosos se acumulassem, com a matéria orgânica derivada principalmente de algas azuis/verdes. Durante períodos de ressecamento, o encolhimento do lago propiciou condições ideais para a precipitação de camadas de trona/halita, consequência do enriquecimento do lago central em carbonato de sódio devido à precipitação prévia dos alcalino-terrosos.

Diversos fatores controlam o campo de estabilidade mineral nas salmouras do tipo Na-CO_3-HCO_3-Cl. Em diversas instâncias, as assembleias minerais são controladas pela atividade de H_2O e CO_2 a qualquer pressão e temperatura (EUGSTER; SMITH, 1965).

Cinco diferentes mecanismos são considerados no caso de uma solução não saturada em carbonato de sódio a 30 graus atingir a saturação e continuar precipitando: evaporação isotermal (com nenhuma perda de CO_2); 2) com alguma perda de CO_2; 3) em equilíbrio com reservatório de CO_2; 4) por adição de CO_2 e 5) por queda na temperatura (este último precipita baixas quantidades).

Com pH em torno de 9, no qual sabe-se que a 25^0C há predomínio de ânions carbonato no sistema, quantidades consideráveis de carbonato de sódio podem se precipitar simplesmente pela adição de CO_2, que pode ter sua origem magmática através de fontes hidrotermais, que por sua vez, relacionam-se a anomalias termais em profundidade. Esse mecanismo pode acontecer tanto com a água do lago em contato com a atmosfera, em salmouras intersticiais que foram removidas da evaporação em superfície, como com à presença de argilo-minerais e/ou tapetes microbiais ou em salmouras situadas no hipolíminio de lagos estratificados associados a matéria orgânica. Em ambientes evaporíticos, obviamente, o mecanismo mais importante para a deposição de espessas camadas de sal é a evaporação em equilíbrio com a atmosfera. Esse equilíbrio entre a salmoura e a atmosfera não precisa ser mantido perfeita e continuamente, contanto que as trocas de gases sejam suficientemente rápidas e volumosas para suprimir as perdas de CO_2 devido à

precipitação, uma vez que a evaporação é um processo lento, havendo espaço amplo para as trocas de CO_2, principalmente em lagos rasos e agitados (BRADLEY; EUGSTER, 1969).

Em termos geoquímicos, a adição de NaCl estende o campo de estabilidade da trona mais solução em direção a raios maiores de bicarbonatos. A altas concentrações de NaCl, a trona se torna estável em soluções tendo quociente de bicarbonatos em torno de 0,46 (sem NaCl em torno de 0,15). Este quociente é alto o bastante para tornar a trona congruentemente solúvel. Com relação à adição de CO_2, estudos demonstraram que parece improvável que a saturação por halita seja atingida a influxos constantes, a não ser que a solução original esteja próxima do ponto de saturação da halita (BRADLEY; EUGSTER, 1969)

Em experimento realizado com 100g de uma salmoura hipotética hiperconcentrada do Lago Gosiute, Bradley e Eugster (1969) provaram que é possível precipitar praticamente 80% de trona sem que a saturação por halita seja atingida, o que corrobora as camadas monominerálicas de trona na Formação Green River em Wyoming. Ocorrência de água meteórica diluída diminui ainda mais a possibilidade de precipitação de halita.

A maioria das camadas de trona, que ocorrem com cristais variando de tamanho ao longo da sequência, é amarronzada devido ao conteúdo de matéria orgânica e outras impurezas nos cristais, havendo também camadas puras com textura fibrosa, normais aos planos de acamamento. O fato de as camadas de trona granulares de coloração amarronzada conterem não só matéria orgânica, mas dolomita microgranular, pirita e finas partículas sílticas levou à hipótese de serem depósitos dispostos em camadas no substrato, durante estágios muito baixos do nível de água no lago (BRADLEY; EUGSTER, 1969).

Nos paleolagos salino-alcalinos da Formação Wilkins Peak no Great Salt Lake, onde se depositaram as tronas, é muito comum encontrar associadas ao carbonato rochas ricas tanto em argilas magnesianas quanto em matéria orgânica. Uma das principais fácies é a marga dolomitica (*dolomitic marlstone*), que contém alternância de lâminas ricas em quartzo, feldspato, fragmentos vulcânicos e dolomita. Nela, a estevensita é considerada um mineral autigênico e a dolomita microcristalina como depositada diretamente de uma salmoura quente ou formada por processo diagenético logo após a compactação. Uma outra fácies, *mudstone* tufáceo, apresenta altos teores de argila associada com matéria orgânica. Nesta, a grande quantidade de

estevensita e minerais salinos sugere que a lama original era saturada com salmoura, provavelmente por um longo tempo durante a diagênese.

A maioria dos minerais autigênicos neste contexto se formam, de acordo com Bradley e Eugster (1969), em salmoura entrapeada após rápido soterramento, tendo sido atingido o máximo estado de compactação pelo sedimento, com as razões para essa conclusão serem devidas às relações do cristal com a laminação presente no sedimento: os folhelhos orgânicos laminados se amoldam aos cristais intrassedimento de forma a terem sido esticados enquanto o sedimento estava plástico. No entanto, em margas não laminadas ou maciças, que são constituídos em sua maioria por dolomita microgranular e matéria orgânica, é mais difícil distinguir se os cristais autigênicos substituem a lama carbonática ou deslocam o sedimento.

Em termos de paleoambiente, foi interpretado como um lago fechado, com sua área de superfície e profundidade, como a maioria desses lagos, tendo flutuado consideravelmente ao longo do tempo. Aproximadamente todas as camadas de trona-halita ocorrem com sedimentos entre eles, consistindo de margas dolomíticas e matéria orgânica. Estágios prolongados de nível alto do lago não só produziram as séries de margas dolomíticas e camadas de *mudstone* e matéria orgânica que fazem intercalações nos sais, mas também camadas que se estendem lateralmente por quilômetros, em muito maior extensão que o membro Wilkins Peak. Esses períodos de nível alto do lago são tidos como períodos mais úmidos quando comparados aos períodos áridos de deposição das camadas de trona-halita. Assumindo que o lago atingiu níveis de completo ressecamento, o potássio na salmoura do Lago Gosiute, como em todos os lagos fechados, pode ter sido removido pela complexa interação com materiais silicáticos, por adsorção ou combinação química. Já o magnésio é interpretado como absorvido em minerais como a dolomita e a estevensita (BRADLEY; EUGSTER, 1969).

No Membro Wilkins Peak, estima-se que somente parte das camadas de trona-halita geraram-se a partir da redução do volume do Lago Gosiute. Grande parte dos íons provavelmente derivaram-se por evaporação por longos intervalos de tempo de águas meteóricas continentais, lixiviamento de cinzas vulcânicas e contribuição de fontes termais.

Estimativas da percentagem de sódio proveniente de fontes termais é praticamente impossível, mas infere-se que tenha sido importante na época de deposição devido ao vulcanismo associado, podendo até ser dominante em certas

regiões do lago. No Lago Magadi, segundo Baker (1958), foi considerada a fonte principal de sódio.

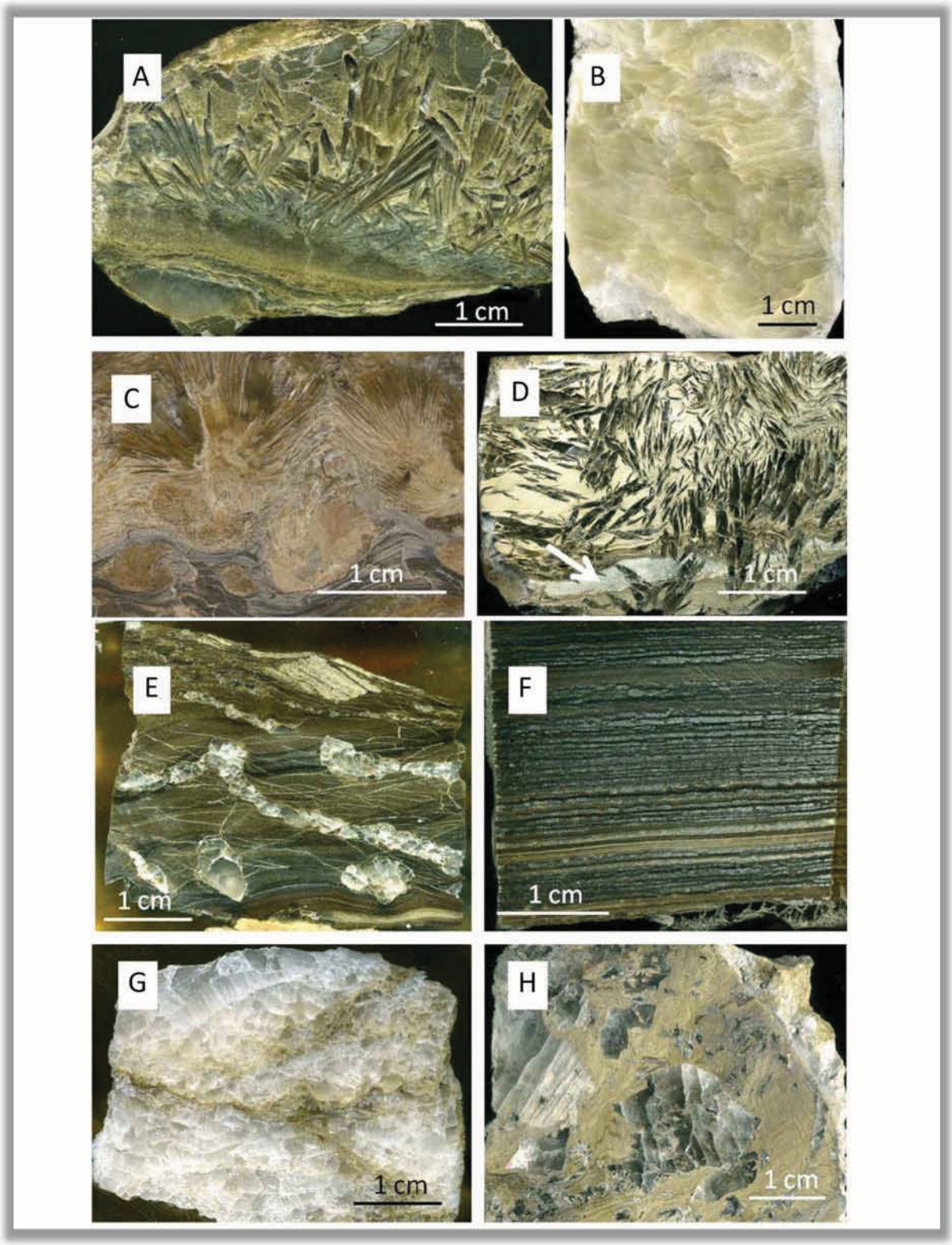
Os sedimentos das fácies salinas do membro Wilkins Peak ocorrem com numerosas camadas de cinza vulcânica, e grande parte das rochas contém pequenas a grandes admisturas de partículas clásticas de origem vulcânica, de forma que uma das formas da fonte de sódio teria sido lixiviamento de cinzas vulcânicas que caíram diretamente no lago (BRADLEY; EUGSTER, 1969).

Durante a deposição das camadas de trona-halita, o enriquecimento da água do lago em potássio, magnésio e sulfato é um processo natural do progresso da evaporação**.** Altas quantidades de potássio e magnésio, entretanto, e parte do enxofre, foram retiradas pela oclusão da salmoura nos sedimentos e retenção seletiva dos cátions no sedimento durante a diagênese. Dolomita autigênica, possivelmente primária, ocorre em todas as rochas do membro Wilkins Peak. A deposição de grandes quantidades de dolomita significa, sobrepondo diversos questionamentos, que o magnésio foi continuamente abstraído do lago, ajudando, obviamente, ao não enriquecimento da água do lago em magnésio. Outros minerais contendo magnésio, como a estevensita, também contribuíram para este não enriquecimento. Da mesma maneira, a ocorrência de quantidade moderada a grande de feldspato autigênico trabalhou contra a progressiva acumulação de K na salmoura do lago (BRADLEY; EUGSTER, 1969).

No deposito de Beypazari, na Turquia, as fácies principais identificadas na porção central evaporítica da bacia são *mudstones* dolomíticos ricos em argila magnesiana, folhelhos orgânicos ricos em pirrsonita, trona maciça, trona do tipo *grass* e *mudstone* com trona intersticial (Figura 81). Os *mudstones* dolomíticos ricos em argila magnesiana são tidos como de lago profundo, formados no centro de um lago tipicamente alcalino, sendo, por vezes intercalados a tufos vulcânicos. Os folhelhos ricos em matéria orgânica (querogênio) com pirsonita são tidos como de lago moderadamente profundo, meromítico, em condições anóxicas, entre a deposição dos *mudstones* estéreis em condições mais profundas e a deposição de camadas de trona em lagos efêmeros periodicamente ressecados (Figura 81F). A trona, nessa rocha, é rara e somente ocorre como substituição secundária de Na-Ca carbonatos (gaylussita e pirssonita). A trona maciça é considerada uma rocha evaporitica típica, sem associação com lama, depositada em equilíbrio com a atmosfera, subaquosamente, em lago alcalino raso (Figura 81B). A do tipo *grass* deposita-se em lago alcalino

efêmero, como um precipitado de substrato de lago, crescendo verticalmente orientada e como espessos *rafts* flutuando na superfície da salmoura, e encontra-se geralmente recoberta por lama (Figura 81A). Por fim, os *mudstones* com trona intersticial, com texturas prismático-radiais e desorientadas, são interpretados como formados durante estágio de ressecamento severo do lago ou em condições de *playa lake* concomitante com a precipitação do tipo *grass* no substrato do lago (Figura 81C; 81D; Figura 82; Figura 83) (GARCÍA-VEIGAS et al., 2013).

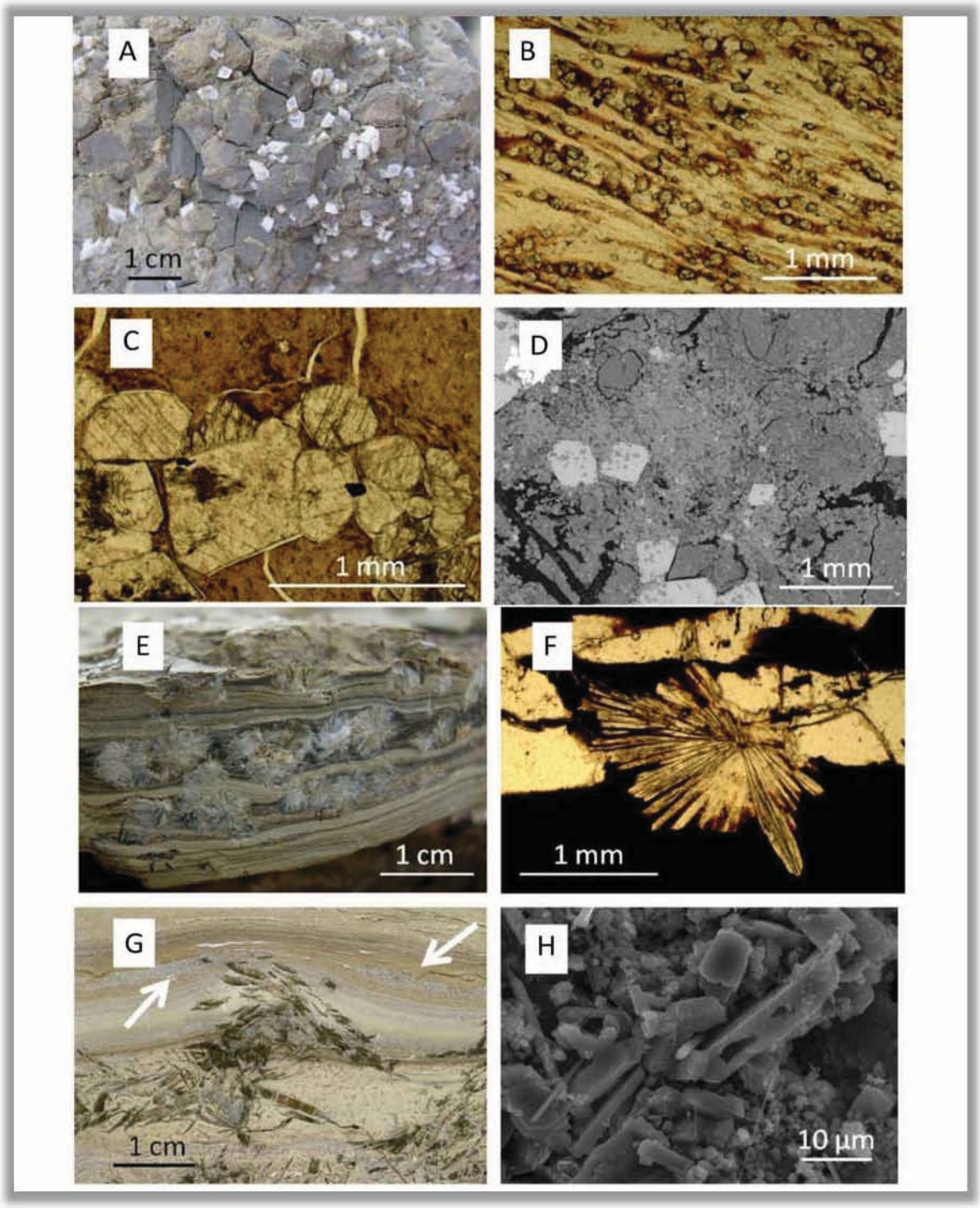
FIGURA 81 - LITOFÁCIES DE TRONA PRESENTES NO DEPÓSITO DE BEYPAZARI (TURQUIA)



FONTE: GARCÍA-VEIGAS et al. (2013).

LEGENDA: Litofácies de trona presentes no depósito de Beypazari: A) Trona do tipo *grass*, B) trona maciça, C) trona intersticial com textura radial prismática e D) trona intersticial com textura não orientada, em que a seta branca indica camada de feldspato autigênico. Litofácies de pirsonita e nacolita no depósito de Beypazari: (E) Folhelho oleaginoso com nódulos de pirsonita, (F) folhelho oleaginoso laminado com pirsonita, (G) nacolita maciça e (H) nacolita macroscópica.

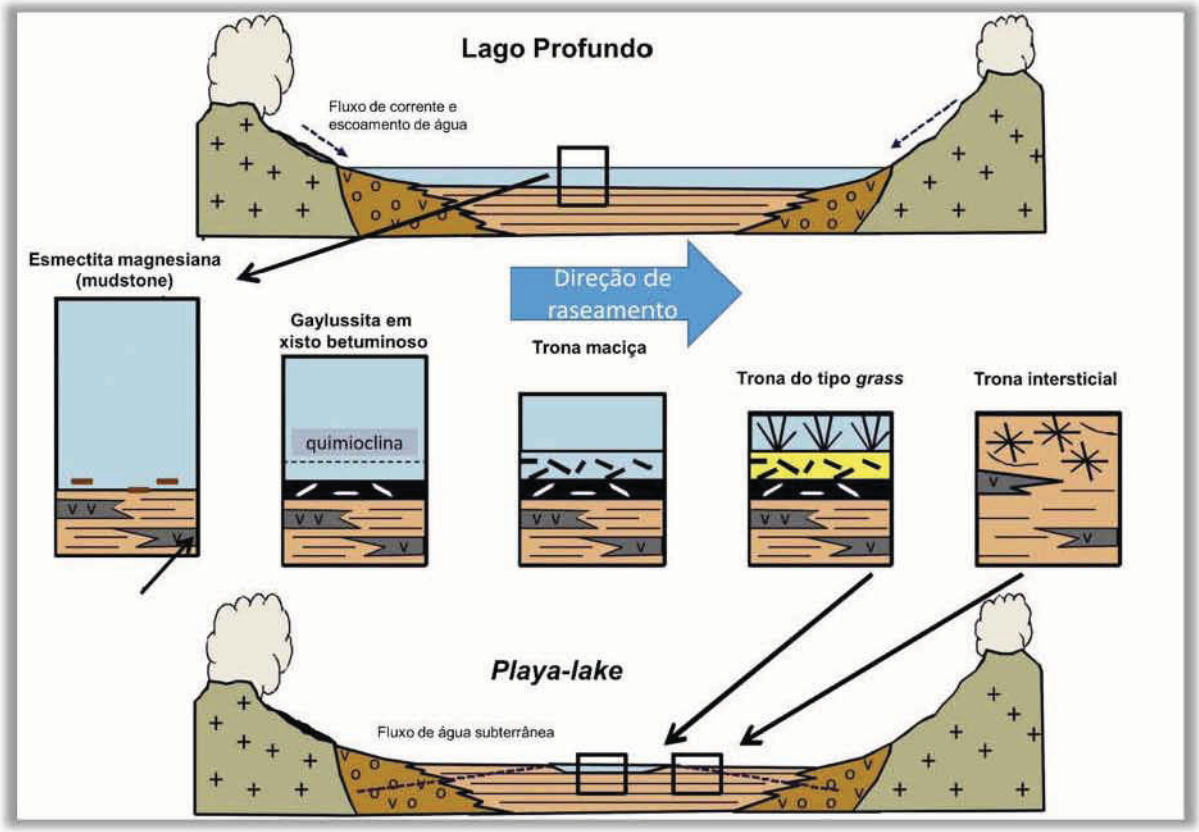
FIGURA 82 - OCORRÊNCIAS DE DOLOMITA E CALCITA NOS *MUDSTONES* DOLOMÍTICOS INTERCALADO À TRONA



FONTE: GARCÍA-VEIGAS et al. (2013).

LEGENDA: Ocorrências de dolomita e calcita nos *mudstones* dolomíticos intercalado à trona: (A) cristais dolomiticos euédricos macroscópicos dispersos em *mudstone*; (B) cristais dolomíticos submilimétricos nos limites de grãos entre cristais aciculares de trona; (C) cristais calcíticos macroscópicos em *mudstone*; (D) cristais dolomiticos micríticos (cinza escuro) crescendo em matriz de *mudstone* (cinza claro) e substituindo cristais de calcita macroscópica (branco). Ocorrências de searlesita e feldspato autigênico: (E) Esferulitos de searlesita em *mudstone*; (F) Esferulitos de searlesita substituindo finas camadas de pirsonita; (G) Cristais não orientados de trona deslocando camada de feldspato autigênico; (H) Imagens de MEV de cristais de feldspato autigênico.

FIGURA 83 – MODELO DEPOSICIONAL DA TRONA NO DEPÓSITO DE BEYPAZARI (TURQUIA)



FONTE: GARCÍA-VEIGAS et al. (2013).

LEGENDA: Desenho esquemático mostrando a sucessão mineralógica na porção central da Bacia de Beypazari onde camadas de carbonato de sódio se formaram após rebaixamento episódico do nível de água no lago.

No Lago Magadi, sua evolução química, assim como nos outros depósitos descritos, é proveniente do lixiviamento de rochas ígneas e metamórficas do seu entorno, com dominância do rápido intemperismo das rochas vulcânicas, além do vulcanismo natrocarbonatítico, fundamental no enriquecimento das águas em sódio. As águas meteóricas provenientes desse lixiviamento, ao entrar na bacia, desaparecem em direção ao subterrâneo antes de atingir o corpo lacustre devido à extrema aridez, e servem como recarga de um reservatório subterrâneo permanente, que além de alimentarem o corpo lacustre, chegam à superfície em forma de fontes termais de baixa ou alta temperatura. Durante o fluxo subterrâneo, grande parte do cálcio, magnésio, potássio é precipitada, produzindo uma salmoura alcalina rica em sódio, sílica e ânions carbonato e cloreto. O aporte de ânions cloreto é geralmente baixo (4-8 ppm), comportando-se de forma conservativa durante a evaporação, incluindo as salmouras saturadas do lago, que normalmente não atingem a saturação de halita. O sulfato, além de ter baixo aporte no lago (2-6 ppm), depleta-se com

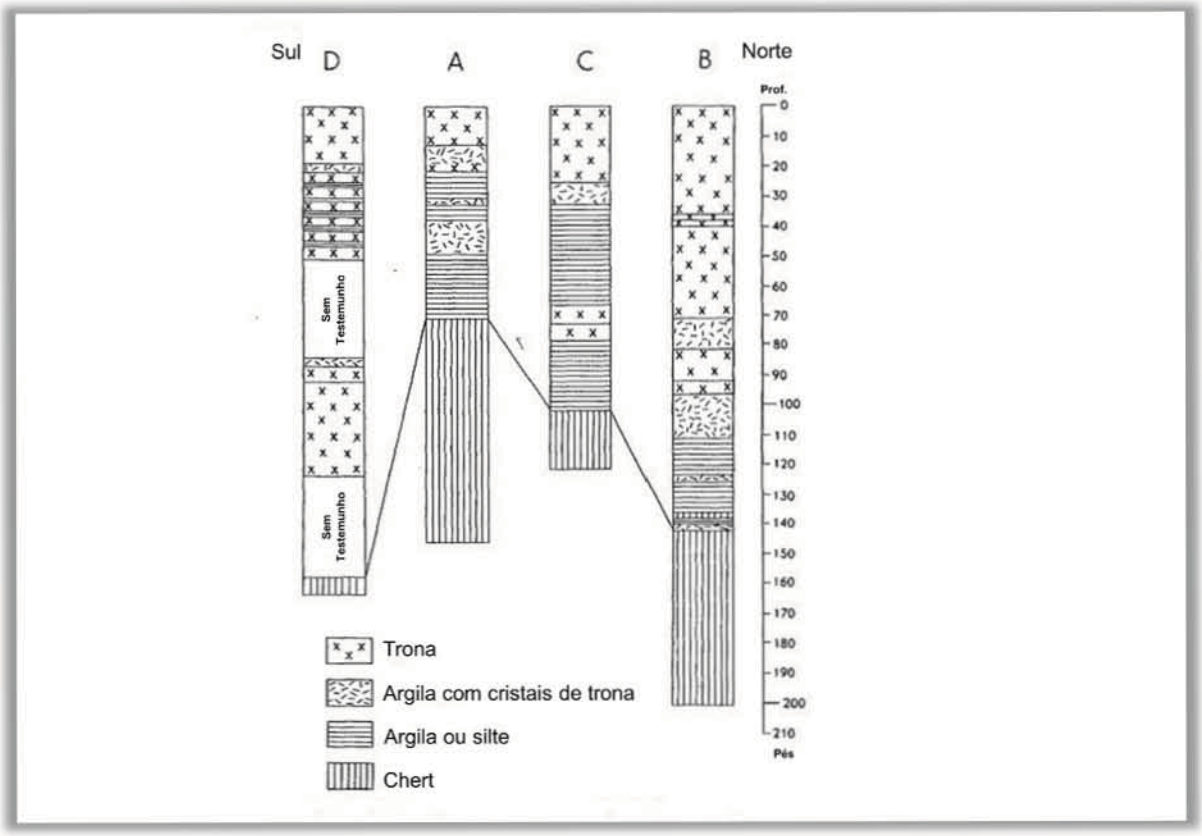
facilidade devido à sulfato-redução pelas bactérias sulfato redutoras presentes. PO_4 e B são muito importantes na evolução dessas salmouras, uma vez que atuam como agentes tamponantes (*buffers*) e ajudam a manter alto pH do sistema em um contínuo suprimento de CO_2 magmático a pressões supostamente constantes (JONES; EUGSTER; RETTIG, 1977).

Nessas salmouras, a precipitação de trona, $NaHCO_3.Na_2CO_3.2H_20$, remove ânions carbonato e bicarbonato em uma base equimolar (mecanismo que enriquece o lago em ânions carbonato e, consequentemente, aumenta seu pH). Por consequência, grande parte das salmouras residuais fica tão depletada em ânions bicarbonato que o prosseguimento da precipitação de trona só pode acontecer com a adição de CO_2. Para essas salmouras, essas fontes adicionais de CO_2 podem ser de origem biogênica (decaimento da matéria orgânica) e/ou magmática. As salmouras residuais também se enriquecem em ânions Cl e depletam em Na com a contínua precipitação de trona (JONES; EUGSTER; RETTIG, 1977).

As salmouras alcalinas reagem com materiais vulcânicos e vulcanoclásticos em suas redondezas, produzindo uma suíte de minerais autigênicos típicas de ambientes de alto pH; além disso, dependendo das concentrações de sílica diluída e íons magnésio, as salmouras podem precipitar silicatos magnesianos direto da solução. Mg-Si géis podem se formar pelo lixiviamento de basalto e vidro vulcânicos, sendo um dos subprodutos da hidrólise de silicatos (JONES; EUGSTER; RETTIG, 1977).

Segundo Baker (1958), durante a deposição da parte inferior da série evaporítica, o lago consistia de *mudflats* com rasas depressões contendo fluido alcalino concentrado associado a cloreto de sódio, que raramente se cristalizava nas superfícies dos cristais de trona. A trona se cristalizava nessas depressões a partir de crescimento de cristais na interface salmoura-ar, formando *rafts* e partículas que afundam em direção ao substrato e interface sedimento-salmoura, gerando cristais verticalmente orientados a partir do substrato, assim como a poucos metros abaixo da superfície, o que, por sua vez, forma cristais deslocantes com relação ao sedimento saturado em fluido alcalino. A porção superior da série ocorre com cristais de trona mais puros, pouco associados a sedimentos intersticiais. O mesmo autor citado acima infere que o contínuo suprimento de sais para a solução na bacia, de forma regular, tenha sua origem em atividades de fontes hidrotermais alcalinas ricas em sódio ou águas subterrâneas alcalinas (Figura 84).

FIGURA 84 - SEQUÊNCIA LITOLÓGICA EM FUROS DE SONDAGEM NAS CROSTAS DE TRONA DO LAGO MAGADI



FONTE: BAKER (1958).

No Lago Natron, nas adjacências do Lago Magadi, com características alcalinas semelhantes, da mesma forma, a superfície do lago é coberta por camadas de trona, termonatrita e halita, com camadas similares abaixo da superfície interacamadadas com argilas orgânicas de coloração escura em profundidades de até 6m. Nessa localidade, as argilas são interpretadas como consequência do influxo de cinzas vulcânicas ao corpo aquoso, o qual combinado com material orgânico de detritos e florescimentos algais, formam os sedimentos ricos em matéria orgânica no substrato do lago (GUEST; STEVENS, 1951).

Estes depósitos de trona citados apresentam certas similaridades com as rochas evaporíticas cálcio-carbonáticas descritas no que tange às fácies, uma vez que apresenta modelo de sedimentação cíclico em regime de *playa lake*. Ocorrem com ciclotemas caracterizados pela alternância entre crescimento de cristais a partir do substrato do lago; crescimento de cristais intersticiais por rebaixamento do lençol freático salino; e fácies laminíticas associadas com período de inundação do lago. Além disso, tem-se a associação com matéria orgânica e argila, o primeiro devido à

extensa comunidade de cianobactérias presente e o segundo devido à alta reatividade dos solutos no lago; a presença abundante de sílica, um subproduto da lixiviação de rochas vulcânicas, que ocorre em grandes concentrações no corpo lacustre; e a ocorrência de dawsonita em grandes quantidades, que é interpretada como mineral traço de lagos alcalinos.

A presença de dawsonita no testemunho estudado, mineral considerado raro no registro geológico, merece algumas considerações: a rara formação da dawsonita tem sido relacionada na literatura à atividade hidrotermal conectada com episódios vulcânicos, com diversos tipos de mineralização associada (mercúrio, antimônio, arsênico, veios de barita etc.) e lagos alcalinos em climas áridos. Palache, Berman e Frodel (1951) associaram a sua ocorrência a ambientes hidrotermais de baixa temperatura, formada principalmente pela decomposição de aluminossilicatos. Diferentes origens são interpretadas para as ocorrências na Formação Green River e no rifte africano. Hay (1963) descreve sua gênese em Olduvai Gorge, no rifte africano, pela reação de vidro vulcânico e nefelina com soluções ricas em carbonato de sódio e bicarbonato, concentrada pela evaporação no solo e em camadas superficiais das rochas, e sugere uma possível reação química:

$3H_20 + CO_2 + 3NaAlSiO_4$ (nefelina) = $NaAl(OH)_2CO_3$ (dawsonita) + $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ (natrolita)

Na Formação Green River, Smith e Milton (1966) sugerem a seguinte reação para a formação da dawsonita:

$2H_20 + CO_2 + 2NaAlSiO_4$ (nefelina) = $NaAl(OH)_2CO_3$ (dawsonita) + $NaAlSi_2O_6.H_2O$ (analcima)

Nessas duas reações, onde a nefelina é a fonte do sódio, a zeólita resultante (natrolita ou analcima) aparenta ser determinada pela relativa concentração de CO_2. Smith e Milton (1966) também sugerem que a concentração de sílica pode influenciar no tipo de zeólita formado.

Outra forma de ocorrência em Olduvai Gorge é a transformação de argilo-minerais em dawsonita e analcima pela reação:

$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (haloisita) + Na_2CO_3 = $NaAl(OH)_2CO_3$ (dawsonita) + $NaAlSi_2O_6.H_20$ (analcima)

A ocorrência na Formação Green River depende de diversas variáveis físicas e químicas, e aquelas observadas indicam deposição em sedimento previamente formado. Sua localização na porção central da bacia provavelmente significa sua

formação sob condições de alta concentração da solução carbonática, ocorrendo durante um período de intensa evaporação (SMITH; MILTON, 1966). A combinação química não usual de carbonato e alumínio foi alvo de pesquisas em laboratório com intuito de descobrimento de sua origem. Estudos de Bader e Esch (1944) mostraram que sua cristalização ocorre, em pressões e temperaturas moderadas, em soluções de hidróxido de sódio e aluminato de sódio injetadas por CO_2 em excesso. Esta última foi tida como condição essencial para sua precipitação, na proporção de 15 Na_2CO_3 para 1 Al_2O_3 e pH básico. EsSas evidências sugerem que a interpretação de sua origem pode ser a mesma interpretada para a do Membro Wilkins Peak da Formação Green River, corroborando a hipótese que o paleolago Barra Velha apresenta evidência de composição química alcalina típica, ou seja, o lago também era rico em sódio.

Recentemente, a dawsonita tem sido identificada como um possível subproduto carbonático derivado da injeção de CO_2 em diversos tipos de reservatórios areníticos em políticas de CCS (CO_2 *capture and storage*), e é, assim, considerada como uma das opções da redução de CO_2 antropogênico na atmosfera (METZ, 2005). Nesse caso, através de análises termodinâmicas, simulações geoquímicas e numéricas indicam que o CO_2 injetado no reservatório a altas pressões pode dissolver minerais instáveis (minerais feldspáticos e carbonáticos) e formar posteriormente minerais como calcita, dolomita, magnesita, siderita, anquerita e dawsonita (HELLEVANG et al., 2005). No caso específico da dawsonita, sua precipitação é associada nessa simulação a altas pressões de CO_2 ou, quando abundantes, ânions carbonato e bicarbonato combinam-se com dissolução de aluminossilicatos. Análises termodinâmicas indicam que a precipitação de dawsonita sugere pressões iguais ou maiores que 0,01 bar (RYZHENKO et al., 2006). A existência da dawsonita como um possível mineral traçador de CO_2 (LIU et al., 2011) pode ser um dos indicadores da injeção de CO_2 em grande escala por fontes magmáticas durante a deposição da Formação Barra Velha.

Em termos hidrológicos, os autores salientaram a importância de fontes termais alcalinas para a recarga do lago e das águas subterrâneas no controle da variação faciológica, típica de sistemas fechados, e que nesta dissertação é considerada como o principal fator a controlar a alternância entre *shrubs*, esferulititos e laminitos, através da variação acima ou abaixo da superfície do nível de base. Rosen (1994) definiu que evaporitos de *playa lake* para atingirem grandes espessuras

necessitam de grande recarga de água subterrânea. Devido ao clima árido, elas se posicionam muito próximas à superfície, e pela hidrologia de refluxo, essas salmouras se movem lateralmente e conectadas ao corpo aquoso quando existente; dessa forma, é criada uma pluma de salmoura em subsuperfície que, dependendo das condições de porosidade e permeabilidade do substrato, precipita crostas evaporíticas na forma de cristais deslocantes intrassedimento, fases autigênicas e cimentos secundários. As constantes flutuações do lençol freático associadas a uma tectônica favorável são capazes de precipitar grandes espessuras de evaporitos continentais, como exemplificado pelos 300m de halita no Vale da Morte.

Para a compreensão da importância da atuação desse lençol freático na construção de sedimentos em bacias evaporíticas continentais, é necessário o entendimento da hidrologia dessas bacias, como mencionado no tópico '*Importância da água subterrânea em playas lake'* nos capítulos introdutórios dessa dissertação. Fan, Duffy e Oliver (1997) propuseram dois tipos distintos de fluxo subterrâneo em climas áridos. No primeiro, esse fluxo é caracterizado somente por convecção forçada (por gravidade em direção aos baixos topográficos), como caracterizado pelas bacias lacustres úmidas atuais. No segundo, soma-se ao fluxo de convecção forçada, o fluxo de convecção livre, caracterizado como fluxo para a subsuperfície da salmoura densa presente no corpo lacustre. Especificando este ciclo hidrológico, a precipitação que entra na bacia imerge no sistema subterrâneo através do fraturamento das rochas, talus de declive e leques aluviais. Em contextos rifte, as calhas tectônicas não oferecem uma forma de escape para essa água subterrânea, que retorna à superfície na forma de fontes e como descarga nos baixos topográficos ocupados pelas *'playas'*, influenciadas por processos evaporativos (convecção forçada). O segundo tipo de circulação é considerado por esses autores como exclusivo de bacias fechadas e, de acordo com o até aqui proposto, fundamental para o entendimento de sua ação no controle deposicional das fácies evaporíticas. A evaporação concentra fortemente a água dos lagos; este corpo aquoso com o passar do tempo se torna extremamente denso, tendendo a fluir para o subterrâneo por densidade, deslocando águas mais diluídas existentes previamente. Essa mistura saliniza o lençol freático, e a continuidade desse processo, por exemplo com o contínuo suprimento de descarga subterrânea no lago, faz com que essa 'pluma de salmoura' atinja o substrato de preenchimento da bacia e se mova lateralmente, se misturando com as águas mais diluídas provenientes do fluxo forçado por gravidade; posteriormente, adquire

movimento ascendente, atingindo novamente a superfície. Esse fluxo é chamado de convecção livre e a atuação dos dois complementa o ciclo hidrológico, que é capaz de criar, caso a bacia deposicional seja um receptor terminal, um poderoso sistema de água subterrânea regional em escalas baciais, explicando, por exemplo, a uniformidade minerálica de muitas crostas e sua considerável espessura.

Quanto ao aspecto geoquímico, pode-se depreender que para a precipitação de sistemas carbonáticos evaporíticos, tanto a evaporação quanto a degaseificação são atuantes e que ao depletar os ânions bicarbonato, necessita-se de um contínuo suprimento de CO_2, de origem magmática ou biológica, caso contrário o sistema perde gradativamente sua alcalinidade e sua condição ótima de precipitação.

Especificamente, um reservatório com abundante disponibilidade de íons cálcio e magnésio pode potencialmente combinar com ânions carbonato para a formação de minerais carbonáticos, irrespectivamente se existem fases reativas ou não no sistema. Os principais parâmetros envolvidos na extensão desse tipo de mineralização são pH, pCO_2, química da salmoura e temperatura. Em sistemas naturais, o pH é fortemente afetado pela pressão de CO_2, e a combinação de alto pH e alcalinidade favorecem a precipitação carbonática. CO_2 dissolvido na água causa condições ácidas, a menos que as condições iniciais tenham sido básicas. Um fluido inicial com pH maior que 9 é necessário para que haja precipitação de carbonato com introdução de CO_2 no sistema. Mesmo que as condições iniciais tenham sido básicas, a interação do ácido carbônico com espécies solidas e dissolvidas no sistema pode reduzir o pH se as altas pressões parciais de CO_2 são mantidas, a não ser que a solução seja tamponada. Salmouras tamponadas com boratos são melhores em sustentar condições básicas para ótima precipitação de carbonatos do que fosfatos.

A mistura de soluções com diferentes composições químicas pode produzir condições subsaturadas ou supersaturadas para um mineral particular dependendo da composição original e das temperaturas das soluções, mesmo que já saturadas no mineral em questão. O sistema pode evoluir com o tempo e o grau de mistura, de forma que a subsaturação prevalece nas porções mais salinas e ácidas e a supersaturação nas porções mais básicas e alcalinas do sistema. Em um sistema $CaCO_3$-NaCl-H_20, a solubilidade da calcita aumenta com a concentração de NaCl próxima de 2 molar, mas decresce com o aumento da concentração da mesma, que é provável devido ao fato de o aumento de solubilidade da complexação de cloreto ser dominante a menores concentrações de cloreto de sódio e a reduzida solubilidade

do CO_2 ter um grande efeito sobre a solubilidade da calcita a soluções com maiores molaridades. A temperatura da solução afeta fortemente tanto a solubilidade dos íons quanto a taxa de precipitação. A solubilidade da calcita é inversamente proporcional à temperatura e diretamente proporcional à pressão. CO_2 dissolvido aumenta substancialmente a solubilidade da calcita, sendo um fator essencial no controle do equilíbrio calcita-fase líquida (DUAN; LI, 2008).

Earman, Phillips e McPherson (2005), ao estudarem as águas subterrâneas da Bacia de São Bernardino e bacias do entorno nos EUA (bacias hidrologicamente fechadas), através de simulações computacionais de evolução geoquímica de acordo com modelo de Hardie e Eugster (1970), constataram que apesar da primeira resultar em precipitação de trona após concentração evaporativa, a maioria delas não resultaria nestes depósitos, apesar do seu entorno vulcânico parecido. Os autores notaram que este fato também ocorre em outras localidades ao redor do mundo, dado que o número de bacias dominados por rochas vulcânicas deveria resultar em muito mais depósitos de trona do que os atualmente conhecidos de acordo com a teoria para sua formação (lixiviamento de silicatos de rochas vulcânicas/graníticas em bacias fechadas). Esse fato os fizeram sugerir que a precipitação de grandes depósitos de trona somente se torna possível através de grandes injeções de CO_2 no ambiente deposicional. Além de constatarem essa diferença na bacia de São Bernardino com relação às bacias de seu entorno, os autores citaram que todos os depósitos mais conhecidos de trona ao redor do mundo podem ter tido a possibilidade de grande injeção de CO_2 alterando a química do lago e por consequência tendo forte influência na contínua precipitação de evaporitos carbonáticos, seja por decomposição da matéria orgânica na Formação Green River, por exemplo (trona ocorre associada com grandes volumes de *oil shale*), seja por CO_2 magmático provenientes de anomalias termais em contexto de rifteamento, no caso do Lago Magadi.

Santos Neto, Cerqueira e Prinzhofer (2012) coletaram amostras de gás representativas de acumulações petrolíferas da Bacia de Santos com o objetivo de identificar a origem do CO_2 produzido. Os resultados provaram que o CO_2 coletado era originado no manto (valores de 13C-CO_2 entre -7% e -5%, e valores relativamente altos de $^3He/^4He$ representado por R/Ra próximo a 5.60), com abundância no reservatório em torno de 80%. Sua comparação com os cálculos realizados do sinal isotópico do gás carbônico em equilíbrio com os cristais de calcita (-7%) sugere que essa entrada de CO_2 magmático pode ter tido forte influência na precipitação das

crostas evaporíticas calcíticas, de modo parecido com a interpretação de Earman, Phillips e McPherson (2005) para as crostas evaporítcas de trona. Além disso, o gráfico de concentração de CO_2 X a razão de CO_2/He sugeriu a possibilidade um sumidouro de CO_2 na bacia, sendo uma das possibilidades para a sua explicação que este fato esteja relacionado à sua 'perda' para os precipitados minerais.

Em termos tectônicos, geralmente se situam em bacias lacustres do tipo *underfilled*, que ocorrem quando a taxa de acomodação consistentemente surpassa água e sedimentos disponíveis para seu preenchimento, resultando em uma bacia hidrologicamente fechada, com depósitos de lagos efêmeros ou piscinas de salmoura e *playas* intercaladas com depósitos de lagos relativamente perenes. Essas bacias acumulam fácies lacustres evaporíticas que são distintas de siliciclásticos marinho rasos ou ambientes carbonáticos. A natureza e distribuição dos ambientes deposicionais neste contexto podem mudar drasticamente de pequenas poças evaporíticas em *playa mud/salt flats,* em níveis de lago baixo, para lagos ''perenes'', com rios planos intermitentes em níveis de lago alto. Observações indicam que os limites de sequências são subordinados em lagos do tipo *underfilled*, enquanto que superfícies de inundação são marcadas por distintos contrastes litológicos. Superfícies de inundação são comumente coincidentes com limites de sequência através de vastas porções da área da bacia. Geometrias deposicionais são geralmente paralelas ou subparalelas e dominadas por padrão agradacional (BOHACS et al., 2000).

O desenvolvimento das parassequências e o estaqueamento no centro do lago é interpretado por Bohacs et al. (2000) como reflexo da agradação vertical de ciclos de ressecamento, com mínimo aporte de clásticos. O suprimento sedimentar aparentemente ocorre interligado com a variação no nível do lago. O nível do lago cai por evaporação e percolação, de modo que os limites de sequência são marcados por exposição subaérea e mínima erosão. A alta produtividade primária desses lagos, o baixo influxo fluvial e a baixa quantidade de vegetação terrestre na bacia de drenagem resultam na produção de matéria orgânica algálica do tipo I, mas sua preservação é relativamente baixa devido ao frequente ressecamento.

Esse tipo de lago pode ter alta produtividade primária. Lagos salinos rasos recentes podem ter sedimentos superficiais com carbono total dissolvido em torno de 6% (BOON et al., 1983). A diluição do lago por influxo de clásticos tende a ser mínima uma vez que a maioria dos clásticos finos são trapeados nas planícies inferiores

adjacentes ao corpo aquoso e próximas à linha de costa em nível de lago alto. O pico de enriquecimento orgânico ocorre justamente acima da superfície transgressiva inicial (BOHACS, 1998). A preservação no registro geológico pode ser problemática por causa do frequente e prolongado processo de ressecamento e exposição, o qual degrada a matéria orgânica. Nos lagos solares recentes do Sinai, a matéria orgânica é degradada em profundidade de até 66cm (carbono orgânico passa de 9% na superfície para 3% em profundidade) (BOON et al., 1983). Por exemplo, a baixa preservação de matéria orgânica prevalece em folhelhos de lagos cambrianos (onde corresponde a menos que 1,1%) e na bacia de Jhiangan, na China (onde é menos que 1%) (CARROLL, 1998). No entanto, outras bacias com lagos do tipo *underfilled* preservam alto conteúdo de rochas ricas em matéria orgânica, como as do membro Wilkins Peak, no Great Salt Lake (TOC <19%) (BOHACS, 1998) e na Formação Jingjingzigou, Bacia de Junggar, China (TOC < 6,6%) (CARROLL, 1998).

Ambientes estressantes (alta alcalinidade/salinidade) são caracterizados, em termos de tipo de matéria orgânica, por conterem tricíclicos, betacaroteno e gamacerano, todos de fontes procarióticas. Gamacerano e betacaroteno são especificamente associados a ambientes não marinhos de alta salinidade (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

Embora a analogia com depósitos de carbonato de sódio (trona) ajude a compreender o funcionamento de um sistema deposicional evaporítico em regime fechado, existem registros, embora raros, de carbonatos que mimetizaram a sedimentação evaporítica típica. Precipitados abióticos de substrato oceânico foram características proeminentes dos carbonatos do final do Arqueano até início do Proterozoico em sistemas marinhos, em uma gama variada de ambientes deposicionais.

A extensiva e rápida precipitação abiótica de calcita e aragonita nesses sistemas tem sido interpretada como reflexo da alta saturação em cálcio dos oceanos com alta concentração de ânions bicarbonato (reflexo do elevado CO_2 atmosférico) e baixos teores de sulfato, sob condições evaporativas. Essas condições, combinadas com altos teores de Fe e Mn inibiram a precipitação de carbonatos diretamente na água do mar, forçando o crescimento de cristais sob sedimentos preexistentes e no substrato dos oceanos (GROTZINGER; READ, 1983; GROTZINGER; JAMES, 1999). Esse estado se encerrou assim que a superfície dos oceanos se tornou mais oxigenadas após 2,4 Ga.

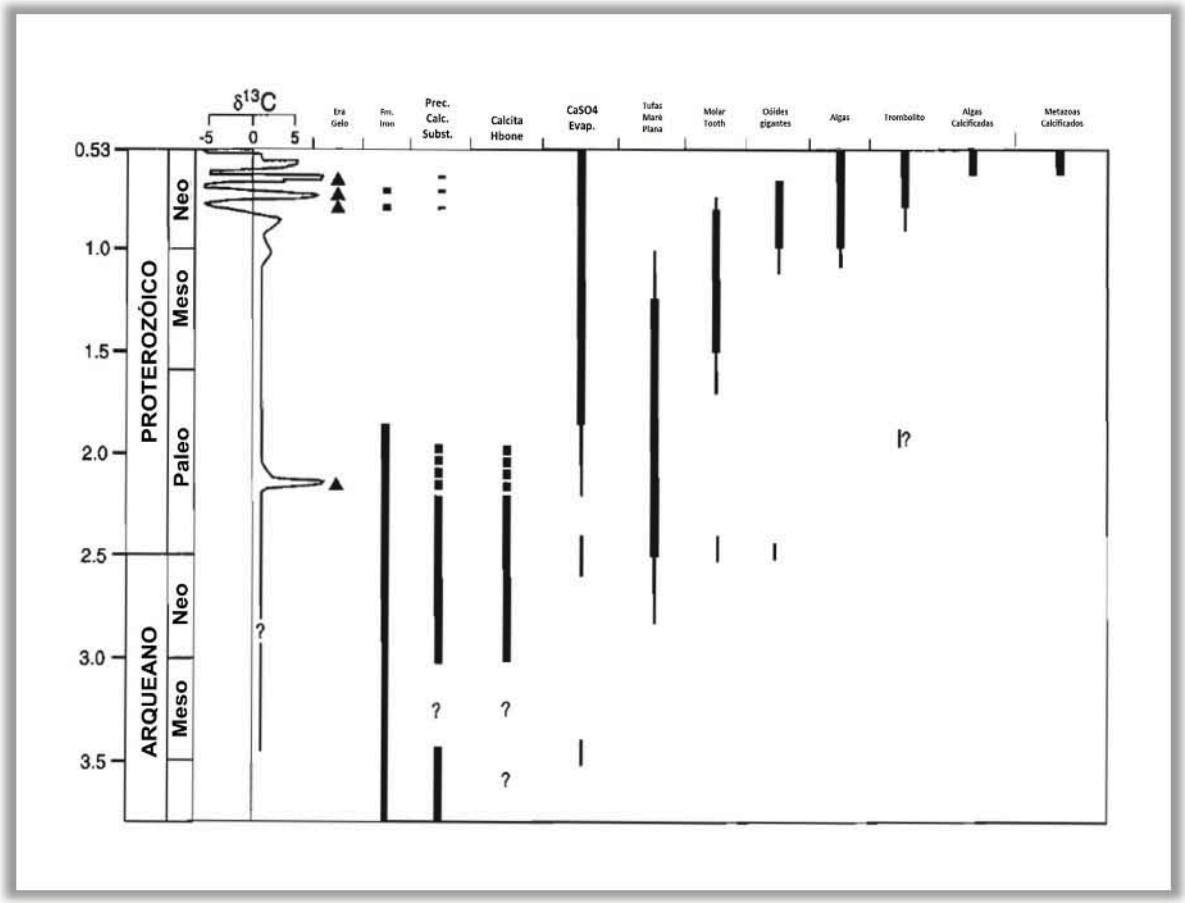
O decréscimo nesse estágio de supersaturação é explicado a partir de dois fatores cruciais: A) transferência de longo termo de carbono inorgânico da atmosfera e dos oceanos para o continente como resultado da formação, em torno de 2,5-2 Ga, de continentes estáveis capazes de preservar depósitos substanciais de carbonatos e dolomitos; B) grande decréscimo na concentração de ferro e manganês reduzido no oceano, consequência do incremento dos níveis de oxigênio na atmosfera e na água dos oceanos (Figura 85).

Sumner e Grotzinger (1996) postularam que Fe e Mn reduzidos atuavam da mesma forma que o Mg nos oceanos atuais, inibindo a precipitação direta de carbonato de cálcio no corpo de água. A partir desse período, as texturas laminadas gradualmente revelaram a mudança da precipitação *in situ* de aragonita e calcita encrustando o substrato oceânico (estromatólito do Arqueano/Paleoproterozoico) para texturas consistentes com a acresção de sedimentos a partir de processos de *trapping* e *binding* (estromatólitos do Proterozoico). Essa tendência é interpretada como reflexo do decréscimo progressivo de fatores abióticos e o acréscimo concomitante de tapetes microbiais bentônicos no controle do crescimento estromatolítico. Os recifes neoproterozoicos testemunharam o surgimento de texturas mais complexas que provavelmente envolveram a participação de micróbios calcificados e algas não calcificadas colonizando o substrato oceânico, resultando em estruturas porosas pela primeira vez no registro geológico. Recifes trombolíticos do Proterozoico tardio contêm adicionalmente os primeiros registros de metazoas calcificados (GROTZINGER; JAMES, 1999).

Sendo mais específico, esses precipitados abióticos são morfologicamente e mineralogicamente idênticos aos cimentos marinhos de idade Fanerozoica, com a marcante diferença que reside no fato de que eles não preenchem somente cavidades, mas também se precipitam diretamente a partir do substrato oceânico. Incluem grandes cristais do tipo leques divergentes verticalmente orientados de calcita, podendo ser parcialmente substituídos por dolomita. Essas fácies, na interpretação de Sumner e Grotzinger (2000), representam condições marinhas abertas, e as grandes dimensões dos cristais, raramente observados em rochas desse período, foram interpretadas como efeitos de uma química não usual no oceano da época (Figura 86). Grotzinger e James (2000) salientaram que esses precipitados ocorrem com alto grau de variabilidade, de forma que constituem ínfimos volumes em algumas plataformas arqueanas e em outras chegam a constituir mais de 50% de seu

volume, ocorrendo em associação com estromatólitos, *grainstones* e *mudstones*. A interpretação mais simples para esses precipitados consiste em um oceano supersaturado em carbonato de cálcio, bem acima do fator de 3-5 comum nos oceanos de hoje, de forma que o substrato oceânico teria sido encrustado de precipitados carbonáticos. Esses autores julgam como possíveis análogos holocênicos fontes termais não marinhas e depósitos de lagos alcalinos, ambientes nos quais níveis extremos de supersaturação resultam em maciça precipitação na interface sedimento-água. Extrema supersaturação nesses casos não resulta em *whitings* micríticos espontâneos, uma vez que as águas são límpidas e sedimentos não são comuns nas crostas, gerando cristais grandes verticalmente orientados. Em casos extremos, ocorrem com texturas dendríticas não cristalográficas.

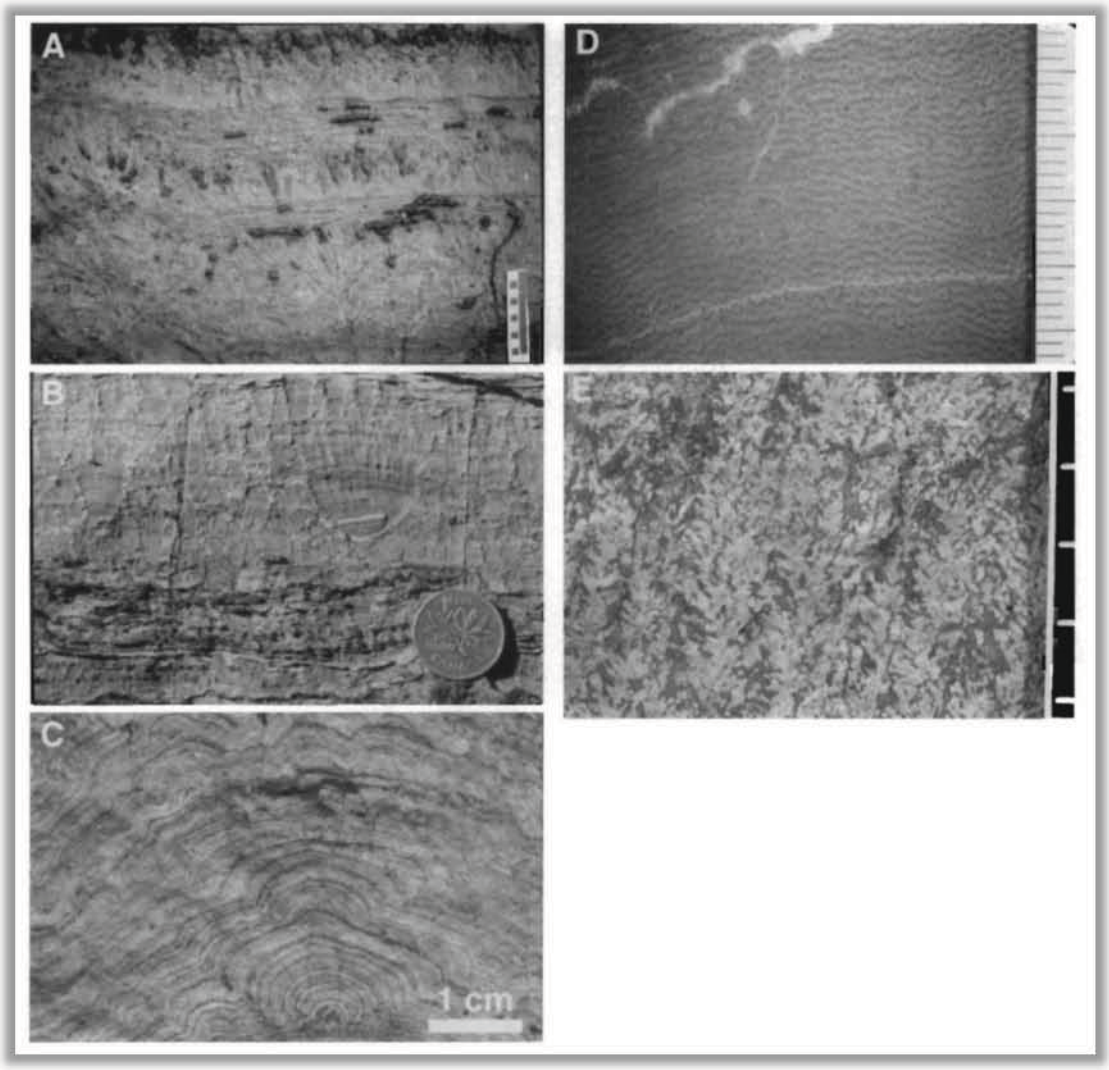
FIGURA 85 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS FÁCIES CARBONÁTICAS ARQUEANAS E PROTEROZOICAS



FONTE: GROTZINGER; JAMES (2000).

LEGENDA: Evolução temporal das fácies carbonáticas arqueanas e proterozóicas, evaporitos de sulfato de cálcio, formações ferríferas, depósitos glaciais e composição isotópica dos carbonatos.

FIGURA 86 - TEXTURAS CRIADAS PELA PRECIPITAÇÃO CARBONÁTICA DIRETAMENTE A PARTIR DO SUBSTRATO MARINHO NO ARQUEANO E PALEOPROTEROZOICO



FONTE: GROTZINGER; JAMES (2000).

LEGENDA: Texturas criadas pela precipitação carbonática diretamente a partir do substrato marinho. A) Grandes cristais aragoníticos em formato de leque substituídos por calcita interacamadados com *grainstones/mudstones* ooidais, Formação Creshire, Greenstone Belt Belingwe, Botsuana, Arqueano tardio (2,7 Ga); B) Estromatólitos microdigitados, Plataforma Kimerot, Noroeste da Canadá, Paleoproterozoico (1,97 Ga); C) Laminitos isópacos, Subgrupo Malmani, Província Transvaal, África do Sul, Arqueano tardio (2,5 Ga); D) Calcita Herringbone, Formação Gamohoaan, Província Northern Cape, África do Sul, Arqueano tardio (2,5 Ga); E) Tufa de ramificações dendríticas, Formação Hearne, Plataforma Pethei, Noroeste do Canadá, Paleoproterozoico (1,8 Ga).

No Paleoproterozoico, precipitados a partir do substrato marinho são abundantes, mas os cristais individuais apresentam tamanho menor em comparação com o Arqueano (mm/cm) e geralmente formam estromatólitos microdigitados com cristais do tipo leque radiais; além disso, se reconcentram em regiões restritivas peritidais, ao invés de um contexto marinho aberto como já dito para os precipitados arqueanos. No Mesoproterozoico, passam a ocorrer com maior limitação, podendo

ser abundantes em estratos peritidais associados com evaporitos. Estudos petrográficos (BARTLEY et al., 2000) indicam que estes estromatólitos microdigitados e leques botrioidais de pequena escala originalmente se precipitaram como aragonita e as crostas laminadas milimétricas, como calcita.

No Lago Great Slave, porção noroeste do Canadá, a transição de plataforma carbonática para *redbeds* marinhos com carbonatos e evaporitos dissolvidos é marcada na plataforma interior da Formação Herne, segundo Pope e Grotzinger (2000), pela presença de 10 metros de rochas com texturas e morfologias distintivas**,** incluindo: tufas dendríticas, estromatólitos laminados planares a dômicos e estromatólitos isópacos laminados. Essas fácies são consideradas não usuais nos mais de 600m de espessura da plataforma carbonática do Grupo Pethei.

As tufas dendríticas foram interpretadas como uma deposição subaquosa, num ambiente calmo, que permitiu o crescimento de cristais verticalmente orientados ou levemente inclinados, desenvolvendo ramificações. As lâminas sub-horizontais nessas tufas servem como marcadores de crescimento, indicando que o crescimento dos arbustos individuais não se estendeu muito além da interface água-sedimento, provavelmente menor que 2 centímetros, com a espessura e continuidade lateral dessas tufas (3m x centenas de Km^2), indicando que o processo de formação dessas estruturas era distribuído por todo o ambiente naquele tempo. As estruturas e morfologias presentes foram comparadas às de modernos travertinos holocênicos, embora suas escalas sejam consideravelmente diferentes, sendo mais representativas de formas maiores desses depósitos. Fábricas dendríticas em sistemas travertínicos modernos são desenvolvidas em condições ambientais extremas como: alta saturação em carbonato de cálcio, elevado pH (>7,5) e altas temperaturas (>30 graus e comumente > 80 graus) e grande volume de degaseificação de CO_2, fatos estes também confirmados por experimentos de laboratório (JONES; KAHLE, 1986). Nessas condições, bactérias podem ter certa atuação, embora não necessária na precipitação desses cristais.

Entretanto, as tufas e estromatólitos da Formação Hearne em sua porção superior, como dito acima, são encontrados como unidades tabulares sob áreas de milhares de km^2, que são diversas ordens de magnitude maiores que os depósitos modernos de travertinos, que se formam como unidades descontínuas sob pequenas áreas (menor que poucos Km^2). Ainda que, durante o período de isolamento da bacia, culminado com a precipitação eminente de evaporitos, a química interna da bacia

possa evoluir para uma condição em que seja difícil distinguir entre características marinhas e lacustres transicionais, os autores descartam a possibilidade de pertencerem a um depósito termal do tipo 'fonte', devido à geometria tabular depositada em uma grande área e a não associação com vulcanismo contemporâneo ou rochas hidrotermais.

Outra importante comparação que estabeleceram foi quanto às condições hidroquímicas em questão. Nos depósitos de travertinos, o crescimento por difusão limitada é promovido por um estado constante de desequilíbrio devido à alta saturação em carbonato de cálcio, altas taxas de degaseificação próximas às fontes em razão da descompressão das águas ascendentes, assim como pela turbulência do fluido nas piscinas. No entanto, para uma bacia marinha rasa restrita de grandes dimensões, esses fatores de desequilíbrio que ocorrem em uma piscina travertínica não são facilmente mantidos, principalmente degaseificação promovida pela descompressão dos fluidos em superfície. Neste caso, um dos fatores hipotetizados para a precipitação foi a alta concentração iônica promovida por um estágio pré-evaporítico, de maior temperatura, no qual as concentrações de halita e gipso se aproximem do estágio de precipitação**.** Dessa forma, não só as concentrações de íons cálcio e ânions carbonato teriam aumentado, mas também as de espécies catiônicas capazes de atuarem como inibidores cinéticos, como Mg^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{2-}, Fe^{2+} e Mn^{2+}. Assim, o crescimento se mantinha dependente não só da difusão de íons em direção à interface, como da simultânea difusão de íons inibidores distantes da interface. Estes tenderiam a se concentrar nas depressões entre os arbustos, criando um mecanismo de *feedback* positivo para o crescimento continuado da morfologia dendrítica.

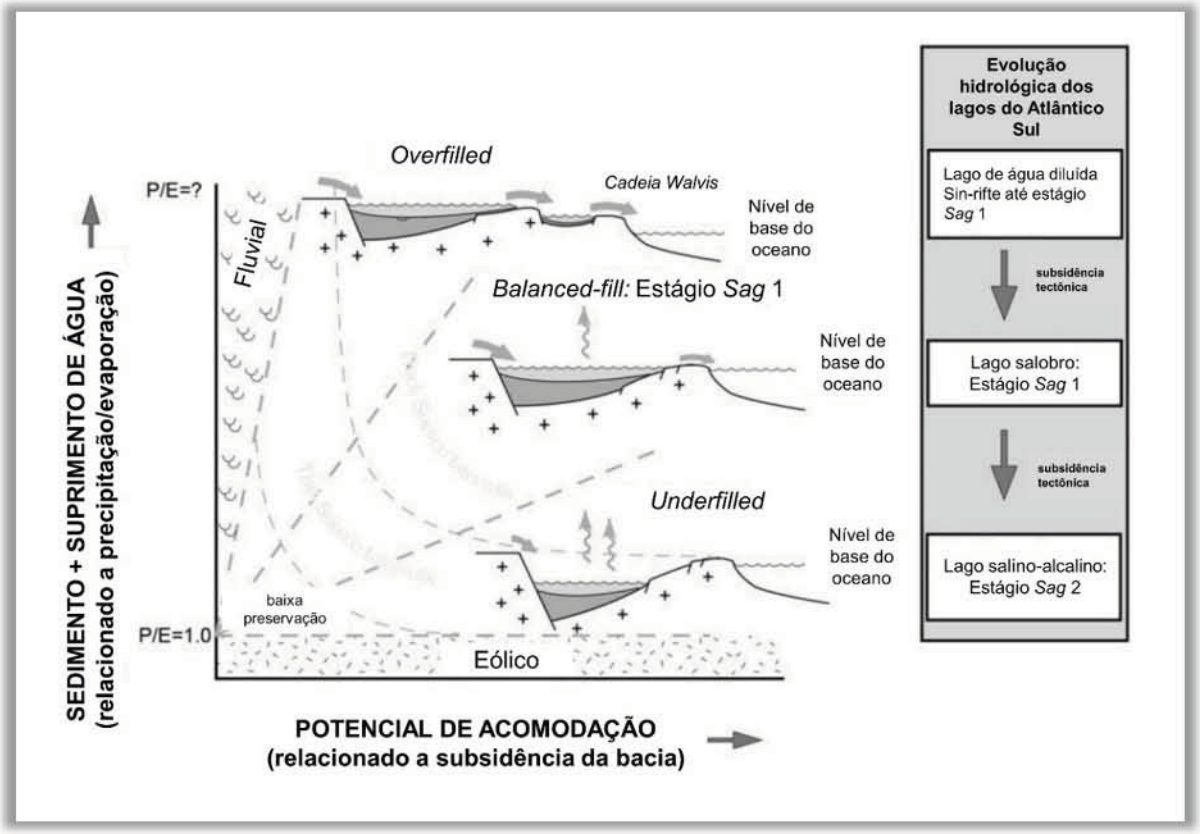
Dessa forma, as tufas dendríticas da Formação Herne foram interpretadas como fruto da precipitação *in situ* de calcita em condições de águas quentes e supersaturadas, com agregação de lama carbonática ou difusão de íons em direção à interface sedimento-água. É importante notar que bactérias, nas condições modernas de supersaturação dos oceanos, não produzem esses tipos de estruturas. Em contraste, tufas dendríticas são geradas em ambientes de alta saturação, como lagos alcalinos e piscinas travertínicas (GROTZINGER; READ, 1983).

7.2 FONTES DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E SILÍCIO E MODELO GEOQUÍMICO PARA A FORMAÇÃO DE CARBONATOS EVAPORATIVOS NO PALEOLAGO BARRA VELHA

Os volumes de calcita (Ca), calcita magnesiana (Ca e Mg), dolomita (Ca e Mg), Mg-filossilicatos (Si e Mg), calcedônia e, micro e macroquartzo (Si) precipitados sin ou diageneticamente na Formação Barra Velha, levando em conta sua espessura média e enorme extensão no Alto Externo da Bacia de Santos, são imensos.

Ceraldi e Green (2016), ao analisarem linhas sísmicas regionais conjugadas das margens brasileiras e angolanas, em conjunto com seções estratigráficas das bacias de Campos e Kwanza, hipotetizaram que durante a transição entre os depósitos de coquina e dos carbonatos da fase sag (caracterizada por uma zona de folhelhos com alto COT, aparecendo nos dados sísmicos como uma não conformidade angular, com a seção sotoposta afinando em direção aos flancos da bacia e altos locais e se tornando uma superfície paraconformável no centro da bacia), houve um incremento do processo de subsidência tectônica, transformando a bacia de ao nível do mar para abaixo do nível do mar. Essa transição, a princípio, teria gerado um lago mais profundo e consequentemente estagnado, com formação de depósitos orgânicos pelo isolamento do corpo aquoso e desaparecimento dos pelecípodes e outras biotas. Com o incremento da subsidência e das condições de aridez, o ambiente teria se tornado mais estressante, com baixa diversidade de fauna e condições salinas/alcalinas (estevensita) nas duas margens, formando um lago extensivo e contínuo do tipo *underfilled*, com hidrologia fechada e abaixo do nível do mar, separado do oceano pela Cadeia Walvis - Rio Grande emergente. Como evidência adicional da condição muito abaixo do nível do mar dos lagos, Ceraldi e Green (2016) citam a presença de 2 km de sal em curto período de tempo (2-4 ma; Figura 87). Essa interpretação para a Bacia de Santos, se a compararmos com os modelos de bacias evaporíticas antigas, recai sobre o modelo Shallow Water - Deep Basin (Figura 88), em que tanto a infiltração marinha como o influxo continental se tornam importantes na geração de solutos na bacia.

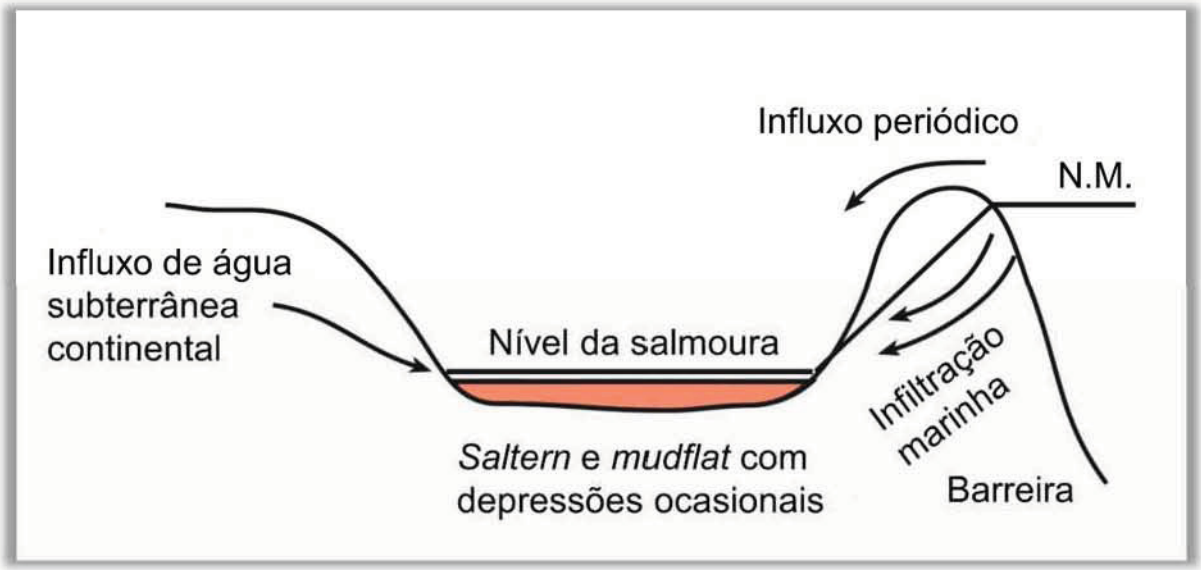
FIGURA 87 - EVOLUÇÃO HIDROLÓGICA DOS LAGOS DO ATLÂNTICO SUL



FONTE: CERALDI; GREEN (2016). Adaptado de CARROLL; BOHACS (1999) e BOHACS et al. (2000).

LEGENDA: Evolução hidrológica dos lagos do Atlântico Sul de acordo com Ceraldi & Green (2016), interpretando a fase de deposição carbonática em estudo como abaixo do nível do mar.

FIGURA 88 - MODELO *SHALLOW WATER - DEEP BASIN* PARA BACIAS EVAPORÍTICAS



FONTE: Modificado de OCHSENIUS (1877); HSU; RYAN; CITA (1973); WARREN (1989); KENDALL (1992).

LEGENDA: Modelo *Shallow Water - Deep Basin* para bacias evaporíticas, utilizado nesta dissertação como situação análoga para a deposição dos carbonatos evaporativos da fase *sag* na Bacia de Santos.

O magmatismo intrusivo e a atividade vulcânica intrabacial contemporânea, aparentemente de composição máfica e afiliação alcalina predominantes, e derivação mantélica, identificados tanto em testemunhagem como em sísmica no Alto Externo (MOHRIAK; LEROY, 2013), são candidatos importantes para as fontes dos solutos, desde que o Ca dos plagioclásios e piroxênios (predominantemente augita) e o Mg dos piroxênios e olivinas pudessem ser fornecidos em grande volume a partir da alteração intempérica, metassomática ou hidrotermal dessas rochas. Como nessas rochas, a presença de ânions cloreto e sulfato é baixa, o balanceamento desses cátions seria derivado de ânions bicarbonato/carbonato. No entanto, lixiviamento deste magmatismo contemporâneo, através do seu intemperismo físico/químico, estimulado por alta taxa de CO_2 na atmosfera durante o período Aptiano (BARRON; WASHINGTON, 1982; BARRON, 1983; LARSON, 1991), agravado por sua condição abaixo do nível do mar, produziriam, ao longo do tempo, um lago alcalino típico rico em Na, sílica dissolvida e ânions bicarbonato e carbonato (GARRELS; MCKENZIE, 1967; PECORAINO; D'ALESSANDRO; INGUAGGIATO, 2015). Rochas do embasamento expostas nos flancos da bacia podem também ter contribuído com a geração de fluidos alcalinos para o paleolago.

Uma outra forma de pensar a fonte de solutos, em adição à recarga das águas de drenagem superficial/subterrânea da porção interior do rifte, seria a possibilidade de infiltração marinha, uma vez que a Formação Barra Velha se encontrava em um contexto próximo ao mar. A presença da cadeia vulcânica Walvis - Rio Grande, atuando como uma barreira topográfica, restringindo a entrada oceânica durante os estágios avançados de rifteamento entre os continentes americano e africano, teria uma atuação fundamental na geração de solutos para a bacia. A interação da água do mar com esses basaltos em profundidade, com o manto a poucos quilômetros abaixo da superfície, aumentando o gradiente geotérmico, e considerando a bacia em um contexto bem abaixo do nível do mar e hidrograficamente fechada, poderia ter gerado uma grande influxo de salmoura hidrotermal do tipo $CaCl_2$ para a bacia, devido ao gradiente potenciométrico existente, gerando um corpo lacustre de alta salinidade, semelhante ao que acontece atualmente, só que em menor escala, no Lago Assal. Importante ressaltar que a quantidade de calor gerada por reações de serpentinização do manto é suficiente para produzir circulação convectiva e temperaturas > 130^0C em diferentes zonas do sistema bacial, em seu estágio mais maduro, o bastante para alimentar esse tipo de sistema hidrotermal marinho (RONA et al., 2010 e referências

internas). Alto teor de Sr e teores significativos de Fe, Pb, Mn e Zn em LA-ICP-MS podem ser consideradas evidências indiretas da atuação desse tipo de fluido na bacia (HARDIE, 1990; SASS; STARINSKY, 1979).

Simulações realizadas por Montaron e Tapponnier (2010) comprovaram a eficácia do processo em barreiras vulcânicas. Há também a possibilidade de basaltos de crosta proto-oceânica na forma de SDR's terem servido como substrato para as rochas da fase *sag* (JACKSON; CRAMEZ; FONCK, 2000; MOHRIAK; LEROY, 2013), ampliando ainda mais a influência de fluidos hidrotermais atuantes na bacia. Dessa forma, essa dissertação sustenta a hipótese de que a mistura entre salmouras hidrotermais ricas em $CaCl_2$, com o lixiviamento das rochas vulcânicas penecontemporâneas e das rochas de possível origem vulcânica do alto externo por águas de drenagem alcalinas da porção interior do rifte poderia ter saturado o lago em bicarbonato de cálcio, facilitando a precipitação do mesmo como crostas evaporíticas ($CaCl_2 + 2NaHCO_3 = Ca(HCO_3)_2 + 2NaCl$).

Segundo Rouchy, Taberner e Peryt (2001), o campo de precipitação carbonática geralmente se estende de condições marinha normais até o campo de precipitação da gipsita e, dessa forma, as camadas carbonáticas resultantes são geralmente intercaladas com sedimentos marinhos normais e evaporitos. A precipitação de carbonatos, usualmente com influência microbial, ocorre em ambientes marinhos e lacustres com salinidades em torno de 8%. No entanto, ela também pode ocorrer em maiores salinidades, no campo de precipitação da gipsita e da halita, sendo fator fundamental que a precipitação seja reforçada pela adição de bicarbonatos e fluidos ricos em cálcio de fontes externas, como fontes hidrotermais. Aragonita é comumente formada em altas salinidades, como nas salmouras do Mar Morto (NEEV; EMERY, 1967).

Nunn e Harris (2007), através de simulações computacionais sobre a influência da infiltração marinha como fonte de sal nas bacias aptianas do Atlântico Sul, considerando taxa de fluxo, clima e tamanho da bacia, ressaltaram que mesmo nas condições de alta permeabilidade da barreira vulcânica e nas condições mais úmidas, a fração de água do lago derivada de infiltração era no máximo de 70%. Em todas as outras simulações, a fração de água derivada por esse processo não era maior do que 20%, corroborando a ideia proposta de que a água do lago provavelmente era composta por uma mistura de águas ''continentais'' e de águas marinhas hidrotermais. Lucia (1972) estudou a inter-relação entre a salinidade máxima

em uma bacia evaporítica moderna e seu balanço hidrológico (influxo e refluxo de água) e demonstrou que uma bacia de enorme extensão com barreira de raio topográfico pequeno em seção transversal (maior grau de fechamento) consegue atingir salinidades muito mais elevadas do que bacias que têm essa relação mais ou menos equalizada, situação essa que se aplica para a deposição evaporítica aptiana do Atlântico Sul.

Ainda, outras hipóteses podem ser consideradas como fontes de cálcio, silício e magnésio, como a exumação do manto (GOMES et al., 2009), através das reações de serpentinização do manto exposto a leste durante a tectônica aptiana Helmut (DEHLER et al., 2016) e da crosta oceânica recém gerada (RONA et al., 1992; BACH, et al., 2006; FROST; BEARD, 2007). Os piroxênios e olivinas das rochas ígneas da base do rifte também podem compor a lista de prováveis fontes de magnésio para os sedimentos lacustres denominados “arenitos talco-estivensíticos” da Formação Piçarras, e este intervalo, por sua vez, como fonte para os Mg-filossilicatos encontrados no Aptiano. No entanto, o modelo aqui apresentado seria suficiente para alimentar em grande quantidade o lago e consequentemente gerar espessas camadas de evaporitos. Além disso, trabalhos recentes de Mohriak e Leroy (2013; 2014) corroboram a existência de uma margem vulcânica para a abertura do Atlântico Sul, sem exumação do manto, tendo como modelo a abertura do Mar Vermelho, sendo menores, dessa forma, as influências de fluidos mantélicos no paleoambiente deposicional.

A sucessão não mostra evidências de circulação marinha efetiva direta, considerando-se a ausência ou raridade de fauna e flora marinhas na seção estudada na Bacia de Santos. Até o momento, apenas uma ocorrência localizada de foraminíferos foi registrada no topo da sequência rifte da Bacia de Campos (SILVA-TELLES et al., 1994; SILVA-TELLES, 1996; DIAS, 2005).

O embasamento adjacente a oeste (Brasil) é essencialmente constituído por terrenos magmáticos plutônicos félsicos e metamórficos de médio e alto graus, e não inclui registros de terrenos carbonáticos ou meta-carbonáticos de extensão significativa, o que demonstra pouco potencial como fonte de cálcio e magnésio. Além disso, considerando-se sua composição essencialmente granítica-gnáissica félsica e a grande distância entre a margem da bacia e o Alto Externo, possivelmente desconectados hidraulicamente, separados por um corpo de água lacustre profundo,

onde depositavam-se os lutitos geradores do Aptiano Superior e Inferior, esse cenário se torna improvável como a principal fonte de solutos para a bacia.

De forma geral, as possíveis fontes adicionais de sílica para a formação singenética e diagenética de minerais à base de sílica em um ambiente predominantemente carbonático como o da sequência Aptiana no Alto Externo da Bacia de Santos podem ser listadas e discutidas quanto à sua efetividade. A provável desconectividade hidrológica do Alto Externo em relação às margens brasileira e africana torna o intemperismo e lixiviação por água meteórica superficial (*runoff*) de rochas granítico-gnáissicas do embasamento cristalino Pré-Cambriano, rochas siliciclásticas mais antigas do que os derrames da Formação Serra Geral e de rochas ígneas vulcânicas ou hipoabissais de composição básica (intermediárias ou ácidas mais antigas das áreas emersas a oeste (costa brasileira) e equivalentes a leste (costa africana) do Alto Externo) possivelmente improváveis como fonte. Além disso, não foram encontrados bioclastos silicosos na sequência estudada.

Dessa forma, possibilidades mais realistas para essas fontes seriam provenientes do intemperismo e lixiviação por água meteórica superficial (*runoff*) de rochas ígneas vulcânicas ou hipoabissais mais antigas, de composição básica, intermediária ou ácida das áreas emersas aflorantes nas ombreiras dos blocos soerguidos no Alto Externo (presença de rochas vulcânicas ácidas tipo riolitos e ignimbritos em profundidade); possíveis rochas do embasamento cristalino aflorantes próximas ao Alto Externo; fluidos juvenis ascendentes oriundos de processos magmáticos contemporâneos e intrabaciais oriundos do manto superior sob o Alto Externo, e percolando através de falhas pela crosta e seções (ígneas e sedimentares) mais antigas (paleozoicas, mesozoicas, barremianas e aptianas). No entanto, cabe ressaltar que o processo de lixiviação das rochas magmáticas penecontemporâneas presentes no Alto Externo não precisa ser necessariamente volumoso para atingir altas concentrações no paleolago, uma vez que corpos aquosos em regime de concentração evaporativa enriquecem elementos residuais em proporções bem maiores que seu influxo (AL DROUB, 1976).

Assim, os padrões de fluxo de fluidos no Alto Externo da Bacia de Santos podem conceitualmente ser os seguintes: (1) água superficial ou meteórica (*runoff*); (2) água hidrotermal (água meteórica infiltrada, aquecida e ascendente por falhas e fraturas; reação da água do mar com a cadeia vulcânica Walvis - Rio Grande) e (3) água juvenil (magmática) ascendente por falhas e fraturas**.**

7.2.1 Conceito de refluxo de salmouras e a formação de fases autigênicas (argilas magnesianas) e importância da água subterrânea na deposição dos carbonatos acamadados na Formação Barra Velha

Refluxo de salmouras ocorre quando águas acumuladas em pondes ou salmouras concentradas holomíticas sob um substrato de lago se tornam densas o bastante para deslocar fluidos de poro sotopostos e acabam se deslocando para o substrato. Salmouras descendentes, por ocorrerem ricas em cátions residuais com relação aos precipitados de superfície, podem conter uma química em que ocorram supersaturadas em diferentes fases minerais com relação à matriz para a qual elas fluem, direcionando a formação de diversas fases de alteração, como dolomitização, pseudomorfismo, reações de retorno e precipitados autigênicos como de argilas magnesianas, feldspatos autigênicos, zeólitas, silicatos de sódio (magadita) etc. (WARREN, 2006).

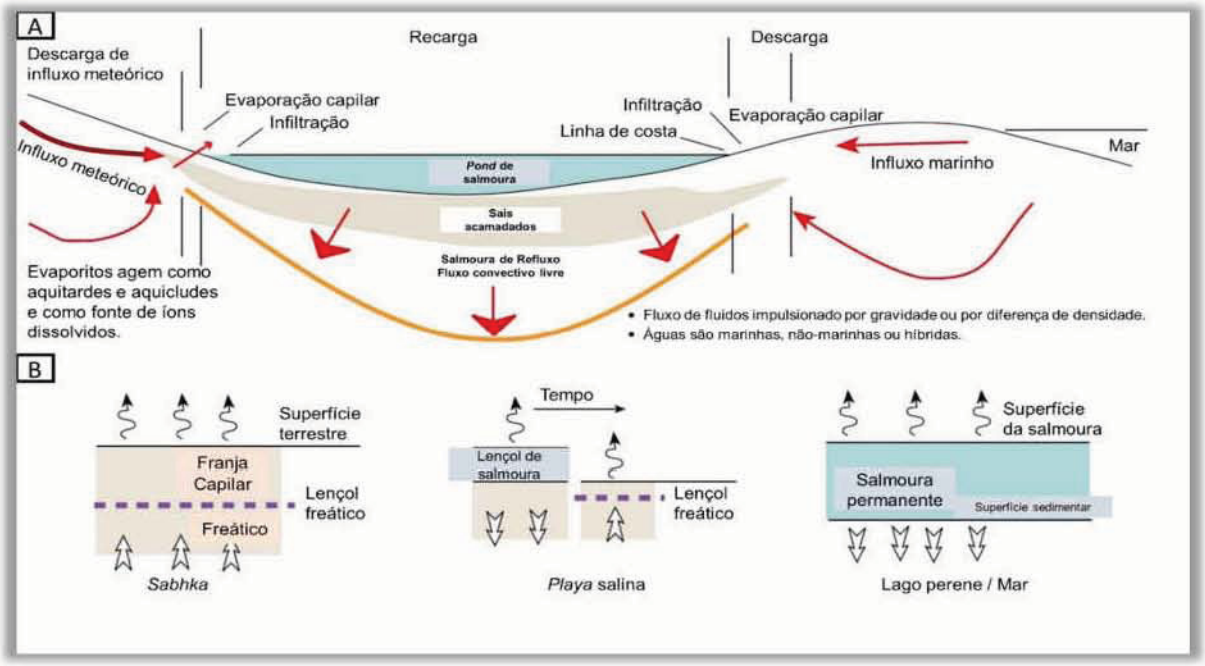
Na Formação Barra Velha, com uma solução aquosa hipotetizada como uma mistura de águas de drenagem da porção interior do rifte de filiação alcalina ($NaHCO_3$ + sílica gel) com águas de infiltração marinha hidrotermal ($CaCl_2$), derivadas da reação da água do mar com a Cadeia Vulcânica Walvis - Rio Grande, a saturação em carbonato de cálcio seria um estado contínuo, e a ausência de sulfato, de enorme importância para o modelo, uma vez que expande o campo de precipitação evaporativa da calcita, sendo finalizada somente quando se é atingido o ponto de saturação da halita, similarmente ao que ocorre no sistema geoquímico das tronas ($Na\text{-}HCO_3\text{-}Cl$).

Assumindo a calcita como o primeiro *chemical divide* de acordo com o modelo de evolução geoquímica de salmouras em bacias fechadas de Hardie e Eugster (1970), o próximo *chemical divide* para águas com concentração significativa de sílica são as argilas magnesianas. À medida que a calcita se precipita no substrato do lago, a salmoura residual do corpo lacustre vai se tornando enriquecida em K, Si e Mg, se tornando densa e afundando para o substrato (fluxo de convecção livre), formando fases minerais autigênicas argilosas através da concentração evaporativa dessas salmouras hipersalinas. A composição dessas salmouras descendentes varia de acordo com a hidrologia e a evolução química da bacia, e em alguns momentos, pode ser mais favorável à dolomitização do substrato, como visto em calcitas deslocantes altamente dolomitizadas descritas neste estudo.

Reações de retorno podem ocorrer tanto na interface sedimento-salmoura como em plumas de salmoura em subsuperfície rasa que deslocam e se misturam com águas de poro menos densas. Pseudomorfos e reações de borda são indicativos comuns desse processo, assim como núcleos de relictos de minerais em minerais que os substituíram. Na sequência estudada, a presença de pseudomorfos de halita nas calcitas deslocantes em argila magnesiana, núcleos de halita cúbica em esférulas fibro-radiais, a identificação de silvita como inclusão em dolomita e bordas de magnesita em cristais dolomíticos podem ser exemplos dessas reações. Águas subterrâneas hipersalinas podem também reagir com minerais não evaporíticos adjacentes para formar fases argilosas e autigênicas. Por exemplo, em margens vulcanogênicas associadas com diversos evaporitos de vale de rifte, há diversas suítes minerais de zeólitas autigênicas e argilas. Muitas se formaram pela reação diagenética entre águas de poro salinas próximas à superfície, com argilas metaestáveis derivadas do intemperismo e alteração de vidro vulcânico. Argila magnesiana (paligorsquita) é co-associada com salmouras $CaCl_2$ em subsuperfície no Mar Vermelho e na depressão Dallol (WARREN, 2017). Estudos sobre o registro geológico de Marte têm encontrado espessas camadas de argila ferrosa e magnesiana em subsuperfície e a interpretação para as condições físico-quimicas necessárias para sua geração alastrada implica na existência de sistemas hidrotermais com temperaturas na fácies xisto verde a partir de um sistema regional em grande escala de aquíferos de água subterrânea (EHLMANN et al., 2011).

Salmouras e águas diluídas/meteóricas na zona de fluxo freático ativa se movem sob a influência dos gradientes de temperatura ou densidade/salinidade a taxas controladas pela permeabilidade do aquífero. Em áreas onde forte relevo topográfico define as margens da bacia, como em vales de rifte continentais, águas meteóricas confinadas e não confinadas tipicamente se descarregam na borda das depressões hipersalinas. Além disso, abaixo das porções mais centrais e das porções topograficamente mais baixas da depressão, fluxos induzidos por densidade e não meteóricos são o processo dominante, direcionando o corrimento das águas em subsuperfície rasa. Numa grande bacia evaporítica subsidida tectonicamente, como se interpreta para a fase *sag* da Bacia de Santos, o nível da zona de descarga e da superfície de água do corpo lacustre estava a centenas de metros abaixo do nível do mar, com infiltração marinha por gravidade movendo um imenso volume de águas marinhas hidrotermais para a depressão (Figura 89; Figura 90).

FIGURA 89 - REGIME HIDROLÓGICO NA ZONA DE FLUXO FREÁTICO ATIVO (A) E HIDROLOGIA SIMPLIFICADA DOS 3 CONTEXTOS DEPOSICIONAIS EM QUE SE ACUMULAM EVAPORITOS (B)



FONTE: WARREN (2006).

7.2.2 Dolomita 'flutuante' nos calcititos arborescentes como mineral primário precipitado diretamente a partir de corpo aquoso salino

Na literatura de ambientes evaporíticos, é comumente reportada a presença de dolomita, interpretada muitas das vezes como precipitada diretamente do corpo lacustre a partir de soluções hipersalinas (FRIEDMAN, 1980; LAST, 1990). Apesar do chamado *'dolomite problem'*, em que não se consegue precipitar em laboratório dolomitas estequiométricas em condições de temperatura e pressão típicas dos ambientes sedimentares atuais, algo somente concebido com a intermediação de bactérias (VASCONCELOS et al., 1995), é importante lembrar que a sedimentação evaporítica ocorre de forma diferenciada, por exemplo, em contexto de *greenhouse* (plataformas carbonáticas com grande quantidade de dolomita precipitada por salmouras de refluxo *sensu* WARREN, 2010) e em contexto de fechamento de uma região tectonicamente ativa com relação ao oceano, possibilitando, nesses casos, condições ambientais em que se é possível a precipitação primária de dolomita.

Somando-se a isso, Rodriguez-Blanco (2015) descobriu experimentalmente que a cristalização direta de dolomita pode ocorrer a partir de soluções com temperaturas entre 60 e 220^{0}C através de um processo de três estágios: formação de carbonato de cálcio amorfo, um nanoparticulado deficiente em magnésio;

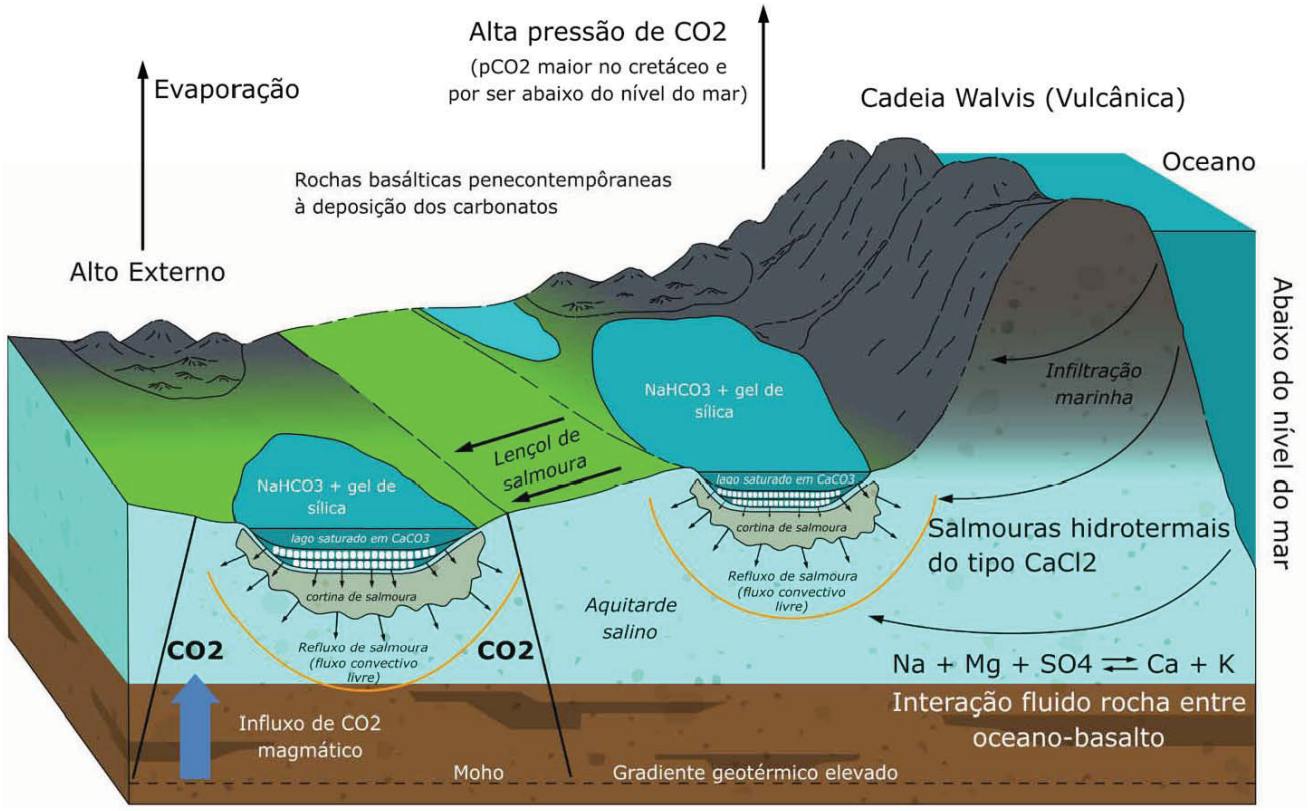
desidratação parcial desse agregado após um tempo de indução dependente da temperatura, iniciando rápida cristalização (< 5 minutos) para uma protodolomita não estequiométrica (menor razão Mg/Ca se comparada à da dolomita); e transformação da proto-dolomita em dolomita estequiométrica e altamente cristalina pelo mecanismo ostwald-ripening (horas a dias), via crescimento esferulítico, em que se segue a formação contínua de subunidades de proto-dolomita nanocristalina, as quais juntas adquirem aspecto de agregados esféricos.

Neste estudo, a presença de dolomita é abundante e, na interpretação que orienta a pesquisa, trata-se de uma corroboração da hipersalinidade do sistema. São reportados dois tipos principais: a *dolomita interprecipitado*, com aspecto flutuante em lâmina, interpretada como precipitada na superfície água-ar e decaída por densidade no substrato, com sinal isotópico positivo (de águas evaporativas), o mesmo das calcitas arborescentes; e a *dolomita de substituição de protólito argiloso ou orgânico*, interpretada como precipitada em subsuperfície rasa a partir de água subterrânea hipersalina saturada em $CaCO_3$, com o progressivo aumento da razão Mg/Ca após a precipitação de calcita intersticial esferulítica. Essa dolomita, por conter sinal isotópico variável, pode ter em sua gênese uma influência microbial.

Além da abundância, merece menção o fato de que as dolomitas cumuláticas ocorrem muitas das vezes com caráter desordenado em termos de arranjo cristalino (dolomita cálcica), algo comum em soluções salinas saturadas em $CaCO_3$, e com alto teor de Fe e Mn, com claro padrão zonado em catodoluminescência. A interpretação clássica desse padrão levaria a uma ideia de que, durante seu crescimento, o cristal refletiu uma evolução cíclica das águas de poro, com influência de ambiente mais redutor durante soterramento desses depósitos. No entanto, Machel (2000) mostrou que diversos fatores podem causar zonação concêntrica em cristais dolomíticos, como mudanças no conteúdo composicional do corpo aquoso, mudanças na taxa de crescimento do cristal e variações de temperatura. Em um contexto de ambiente deposicional influenciado por evaporação, águas subterrâneas hipersalinas e influxo de salmouras hidrotermais carreando diversos tipos de metais para o corpo aquoso (Fe, Mn, Pb e Zn), é muito difícil interpretar o real significado desse tipo de padrão, com as dolomitas podendo incorporar esses metais no próprio corpo lacustre, o que faz dessas dolomitas não usuais e não atualísticas, sendo necessário, em trabalhos posteriores, um estudo mais detalhado de suas características.

As análises petrográficas e geoquímicas em detalhe dos constituintes das rochas da sequência estudada permitem sugerir que a composição química da água era possivelmente relacionada às salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$, com contribuição de um sistema continental ligado à drenagem interior do rifte. Além do aporte dos dois regimes hidrológicos principais, a composição final da água foi fortemente controlada pela alta taxa de evaporação em um clima árido/semiárido. Devido a essa constatação, a seguir serão detalhadas mais especificamente as implicações desses tipos de fluidos como fonte de cálcio para o paleoambiente deposicional da Formação Barra Velha.

FIGURA 90 - MODELO DEPOSICIONAL PROPOSTO NESTA DISSERTAÇÃO PARA OS CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA



7.3 ORIGEM E IMPLICAÇÕES DE SALMOURAS HIDROTERMAIS DO TIPO $CACL_2$ COMO FONTE DE CÁLCIO PARA O PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL

7.3.1 Origem dos fluidos $CaCl_2$ em bacias sedimentares

Salmouras do tipo $CaCl_2$ são bem conhecidas nos seguintes contextos tectônicos: (1): salmouras hidrotermais de circulação profunda; (2): riftes continentais e sistemas do tipo *strike-slip;* (3): bacias sedimentares profundas, onde são chamadas de salmouras baciais, salmouras do tipo *'oil field'*, ou águas de formação (LOWENSTEIN; RISACHER, 2009).

Salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ formadas por circulação convectiva da água do mar através da crosta oceânica ao longo da cadeia meso-oceânica são documentadas na Elevação do Pacífico Leste, Cadeia Juan de Fuca e Cadeia Meso-Atlântica (VON DAMM, 1995). Salmouras da Cadeia Mesoatlântica (Na-Ca-K-Cl) são enriquecidas em cálcio e potássio, e, altamente depletadas em magnésio e sulfato em relação à água do mar. Essas salmouras são interpretadas como derivadas da interação entre água do mar e basaltos oceânicos a temperaturas próximas de 400^0C (VON DAMM, 1995). Processos importantes que convertem a água do mar em salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ são: remoção do magnésio da água do mar durante a formação de saponita e clorita, lançamento de cálcio na água do mar e captação de sódio da água do mar durante albitização de feldspatos plagioclásicos para albita, remoção de sulfato da água do mar com precipitação de anidrita ou redução de sulfato e intemperismo de potássio do basalto para a água do mar (VON DAMM, 1995).

Salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ são bem estudadas em zonas de rifte continentais modernas como o sistema geotermal de Salton Sea na Califórnia. Esse sistema contém mais de três quilômetros de sedimentos siliciclásticos que foram metamorfizados a temperaturas superiores a 365^0C, produzindo assembleias minerais da fácies xisto verde (MCKIBBEN; WILLIAMS; OKUBO, 1988). Nesse local, essas salmouras são interpretadas como tendo sido formadas pela interação hidrotermal entre sedimentos siliciclásticos pliopleistocênicos e salmouras, com a formação de novos minerais, incluindo quartzo, albita, clorita, epidoto e anidrita. Tais reações são similares às que ocorrem nas cadeias meso-oceânicas durante a conversão da água do mar para salmouras do tipo $CaCl_2$.

De acordo com Hardie (1983), fluidos salinos de cloreto de cálcio podem ser gerados a partir da reação da água do mar com rochas basálticas em contexto rifte. Em um experimento realizado com basaltos do sistema geotermal de Reykjanes para examinar a evolução desse tipo de salmoura, na Islândia, uma composição média de basaltos toleíticos ricos em olivina foi reagida com uma composição média da água do mar do Atlântico Norte para fazer uma rocha rica em albita-clorita-epidotoesfeno usando Al_2O_3 como o componente de rocha conservativo e cloreto como o componente de fluido conservativo; os componentes em excesso lançados pelo basalto para os fluidos foram precipitados a 275^0C como quartzo, calcita, anidrita, magnetita e pirita para completar a conversão para *greenstone*. O fluido resultante foi uma salmoura rica em $CaCl_2$ de clorinidade equivalente à da água do mar e com composição similar à encontrada no sistema geotermal islândes em profundidade. Assim, esse experimento suportou fortemente a ideia de que esse tipo de fluido no sistema geotermal islandês é derivado da reação da água do mar com basalto em um sistema fechado (mecanismo de albitização-cloritização) na temperatura da fácies xisto verde. A salmoura se torna anóxica porque não há oxigênio suficiente ou combinado para balancear todo o ferro lançado pelo basalto durante a alteração; grande excesso de cálcio é lançado para o fluido e precipitado externamente na forma de anidrita, a qual essencialmente deixa a salmoura livre de sulfato, gerando uma concentração ainda mais elevada de cálcio. A interação fluido-rocha calculada envolve $Na + Mg + SO_4 – Ca + K$, simulando diferenças químicas observadas entre basaltos oceânicos e *greenstones* de diversas cadeias meso-oceânicas.

Um resultado importante do experimento de Hardie (1983) foi que pelos cálculos de balanço de massa realizados, não é necessário invocar uma fonte ultraprofunda magmática para explicar esse tipo de fluido rico em cloreto de cálcio, ocorrendo somente pela interação da água do mar com basalto na temperatura de fácies xisto verde (200-500^0C).

Reações de analcitização-esmectização, como a que ocorre a baixas temperaturas em Reykjanes ou em experimentos com fluidos hidrotermais, produzem basicamente o mesmo tipo de fluido, uma vez que ambos os mecanismos envolvem a transferência de $Na + Mg + SO_4 – Ca + K$ entre fluido e rocha. Esses fluidos podem conter altas concentrações de metais devido à interação em alta temperatura entre fluido e rocha (200 - 500^0C) ou devido à alta clorinidade do fluido reativo, uma vez que a complexação de metais (Pb, Zn, Fe e Ba) por cloreto aumenta sob essas condições.

Águas salinas em bacias sedimentares profundas, por vezes chamadas de salmouras baciais, são comumente do tipo $CaCl_2$ (HANOR, 1994). As altas salinidades dessas salmouras baciais são provenientes da evaporação concentrada da água do mar na superfície (CARPENTER, 1978) ou dissolução de halita em profundidade (LAND; PREZBINDOWSKY, 1981). Salmouras baciais do tipo $CaCl_2$ diferem quimicamente, entretanto, da água do mar evaporada e de salmouras puras do tipo NaCl produzidas pela dissolução em subsuperfície de halita. Os autores citados atribuem essa química diferenciada a processos diagenéticos em profundidade, entre os quais se incluem: dolomitização de calcários (perda de Mg e adição de Ca à salmoura); albitização de plagioclásios detritais (perda de Na e adição de Ca à salmoura); perda de SO_4 da salmoura por sulfato-redução ou precipitação de anidrita e perda de potássio da salmoura pela conversão de minerais argilosos para ilita ou feldspato potássico. Simulações computacionais da química dos íons maiores das salmouras baciais em equilíbrio com albita, feldspato potássico, calcita, dolomita, quartzo e muscovita a temperaturas próximas de 100^0C confirmam as interações diagenéticas entre salmouras e sedimentos explicitadas acima (LAND; MACPHERSON; MACK, 1988; HANOR, 1994).

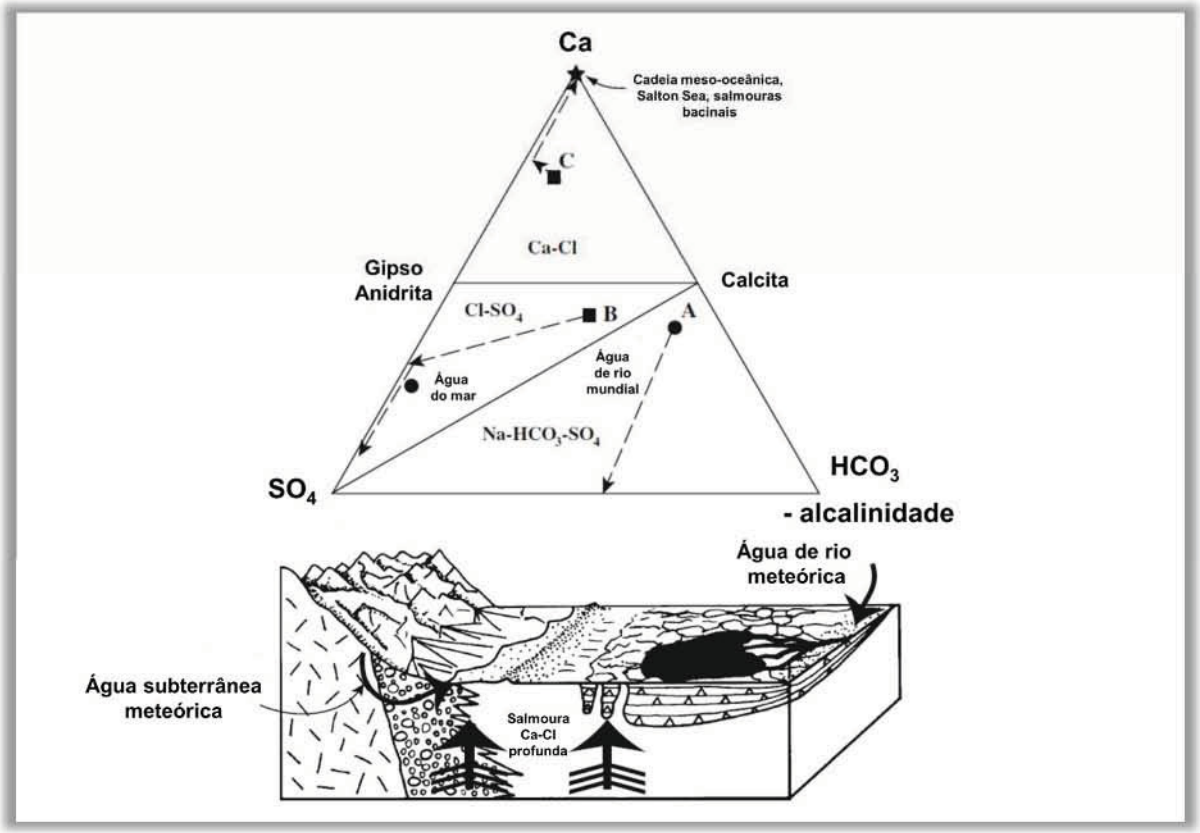
A química da salmoura de dez lagos salinos na Bacia de Qaidam é altamente variável, o que pode ser explicado pelos graus variados de mistura de águas do rio com os fluidos ricos em $CaCl_2$. Pequenas quantidades desse fluido, com concentrações de soluto 100 vezes maiores que a dos diluídos rios perenes, podem alterar significativamente a evolução da salmoura. Misturas da parte de 1/83 dos fluidos e dos rios, respectivamente, são capazes de produzir, na região, lagos com Ca equivalente a HCO_3, fazendo com que as salmouras não evoluam para um quadro alcalino típico Na–CO_3–HCO_3–SO_4–Cl (LOWENSTEIN; RISACHER, 2009).

No Vale da Morte (EUA), fontes termais de $CaCl_2$ exercem também uma forte influência nos tipos de salmoura que se formam na região. Áreas próximas à hipotetizada câmara magmática crustal na região têm uma composição química Ca-Cl distintiva, diferente de outras porções do vale. Variações na quantidade desse influxo relativamente aos de superfície, originários do rio Amargosa, podem explicar as sequências minerais precipitadas durante períodos úmidos (calcita-halita-tenardita) e durante períodos secos (calcita-gipso-glauberita-halita), condições observadas nos testemunhos para estudos climáticos na região (LOWENSTEIN; RISACHER, 2009).

Lowenstein e Risacher (2009) ressaltaram que salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ formam influxos significativos em bacias fechadas tectonicamente ativas, podendo afetar dramaticamente a evolução de salmouras de regime fechado em termos de química da água e sequência de precipitação mineral. Em particular, esses influxos quando se misturam com águas meteóricas podem produzir salmouras 'misturadas' que alteram os *chemical divides* em relação aos campos Cl-SO_4 e Ca-Cl, o que pode explicar, por exemplo, a falta de salmouras alcalinas clássicas do tipo Na–CO_3–HCO_3 em bacias fechadas da porção oeste dos Estados Unidos e outras partes do mundo.

Os solutos de águas de influxo de bacia fechada são derivados de reações de intemperismo em baixa temperatura que ocorrem na superfície entre água meteórica e as rochas. Embora a composição química dos íons maiores varie bastante em bacias fechadas devido à variação composicional das rochas e suas respectivas mineralogias, processos de intemperismo normais raramente produzem solutos do tipo Ca-Cl com cálcio equivalente a HCO_3, CO_3 ou SO_4. Salmouras do tipo $CaCl_2$, no entanto, formam-se comumente durante interações diagenéticas ou hidrotermais em subsuperfície entre salmouras e sedimentos ou rochas a temperaturas entre 100 e 400^0C nas cadeias meso-oceânicas, em riftes continentais, sistemas do tipo *strike-slip* e bacias sedimentares profundas. Em todos esses casos, interações rocha-sedimento-água removem magnésio e sulfato das salmouras hidrotermais e adicionam cálcio o bastante para se tornarem salmouras do tipo $CaCl_2$. Estas são então trazidas à superfície por circulação convectiva associada com anomalias termais ou circulação dirigida pela topografia (HARDIE, 1990). Vulcanismo e falhamento em bacias fechadas podem prover a fonte de calor necessária para os processos hidrotermais-diagenéticos em subsuperfície, e a energia e caminho necessários para trazê-los à superfície. Evaporitos primários acamadados formados a partir dessas salmouras hidrotermais terão elevadas concentrações de Ca-Cl em suas inclusões fluidas. Carbonatos, sulfatos e cloretos podem ter relativamente alta concentração de elementos-traço (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn e Ba) incorporados juntamente aos cristais e nas inclusões fluidas, podendo ainda conter minerais característicos de $CaCl_2$, como taquidrita e antarticita (Figura 91).

FIGURA 91 - DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO CA/SO_4/HCO_3 DE COMO ÁGUAS DE INFLUXO SE ALTERAM DEVIDO À CONCENTRAÇÃO EVAPORATIVA E A PRECIPITAÇÃO DE CALCITA E GIPSITA



FONTE: LOWENSTEIN; SPENCER; PENGXI (1989).

LEGENDA: Acima, diagrama de fase ternário Ca/SO_4/HCO_3 de como águas de influxo se alteram devido à concentração evaporativa e precipitação de calcita e gipsita. Fluidos aquosos no campo do Ca-Cl, no ponto C, com cálcio equivalente a HCO_3 e SO_4 evoluem para salmouras do tipo $CaCl_2$ sem esses ânions, devido à precipitação de calcita e gipsita; abaixo, representação de uma bacia fechada árida mostrando influxo de superfície e subterrâneo de águas meteóricas e influxo de subsuperfície de águas hidrotermais do tipo $CaCl_2$.

7.3.2 O papel dos fluidos salinos ricos em cloreto de cálcio em riftes continentais

Salmouras hidrotermais ricas em $CaCl_2$ e pobres em SO_4 são conhecidas em numerosas bacias riftes continentais ativas e bacias *strike slip,* onde elas são trazidas para a superfície por convecção termal sob anomalias térmicas ou por convecção gravitacional relacionada a gradientes topográficos. Salmouras hidrotermais desses ambientes, por causa de sua especial combinação de uma química não usual e seu regime hidrológico de bacia fechada, se tornam fontes ideais de águas para formação de evaporitos de $CaCl_2$ como as taquidritas, e pobres em $MgSO_4$ (HARDIE; SMOOTH; EUGSTER, 1978).

Riftes continentais são ambientes particularmente favoráveis para a deposição e acumulação de espessas sequências de evaporitos porque os soerguimentos de embasamentos relacionados à tectônica local não só estimulam regimes hidrologicamente fechados como também podem tornar as bacias desertos orográficos, independentemente de sua latitude. Em bacias tectonicamente ativas, anomalias termais ao longo do seu eixo de extensão são forças motoras poderosas para a convecção de fluidos hidrotermais, que chegam à superfície como fontes em linhas de falha que alimentam o desenvolvimento de evaporitos no centro da bacia. Todas essas características tornam desnecessário restringir a formação de grandes depósitos de sal à evaporação da água do mar em bacias costeiras nas zonas subtropicais de alta pressão (Figura 92; HARDIE, 1990).

De acordo com Hardie (1984), depósitos de sal podem se formar a partir dos estágios iniciais de um rifte continental antes da entrada do mar, como diversos depósitos de halita não marinhos em bacias quaternárias de falha demonstram, e podem continuar a se acumular depois que o rifte proto-oceânico tenha se estirado pela divergência de placas, particularmente em feições abortadas isoladas oblíquas ao eixo de divergência. Nesse sentido, a gênese dos evaporitos formados no Aptiano do Atlântico Sul, que se acumularam em riftes proto-oceânicos e aulacógenos associados, necessitam de análises mais detalhadas, mesmo que os evaporitos se localizem em uma inconformidade de estiramento de placas e sejam sucedidos por sedimentos marinhos que registram o influxo total do mar e a inundação das margens subsidentes dos continentes divergentes.

Zonas axiais de riftes tectonicamente ativos, tanto oceânicos como continentais, são sítios de circulação convectiva em subsuperfície de salmouras quentes sob anomalias termais, como no Salton Sea (Califórnia), no Mar vermelho, em campos hidrotermais da Cadeia Meso-Oceânica de Reykajnes (Islândia), TAG (oceano Atlântico), do Pacífico leste e de Galápagos. Nas cadeias meso-atlânticas, as salmouras de circulação profunda são compostas por água do mar alteradas significativamente devido à interação com basaltos oceânicos a altas temperaturas nas fácies zeolita, anfibolito e xisto verde. Pela reação, tem-se:

Basalto + água do mar = *greenstone* espilítico + salmoura hidrotermal

A água do mar se torna enriquecida em Ca e K, mas depletada em Mg e SO_4, e assim é convertida em uma salmoura rica em $CaCl_2$, que é uma salmoura na qual parte do cálcio é balanceada pelos ânions cloreto, como definido pela equação mCa>

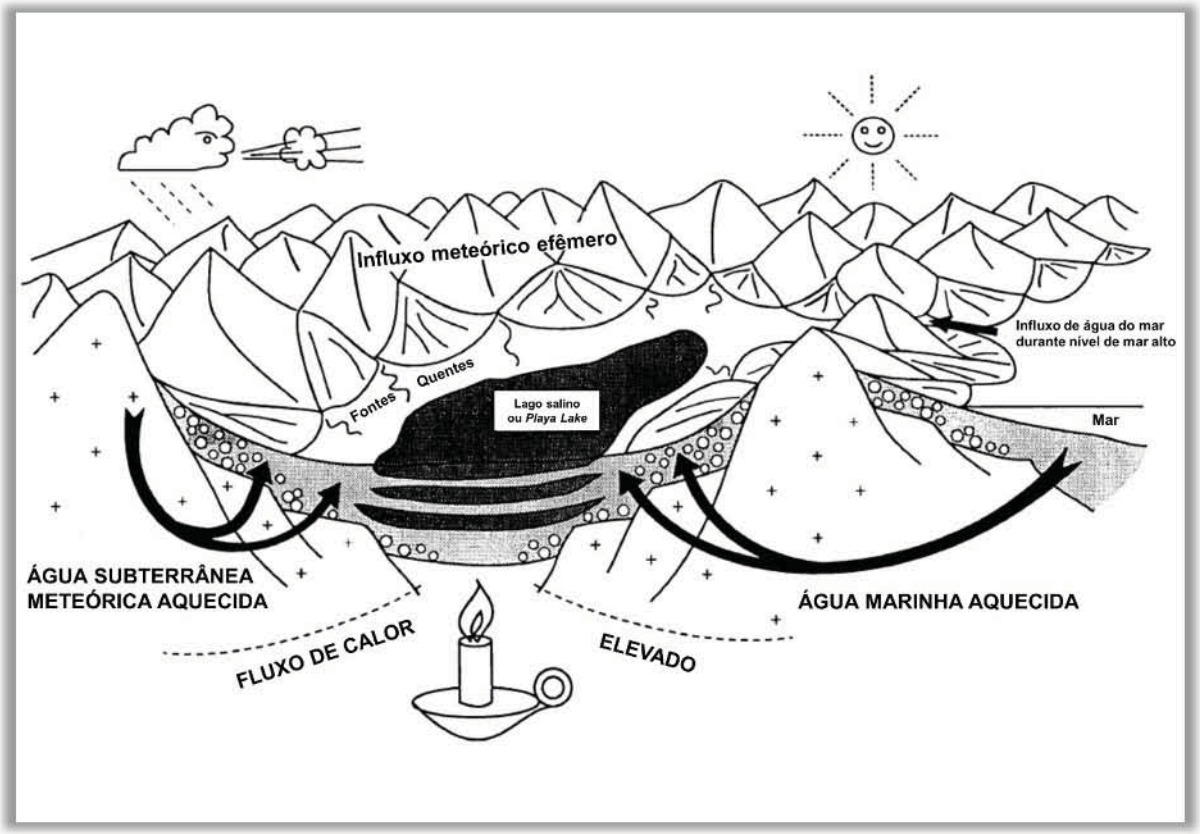
MSO_4> 0,5 $MHCO_3$ + MCO_3; além disso, ocorre enriquecida em metais pesados como Fe, Mn, Cu, Pb e Zn, em comparação com água normal do mar. No centro de espraiamento do Mar vermelho, onde a crosta oceânica se encontra sotoposta somente pela zona axial de rifte (4 a 30 km de extensão), salmouras hidrotermais enriquecidas em $CaCl_2$ e com uma clorinidade oito vezes maior que a da água do mar ocorrem em *vents* com temperaturas até 60^0C no substrato do oceano (ROSS, 1972). Estes são extremamente ricos em metais pesados, que se precipitam como sulfetos e óxidos, produzindo minérios estratiformes ricos em Pb-Zn-Fe (HACKETT; BISCHOFF, 1973). Sua origem é relacionada com a interação com basaltos do eixo do rifte (LUPTON; WEISS; CRAIG, 1977) ou evaporitos do Mioceno (WHITE, 1968), com taxa suficiente para encher a bacia em menos de 10 ma (ROSS, 1972).

Em riftes continentais modernos, exemplos de fluidos desse tipo são encontrados na Depressão Danakil e no Lago Assal. Na Depressão Danakil, intensa atividade hidrotermal relacionada a magmatismo caracteriza a zona axial do rifte de Afar na Etiópia (MARINELLI, 1971), na junção tríplice entre o rifte africano, o Mar Vermelho e os riftes Carlsberg. Fontes termais ricas em $CaCl_2$ alimentam lagos e piscinas salinas na Depressão Danakil junto ao triângulo de Afar. O Lago Giulietti, o maior dos lagos salinos, é localizado junto à região vulcânica ativa ao norte de Danakil. Tanto as águas das fontes termais, que giram em torno de 40 a 50^0C, como as salmouras do lago são enriquecidas em $CaCl_2$ (essas salmouras também têm alto raio Ca/Na e são relativamente pobres em K) e empobrecidas em $MgSO_4$, e uma concentração evaporativa extensiva dessas águas gera eventualmente a deposição de halita, silvita, carnalita e taquidrita, com a interação entre água do mar com basaltos sendo interpretada como sua origem mais provável.

O Lago Assal é um lago pequeno caracterizado por salmouras ricas em $CaCl_2$, entre a Etiópia e a Somália. Posiciona-se em um gráben ativo, que se extende do Golfo de Tadjoura em direção ao triângulo de Afar. Tem área de 54 km^2, com profundidade em torno de 20 metros, e é bordejado em sua direção nordeste por 60 km^2 de uma planície salina recoberta por uma espessa crosta de halita-gipsita (VALETTE, 1974). Bancos subaquosos de grandes cristais de gipso ocorre junto ao corpo do lago. Este é alimentado por numerosas fontes termais, com temperaturas em torno de 40 a 80^0C, localizados ao longo do perímetro do lago. Água do mar do Estreito de Goubet El Kharab move-se em subsuperfície pelas rochas basálticas com direção ao Lago Assal. Em trânsito, a água do mar de circulação em profundidade se

torna aquecida devido à fina litosfera existente, com Moho somente a poucos quilômetros de profundidade (RUEGG, 1975; LÉPINE; HIRN, 1992) e, presumidamente, reage com essas rochas basálticas antes de submergir pelas fontes termais em superfície como salmouras quentes ricas em $CaCl_2$ (SAN JUAN et al., 1990), como as da Cadeia Mesoatlântica anteriormente mencionada. Mistura dessas águas com águas mais frias menos alteradas de água do mar também provenientes de fontes termais, junto com concentração evaporativa, gera precipitação maciça de gipso, altas salinidades e composição enriquecida em cloreto de cálcio das salmouras do lago (SAN JUAN et al., 1990).

FIGURA 92 - ESQUEMA ILUSTRANDO A HIPÓTESE DA SURGÊNCIA DE SALMOURA HIDROTERMAL COMO ORIGEM DOS EVAPORITOS POBRES EM $MGSO_4$



FONTE: HARDIE (1990).

Em bacias extensionais, o maior gatilho para a circulação de salmouras hidrotermais é uma intrusão magmática na porção basal da bacia. Estas fornecem o aquecimento necessário nas águas subterrâneas existentes, que direcionam as células convectivas e promovem as reações hidrotermais com as rochas basálticas (STEFÁNSSON; BJORNSSON, 1982). Como riftes continentais são notáveis pelo caráter episódico do seu magmatismo e falhamento, estima-se que esses eventos

hidrotermais possam durar dezenas de milhões de anos (MOHR, 1982). Assim, a atividade hidrotermal seria certamente episódica, mas operativa durante uma parte substancial da longa história de um sistema rifte continental. Como consequência, depósitos evaporíticos, influenciados por circulação de fluidos hidrotermais, podem puntuar uma parte substancial do espesso registro estratigráfico de um rifte continental. Contudo salmouras de cloreto de cálcio também podem circular durante períodos no quais a atividade termal está em baixa. Nesses períodos, as salmouras resfriam-se a temperaturas ambientes de subsuperfície e se tornam águas de formação (fluidos baciais), se movendo acima da zona de água meteórica ativa. Entretanto, se falhamento ou subsidência por carga altera a topografia de circulação das águas subterrâneas de alguma forma, estas águas de formação enriquecidas em cloreto de cálcio podem mover-se à superfície por gravidade (convecção forçada), como ocorre no Mar Morto atualmente (HARDIE, 1990).

Água do mar, com sua alta concentração de potássio em relação às águas meteóricas, é geralmente assumida como a única fonte viável para evaporitos potássicos. Mas a concentração de potássio em salmouras hidrotermais modernas pode ser extremamente alta e essas maiores proporções de minerais potássicos fazem com que a probabilidade de ocorrer sais potássicos por evaporação dessas águas seja muito maior do que a possibilidade do mesmo fenômeno acontecer pela água do mar normal confinada. Na interação entre basalto e água do mar aquecida, quase todo o potássio presente na rocha é lançado para o fluido (THOMPSON, 1983). Basaltos e outras rochas vulcânicas de bacias continentais extensionais são ainda mais ricas em K_2O do que basaltos da Cadeia Meso-Oceânica (BARBIERI; SANTACROCE; VARET, 1982) e, assim, águas hidrotermais que reagiram com vulcânicas em riftes continentais podem ser relativamente ricas em potássio (HARDIE, 1990).

Uma especial manifestação da circulação hidrotermal de salmouras ricas em cloreto de cálcio em bacias rifte é a mineralização por Pb, Zn, Cu, Fe, Mn e barita nas fraturas relacionadas a falhas e em sedimentos permeáveis do rifte (MITCHEL; GARSSON, 1976; SAWKINS, 1982), ou como minérios estratiformes onde salmouras hidrotermais se depositam diretamente no substrato do corpo aquoso, como ocorre no Mar Vermelho (DEGENS; ROSS, 1969) e no Lago Kivi, no rifte do Leste Africano (DEGENS; KULBICKI, 1973). Uma indicação menos óbvia da contribuição de metais pesados associados a salmouras hidrotermais ascendentes à superfície são

concentrações altas desses metais pesados nos típicos minerais salinos, como as de Fe, Mn, Cu e Pb em anidritas de evaporitos da bacia Paradox, Pensilvânia, EUA (DEAN, 1987).

A extensão pela qual os fluidos ascendentes de $CaCl_2$ podem influenciar a composição química do lago depende obviamente do volume de seu fluxo em comparação com outros tipos de influxo na bacia. Para produzir carbonatos e evaporitos potássicos sem sais do tipo $MgSO_4$ por mistura de influxo de águas, estas têm de ser adicionadas ao sistema na seguinte proporção: mCa^{2+} acima de MSO_4 + ½ $mHCO_3$ + MCO_3. Como bacias fechadas exibem uma variedade de influxo de águas, uma gama de misturas envolvendo fluidos ascendentes ricos em $CaCl_2$ é possível. Em bacias continentais desconectadas com a água do mar, a mistura será restrita somente a águas não marinhas, mas contanto que a mistura final seja enriquecida em $CaCl_2$, o deposito salino final será composto de uma combinação de halita, silvita, carnalita, bischofita, taquidrita e antarticita em um sistema NaCl-KCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$-H_20. Gipso e carbonatos podem precipitar dependendo da quantidade inicial de sulfatos e íons bicarbonato na salmoura antes da concentração evaporativa. Caso haja mistura também com água do mar, espera-se a mesma sequência sem a presença da antarticita, e a da taquidrita somente se houver uma relação de 5:1 entre o fluido $CaCl_2$ e a água do mar (HARDIE, 1990).

Uma história hidrológica para bacias áridas não marinhas irá resultar em uma sequência deposicional de evaporitos de lago salino alcalino de água profunda (carbonatos betuminosos – gipso/anidrita laminados – cumulado de halita) capeados por halitas de *playa lake* salino carreando sais potássicos pobres em $MgSO_4$ (HARDIE, 1990).

Dessa forma, bacias áridas que passam por ciclos de preenchimento e ressecamento terão influência desses fluxos ascendentes, mesmo que em quantidades pequenas, mas constantes; durante períodos de maior lâmina de água a influência será mínima, mas durante os estágios de *playa lake* salino, esse pequeno fluxo de salmoura hidrotermal pode se tornar a fonte dominante dos solutos na qual esses sais potássicos podem se precipitar para registrar o término desses ciclos. A fase de água profunda desse ciclo evaporítico pode ser prolongada ao estágio de deposição dos evaporitos potássicos, caso a principal fonte de influxo para o lago, no caso, rios perenes, continuem a suprir a bacia numa taxa que balanceie as perdas por evaporação. Se a bacia não tem nenhuma saída de superfície que permitiria a

salmoura escapar como fluxo de subsuperfície, uma salmoura perene profunda pode progressivamente aumentar sua salinidade além da halita, e ir para um estágio mais amargo com moderado decréscimo na profundidade da salmoura (HARDIE, 1990).

Hardie (1990) chamou a atenção para os evaporitos marinhos não usuais da Bacia de Sergipe-Alagoas - Bacia do Congo. Na Bacia de Sergipe-Alagoas, a sequência evaporítica do Membro Iburá, Formação Muribeca, é composta por ciclos de halita, carnalita e silvita, com espessura em torno de 800 metros, ou seja, pobres em evaporitos do tipo $MgSO_4$ (MEISTER; AURICH, 1972). Mais significantemente, diversos desses ciclos são compostos por espessas unidades do mineral não usual e muito solúvel de $CaCl_2$ taquidrita ($CaCl_2.MgCl_2.12H_20$); este mesmo mineral com sequência também espessa é encontrado na Bacia do Congo, na porção africana (BELMONTE et al., 1965; RUITER, 1979). Esses depósitos de sal ricos em $CaCl_2$ não podem ser precipitados da evaporação da água do mar com sua composição atual, embora existam relatos na literatura de que a composição da água do mar no Cretáceo tenha sido diferente da atual (HARDIE, 1996; LOWENSTEIN, 2014; ver subitem *Composição química da água do mar no cretáceo*), um dilema geoquímico também notado por outros autores (WARDLAW, 1972; FRANKS; NAIRN, 1973; BORCHERT, 1977). Importante ressaltar que estudos realizados por Wardlaw (1972) confirmaram sua condição de precipitados primários, conclusão essa suportada por evidências texturais (WARDLAW, 1972; SZATMARI et al., 1979).

Ideias da época para sua explicação partiam do conceito de bacias de pré-concentração próximas ao novo assoalho oceânico, mas a cristalização fracionada da água do mar em uma série de bacias de pré-concentração não leva à formação de uma salmoura rica em $CaCl_2$, como é demostrado durante as operações de fracionamento na manutenção de sais comerciais (HERMANN, 1973).

Esses depósitos são caracterizados por espessos ciclos de Halita (100%), Halita – Carnalita (35-90, 10-65% respectivamente), Halita-Carnalita-Taquidrita (0-50; 0-40; 5-100% respectivamente (WARDLAW, 1972); dados do autor para a Bacia de Sergipe. Em seu artigo de 1972, Wardlaw atesta evidências texturais de precipitação primária desses sais, fundamental para o entendimento da gênese do depósito, excluindo qualquer tipo de explicação que sugira alteração pós-deposicional, como em Borchert (1977). Assim, cada sequência cíclica registra a concentração evaporativa progressiva dessas salmouras primárias de cloreto de cálcio, como ocorre hoje no Mar Morto. Esse autor reconheceu a necessidade de um influxo de $CaCl_2$ não

marinho para explicar a mineralogia primária desses depósitos. Tais evidências, em conjunto com as apresentadas neste trabalho, com a medição, por exemplo, de altos valores de SMOW da água de precipitação da calcita em análise de isótopos agrupados, típica de regimes fechados, possivelmente a partir da alteração da água do mar, podem sugerir que essas salmouras hidrotermais tiveram grande influência como fonte de solutos em toda a sequência Aptiana do Atlântico Sul, tanto na precipitação dos carbonatos da fase *sag*, principalmente na Bacia de Santos, como em evaporitos precipitados em estágios mais avançados de concentração como a Taquidrita, que ocorrem além de grande espessura na Bacia de Sergipe-Alagoas, também como interlaminados com carnalita e silvita na Bacia de Santos.

Desse modo, as formações de taquidrita, tanto na bacia do Congo como na bacia de Sergipe-Alagoas, não parecem ser de origem marinha direta, uma vez que não há intercalação com camadas de calcita e/ou gipso, e foram cristalizadas diretamente no topo de conglomerados continentais ou folhelhos e capeados por rochas similares. Os teores de bromídio e rubídio, no entanto, são similares aos de depósitos marinhos. Fazendo o exercício de se considerar a origem do cloreto de cálcio nesses depósitos, se salmouras provenientes da dolomitização da água do mar de outros depósitos de potássio e/ou halita fossem a fonte, estes poderiam apresentar os valores de bromidio e rubídio citados. No entanto não há predecessores desses depósitos na área, sendo tal fonte improvável. Muito mais factível é que esses depósitos tenham sido formados por salmouras similares a que ocorrem em riftes modernos (fontes termais na Depressão de Afar).

De acordo com Garrett (2004), se durante o Cretáceo, essas salmouras de $CaCl_2$ fluíssem para um lago tipo *playa* continental fechado em uma bacia subsidente, com clima árido e por tempo suficiente, esses depósitos teriam sido formados sem cristalizar ao mesmo tempo calcita e gipsita. Esse fato corrobora as análises de salmouras em inclusões fluidas de halita nos dois depósitos, os quais ocorrem com 23,1-24,6% de Ca, 4,8-5,9% de Mg e 0,42-0,49 de K, sem detecção de sulfato (TIMOFEEFF et al., 1998). A natureza geotermal dessas salmouras teriam sido uma necessidade na formação desses depósitos, uma vez que, no presente, mesmo nos desertos mais áridos, como o Lago Bristol e Mar Morto, a bischofita raramente se forma e a taquidrita nunca é cristalizada, exceto por raros minerais ocasionais. Podem se formar em áreas de baixa umidade como o altiplano andino ou Antártica em

quantidades ínfimas, mas os depósitos espessos de taquidrita se concentram nas zonas mais tropicais no registro geológico estudado até o momento.

Como exemplo dos processos evaporativos no presente, no Lago Magadi, *pools* de salmouras geotermais evaporam a temperaturas de 45 a 85^{0}C, e têm formado toneladas de depósitos de trona (GARRETT, 2004). Salmouras geotermais desse tipo, portanto, podem ter atuado nas Bacias de Congo, Sergipe-Alagoas e Santos, contribuindo para a formação dos depósitos evaporíticos em questão. Corrobora essa ideia o fato desses depósitos ainda apresentarem temperaturas anomalamente altas, como 44^{0}C a 500 metros de profundidade na mina de Sergipe (MRAZ et al., 1996).

Evidências de mineralização hidrotermal durante o Cretáceo tardio são disseminadas nas bacias riftes do Atlântico Sul. Ao longo da borda leste falhada da Bacia do Gabão, em Krossou, depósitos de Pb ocorrem em arenitos como cimentos e veios preenchidos com galena, pirita e menores quantidades de esfalerita, barita, smithsonita e calcopirita (CAIA, 1976). Nas bacias costeiras da Angola, depósitos de Zn são encontrados perto de Loeto, em carbonatos gipsíferos e siliciclásticos do Aptiano inferior, enquanto que depósitos de Cu são disseminados na Formação Cuvo Superior da Bacia de Kwanza, lateralmente equivalentes aos evaporitos aptianos *'sel massif'* (VAN EDEN, 1979; CAIA, 1976) e na Calha Benue na Nigéria (LAZNICKA, 1976). Na Bacia de Mossassedes, em Angola, barita e camadas de carbonatos manganesíferos ocorrem em camadas de gipso de idade Aptiana (FRANKS; NAIRN, 1973).

Outra fonte de evidência provém da elevada concentração de metais nos minerais evaporíticos analisados das bacias de Gabão, Congo, Angola e Sergipe. Wardlaw e Nichols (1972) determinaram a concentração de elementos traços na halita, carnalita e taquidrita nessas bacias, com a concentração de Zn maior que a média em comparação com depósitos de halita de mesma idade aptiana ao redor do mundo (4.9-7.5 ppm. 0.01-1.5ppm respectivamente), enquanto que a barita apresentou valores ligeiramente superiores (2.8-3.6 ppm versus 0.9-2.7 no range mundial). Na carnalita, os valores foram considerados anomalamente altos para Zn (6.2-7.8 ppm versus 0.22-1.47 do range mundial), Cu (3.6-4 ppm versus 0.64-3.2 ppm do range mundial) e Mn (0.6-0.7 ppm versus <0.01-0.23 ppm do range mundial). Para as taquidritas, esses autores estimaram que as concentrações de Pb tinham de 3300 a 44000 vezes o valor esperado em comparação com a água do mar.

Nunn e Harris (2007) já propuseram como origem da salinidade dos lagos rifte na seção Aptiana da Bacia de Santos a interação da água do mar em contato com os basaltos da Cadeia Vulcânica Walvis-Rio Grande, que chegaria à superfície em forma de fontes, ao invés do modelo corrente, que propõem transgressões da água do mar sob essa barreira em influxos periódicos. Esses autores salientaram que grande parte das bacias Fanerozóicas com grandes espessuras de evaporitos compartilha de uma mesma paleogeografia, em que um lago profundo ou mar é separado do oceano por uma barreira limitante. Além do caso especifico do Pré-Sal, citam os depósitos de sal do Messiniano do Mar Mediterrâneo e a depressão da porção norte do Mar Cáspio. Como fatores indicativos dessa salinidade, citam a) espessa formação de sal na Bacia de Kwanza na seção rift (BATE et al., 2001); b) alto conteúdo de estrôncio nos carbonatos e alto conteúdo de boro em ilitas da Bacia de Campos (CARVALHO et al., 2000); C) evidências mineralógicas e de biomarcadores em folhelhos da Bacia de Campos e Espírito Santo (MELLO et al., 2001); d) alto gamacerano em análise de óleos *sin-rift* na Bacia de Kwanza (SCHIEFELBEIN et al., 2000). Entretanto, os autores salientam que essa salinidade não teria sua origem obrigatoriamente ligada a essa interação da água do mar com essa barreira vulcânica, citando como outras fontes de alta salinização desses lagos a possível evolução geoquímica das águas meteóricas em subsuperficie, concentradas por evaporação em regime de clima árido, típico de *playas lake*, tendo o Vale da Morte nos EUA como exemplo. Outra possibilidade aventada é que as águas desses lagos sejam marinhas originalmente concentradas por evaporação, mas tal hipótese foi descartada devido às análises químicas e paleontológicas existentes. A hipótese dessa tese, como já dito anteriormente, acredita que a evolução química do corpo aquoso, de acordo com os dados apresentados, mostra evidências que sua composição final teria forte influência da mistura de salmouras hidrotermais com águas da porção intena do rifte. Nas simulações que realizaram para provar essa hipótese com softwares de modelagem geoquímica, Nunn e Harris (2007) chegaram às conclusões de que somente infiltração marinha não é suficiente para manter lagos de grande extensão em área - com a simulação mais otimista chegando a 70% (alta permeabilidade da barreira e clima úmido), e a pessimista chegando a 20% (baixa permeabilidade e clima árido) - podendo chegar a valores ínfimos devido às condições topográficas, mas que, por outro lado, podem servir de grandes fontes de soluto para a bacia em razão da alta concentração de sólidos dissolvidos na água do mar se comparada à dos rios.

Trabalhos de Jackson, Cramez e Fonck (2000) e Mohriak e Leroy (2013), além de citarem a cadeia vulcânica Walvis-Rio Grande como mantenedora do isolamento do paleolago em relação ao mar, também citaram a existência de SDR's como resultado do desenvolvimento de uma crosta proto-oceânica nos centros de espraiamento iniciais, que em certas localidades serviriam de substrato para a deposição tanto dos carbonatos como dos evaporitos, podendo ser interpretados em diversas linhas sísmicas regionais. Esse fato corrobora ainda mais a possível expressiva influência de salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ como uma das principais fontes de solutos.

7.3.3 Composição química da água do mar no Cretáceo

Na literatura recente, tem-se documentado a partir de estudos de inclusões fluidas em halita (LOWENSTEIN et al., 2001; TIMOFEEF et al., 2006), e a partir do conteúdo de Mg de fósseis calcíticos (SANDBERG, 1983, 1985; MORSE, 1997), que a composição dos íons maiores da água do mar (Mg^{2+};Ca^{2+};K^{+};Na^{+};SO_4^{2-};Cl^{-};HCO_3^{-}) variou no eón Fanerozoico. Essas mudanças são registradas na mineralogia de carbonatos marinhos inorgânicos (oceanos calcíticos x oceanos aragoníticos). Há crescentes evidências que flutuações na química dos íons maiores da água do mar, em particular na razão Mg^{2+}/Ca^{2+}, também influenciaram a mineralogia dos organismos recifais (DICKINSON, 2002, 2004). As causas para as variações de longo termo da química dos oceanos incluem flutuações na descarga de águas hidrotermais através da cadeia meso-oceânica (HARDIE, 1996), muda3nças na atividade vulcânica e taxa de intemperismo continental (BERNER, 2004; DEMICCO et al., 2005; ARVIDSON et al., 2006) e variações na quantidade de dolomita formadas nos oceanos (HOLLAND; ZIMMERMANN, 2000; HOLLAND, 2005).

A evaporação, em equilíbrio, a condições de 25^0C de temperatura, da água recente do mar, produz águas concentradas em sais do tipo $MgSO_4$. Hardie (1996), entretanto, pontuou que evaporitos com composição $MgSO_4$ são relativamente raros no registro geológico e restrito a determinados intervalos (Pré-Cambriano tardio, Permiano e Cenozoico). A maioria dos evaporitos potássicos Fanerozoicos não possui esses sais, contendo, de fato, minerais como silvita (KCl), carnalita ($KMgCl_3$) e taquidrita ($CaCl_2$) (Cambriano-Missipiano; Jurássico-Cretáceo). A explicação proposta pelo autor trabalha a ideia de que a composição da água do mar ao longo do tempo

geológico é definida preponderantemente pela razão entre a composição média das águas fluviais e salmouras hidrotermais provenientes das cadeias meso-oceânicas em adição com a precipitação de fases sólidas de $CaCO_3$ e SiO_2. Oceanos com composição do tipo $CaCl_2$ e pobres em SO_4 em estágios de concentração evaporativa, como interpretado para o período Aptiano, coincidem com períodos de rápido espraiamento oceânico, alto influxo de salmouras hidrotermais nas cadeias meso-oceânicas, e elevado nível do mar. Explicações para excursões negativas no isótopo de estrôncio nesse período também invocam essas mesmas razões como causa (JONES; JENKINS, 2001).

Essa interpretação para a composição média dos oceanos no período Aptiano, corrobora ainda mais a ideia suportada nessa tese, uma vez que apesar de os dados geoquímicos suportarem uma origem hidrotermal para as salmouras do tipo $CaCl_2$, através da reação da água do mar com a barreira vulcânica Walvis-Rio Grande, ela também permite que fossem geradas salmouras do tipo $CaCl_2$ diretamente a partir da água marinha inalterada, após concentração evaporativa, no paleolago Barra Velha.

7.3.4 Significado químico dos fluidos ricos em cloreto

Fluidos crustais ricos em cloreto tendem a ser ricos em cálcio, em relação à água do mar evaporada de clorinidade similar (MCCAFFREY et al., 1987), a não ser que não haja fontes de cálcio para serem lixiviadas da rocha parental. A evolução de salmouras em sistemas evaporíticos pode levar a altos teores de cálcio como resultado de dolomitização (WARREN, 2006) ou lixiviamento do plagioclásio em rochas cristalinas. Existe uma consequência importante do alto teor de cálcio em fluidos salinos: muitos outros ânions importantes na natureza formam sólidos insolúveis com cálcio, como anidrita ($CaSO_4$), calcita ($CaCO_3$), apatita ($Ca_5PO_4^3(OH, F,Cl)$) ou fluorita (CaF_2). Desse modo, se um fluido é rico em ânions cloreto, saturação com essas fases manterá baixa a concentração desses ânions carreados em fluxo. Para a maioria dos fluidos crustais, a carga de cátion balanceia a carga de cloreto em uma aproximação razoavelmente boa.

Yarley and Graham (2002), mostrando dados de sedimentos e rochas depositados em ambientes de margem continental passiva, expuseram a possibilidade de altas salinidades para fluidos crustais nesses ambientes, com

composições aproximando a saturação de halita mesmo em rochas das fácies anfibolito, muito maior que em contextos de riftes oceânicos e prismas acrescionários.

Para o plagioclásio, a reação de troca de cátions de sódio e cálcio entre albita e anortita (conservando alumínio) é dada pela equação a seguir:

$2NaAlSi_3O_8 + Ca^{++} = CaAl_2Si_2O_8 + 2Na^{+} + 4SiO_2$

Para fluidos com diferentes concentrações de cloreto, equilibrado com a equação acima sob as mesmas condições, o raio Na/Ca deve variar. Se a clorinidade é alta, de modo que aNa^{+} e aCa^{++} são relativamente altos, Na/Ca será relativamente baixo, e cloreto de cálcio chega a ser o fluido predominante na solução, como é observado em algumas bacias sedimentares e depósitos do tipo MVT Pb-Zn. Um experimento clássico de Orville (1972) demonstrou que para 1m de cloreto em solução a 700^0C e 200 Mpa, o sódio é fortemente particionado no fluido, mas, como previsto pela teoria, este não é o caso para soluções mais concentradas. Shmulovich and Graham (2008) encontraram sob experimento detalhado que há uma forte dependência do raio Na/Ca do fluido com relação à clorinidade a 500Mpa e 700 graus, com os fluidos mais concentrados (64 molal) mostrando pouca diferença entre o raio Na/Ca do plagioclásio e do fluido. Como albita crustal é o único plagioclásio estável, é a troca entre albita e outras fases ricas em cálcio que controla o raio Na/Ca do fluido. Em muitas bacias sedimentares, a calcita é a fase cálcica dominante, e, assim, a constante de equilíbrio irá incluir um termo relacionado à pressão parcial de CO_2.

A formação de complexos de cloreto tem sido documentada experimentalmente para diversos elementos como Pb, Zn, Fe e Ca (SEWARD, 1984; RUAYA; SEWARD, 1986; HEINRICH, SEWARD, 1990; WILLIAMS-JONES; SEWARD, 1989; ROSELLE; BAUMGARTNER, 1995). Tipicamente progressivos, grandes complexos são estabilizados com a atividade alta de cloreto e a concentração dos metais em solução aumenta com a concentração de cloreto a uma taxa característica da estoquiometria do complexo dominante.

7.4 CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA E A DEPOSIÇÃO DOS *BASINWIDE EVAPORITES*

Através do registro geológico, Pope, Grotzinger e Schreiber (2000) notaram que a transição entre carbonatos de plataforma ou de uma construção carbonática isolada e os evaporitos sotopostos é comumente definida por uma assembleia de

estromatólitos ou carbonatos interlaminados e evaporitos. Os estromatólitos dispõem de texturas laminadas que variam de peloidal e descontínuas em uma escala de milímetros a poucos centímetros a isópaca e continuamente laminada em uma escala de centímetros a poucos metros, podendo ser composta de calcita fibro-radial, micrita ou dolomita. Eles observaram que essas texturas isópacas são incomuns em carbonatos marinhos de plataforma permanentemente conectada com o oceano e que aparentemente se desenvolveram em ambientes transicionais carbonático-evaporíticos relacionados ao isolamento da bacia e rebaixamento hidrostático, levando a um incremento da temperatura, salinidade e anoxia relacionada à estratificação da coluna de água, com a resultante restrição ecológica criando oportunidade para o crescimento estromatolítico isópaco. Esse crescimento é interpretado como formado via precipitação química *in situ* de incrustações calcíticas no substrato do oceano, possivelmente dolomíticas, sem a presença de tapetes microbiais. Esse fato é interpretado por Warren (2006) não como ausência dos tapetes microbiais, mas sim como uma suplantação dos efeitos fototáticos utilizados para a interpretação de biofilmes, devido às altas taxas de precipitação inorgânica.

Esse cenário de restrição ao abastecimento oceânico é uma forma interessante de pensar a precipitação desses calcários acamadados, restringindo ecologicamente o ambiente e permitindo sua formação como evaporito, sendo importante ressaltar que no Aptiano do Atlântico Sul a bacia sempre manteve um caráter estritamente continental até a fase final de deposição dos evaporitos, facilitando o desenvolvimento dessas crostas.

Com os resultados apresentados até o momento, consegue-se explicar o acamadamento dos carbonatos estudados de acordo com os critérios petrográficos estabelecidos por Lowenstein e Hardie (1985) para a distinção de crostas evaporíticas em *playas-lake*. Além disso é proposto que as salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$, interpretadas a partir de medições SMOW da paleoágua com os isótopos agrupados (possivelmente a partir de infiltração marinha cretácico (oceanos do tipo $CaCl_2$)), misturadas com um corpo aquoso alcalino típico proveniente de rochas basálticas do entorno da bacia em regime fechado possam ter saturado o paleolago Barra Velha em bicarbonato de cálcio e permitido sua precipitação como carbonatos evaporíticos.

No entanto, por essa situação representar uma raridade no registro geológico, se faz necessária uma explicação no contexto geotectônico para a coerência da hipótese. Partindo dessa premissa, o autor propõe analisar a sequência *sag* aptiana

da Bacia de Santos, dos carbonatos à halita do topo, em uma grande sequência evaporativa abaixo do nível do mar e em regime fechado, como é proposto por Warren (2006) para a explicação dos evaporitos de extensão bacial (*'basinwide evaporites')*.

Diferentemente das plataformas evaporíticas, que podem estar ligadas a condições climáticas e eustasia em períodos de *greenhouse* (plataformas epíricas de *greenhouse*), evaporitos de extensão bacial (*Basinwide Evaporites*) estão relacionados a estágios tectônicos particulares do ciclo de Wilson (A-H; WARREN, 2006). Os requisitos para a formação desses tipos de evaporitos, os quais incluem que a bacia seja hidrologicamente fechada e que haja uma enorme fonte de salmoura para o suprimento de íons, significam que todas as camadas de sais muito espessas devam derivar da água do mar e o único mecanismo capaz de suprir esse volume é a infiltração em direção a uma depressão isolada abaixo do nível do mar. Para tanto, o isolamento de grandes depressões tectônicas capazes de acumular evaporitos exige sistemas com alta continentalidade.

Dessa forma, há somente alguns estágios no ciclo de placas tectônicas (Ciclo de Wilson) em que evaporitos de grande extensão em área possam ser formados. Um é quando uma bacia oceânica incipiente está se expandindo e subsidindo para se tornar um substrato oceânico capeador de evaporitos. A bacia acumuladora é embasada por sedimentos continentais e basaltos e rodeados por crosta continental, se constituindo em uma depressão abaixo do nível do mar hidrograficamente isolada, comumente separadas do mar por uma barreira topográfica (estágio B para estágio C). O outro é duas massas continentais juntas ao longo de um cinturão de sutura irregular para criar bacias oceânicas abaixo do nível do mar e bacias do tipo *foreland* (estágio E para estágio F; Figura 93).

Esses depósitos salinos gigantes não tem análogos quaternários modernos (Figura 94). Eles são resultado de uma combinação de processos tectônicos e climáticos não presentes no mundo atual. Influxo de salmoura para essas depressões evaporíticas tende a ser mantido por infiltração contínua de água subterrânea marinha em direção à depressão, com ocasional inundação marinha sobre a barreira. Essa hidrologia é ligada a climas áridos, na medida em que essas são as zonas das superfícies oceânicas onde há sempre o potencial de se perder mais água da bacia do que pela entrada via combinação de infiltração de água subterrânea e inundações de superfície. Assim, ao longo do tempo, a ocorrência de sedimentos evaporíticos caracteriza os mesmos dois cinturões longitudinais dos evaporitos holocênicos, mas

o que não é constante é o volume depositado nessas latitudes, razão pela qual não há exemplos quaternários de mega-halitas.

As halitas acamadadas maiores e mais espessas se formam atualmente em cinturões colisionais quaternários situados acima do nível do mar, como bacias do tipo *'piggyback'* lacustres em salares da América do Sul (BOBST et al., 2001; JORDAN et al., 2007). Os únicos exemplos quaternários de riftes abaixo do nível do mar alimentados por infiltração marinha são de pequena escala e incluem o Lago Assal, no Djibouti, e as halitas pleistocênicas (sem sais do tipo $MgSO_4$) da Depressão Danakil (GASSE; FONTES, 1989; HUTCHINSON; ENGELS, 1970). Águas de influxo atuais na depressão Danakil são continentais/hidrotermais e não marinhas, de forma que os precipitados modernos não ocorrem com sais do tipo $MgSO_4$. No Pleistoceno, o influxo na mesma região era infiltração marinha/hidrotermal, de forma a precipitar kainita. No passado geológico recente, o melhor exemplo de infiltração marinha evaporítica de larga escala são as espessas camadas de halita miocênicas em profundidade no Mar Vermelho (BOSWORTH; HUCHON; MCCLAY, 2005).

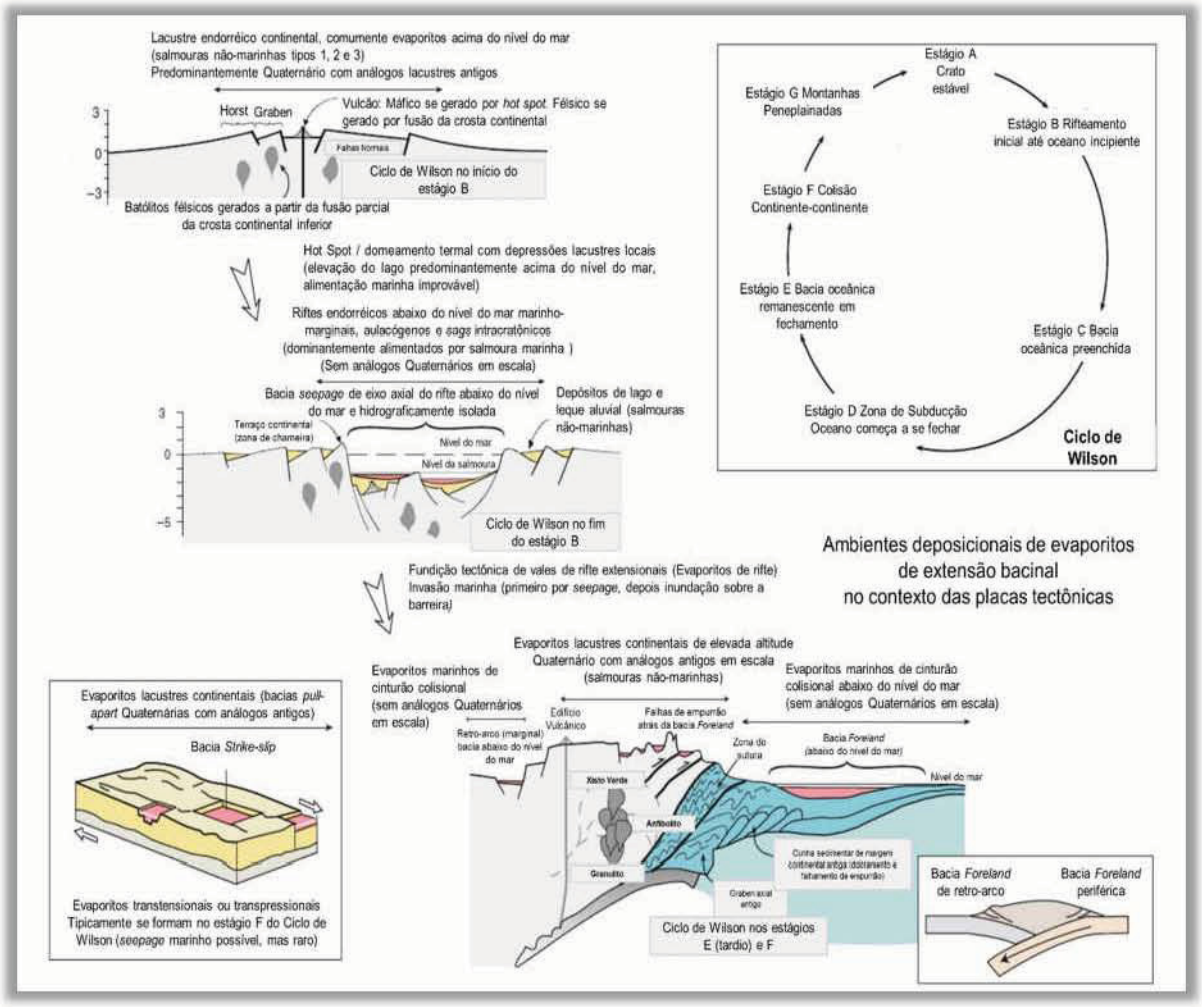
Evaporitos depositados em riftes continentais antigos que passam a bacias oceânicos incipientes têm um preenchimento sedimentar que pode ser subdividido em pré-rifte, sin-rifte e pós-rifte. Acumulações pré-rifte são litologias anteriores ao início de grande falhamento extensional que define um rifte. Sedimentos sin-rifte são depositados em uma zona subsidente que espessa em direção às falhas normais ativas ao longo da margem rifteada. Existe uma inconformidade bem definida no contato inferior entre os sedimentos pré-rifte e sin-rifte. O pacote sin-rifte tipicamente expande sobre uma área maior com o tempo devido à subsidência relacionada às falhas normais atuantes. Essa expansão é associada com *onlap* das superfícies sedimentares e é usualmente reconhecida em refletores sísmicos. Sedimentos pós-rifte são depositados quando as falhas normais delimitadoras do rifte não são mais atuantes, sendo depositados sobre os limites dos grabens.

Quando essa classificação é aplicada a preenchimentos evaporíticos espessos que se acumularam em margens divergentes, as megahalitas podem se depositar como pacotes sin-rifte com perfis de grabens bem definidos, como exemplificado pelas várias bacias salíferas triássicas do cinturão do Atlântico Norte, permianas e triássicas da Europa e do Mar do Norte (WARREN, 2010). Entretanto, diversas bacias salíferas em margens divergentes mostram que espessas acumulações de halita são pós-rifte ao invés de sin-rifte, sendo esta a interpretação

para as bacias Aptianas do Atlântico Sul segundo Warren (2010). Para este autor, a extensão lateral das camadas salíferas nessas bacias não são definidas por uma crosta transicional sobre o limite dos grabens, mas sim por um contato direto com basaltos de substrato oceânico da crosta oceânica (SALVADOR, 1987; JACKSON; CRAMEZ; FONCK, 2000; MOHRIAK, 2005, 2014). Uma vez que a barreira hidrológica que facilitou a hidrologia dessas halitas (bacias abaixo do nível do mar) também era uma barreira vulcânica (Cadeia Walvis - Rio Grande), tem-se a proposição segundo sua argumentação que as massas salíferas Aptianas do Brasil/África nunca estiveram em contato deposicional direto, sendo separadas por uma cadeia meso-oceânica basáltica, interpretação semelhante à de Mohriak e Leroy (2013) presente na geologia regional dessa dissertação.

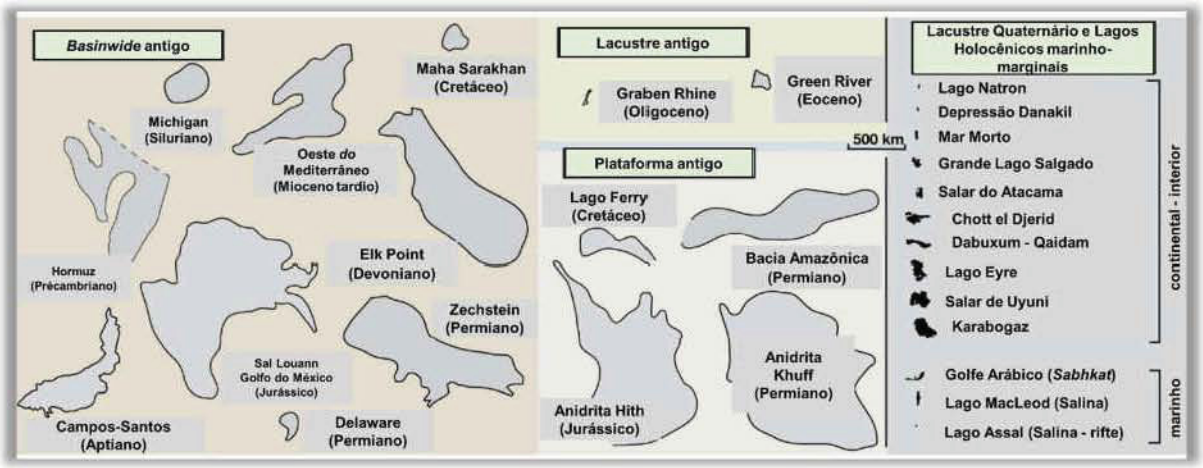
Recentemente também, Huismans e Beaumont (2011) propuseram que, comparado com modelos em profundidade 1D, as bacias pós-rifte mesozóicas do Atlântico são melhor explicadas por um modelo que inclui noções de dissociação entre as porções superiores e inferiores da litosfera durante o estiramento, com estilos extensionais contrastantes acima e abaixo do nível de dissociação, e progressivo direcionamento da extensão crustal para o eixo do rifte, o que, por sua vez, teria facilitado a formação de grandes áreas pós-rifte que seriam tanto abaixo do nível do mar como hidrograficamente isoladas.

FIGURA 93 - ESTÁGIOS DAS PLACAS TECTÔNICAS, DE ACORDO COM O CICLO DE WILSON, EM QUE É POSSÍVEL A FORMAÇÃO DE EVAPORITOS DE EXTENSÃO BACIAL (*BASINWIDE EVAPORITES*)



FONTE: WARREN (2016).

FIGURA 94 - AMBIENTES DEPOSICIONAIS EVAPORÍTICOS QUATERNÁRIOS MOSTRANDO ANÁLOGOS DE MESMA ESCALA SOMENTE PARA SISTEMAS LACUSTRES ANTIGOS



FONTE: WARREN (2012).

7.4.1 Importância do isolamento hidrográfico

Depósitos evaporíticos lacustres continentais modernos acumulam-se exclusivamente em bacias hidrologicamente fechadas ou endorreicas. Da mesma forma, bacias evaporíticas alimentadas por infiltração marinha requerem isolamento hidrográfico completo do oceano e nível de água abaixo do nível do mar, de forma a manter o fluxo contínuo da salmoura (WARREN, 2006).

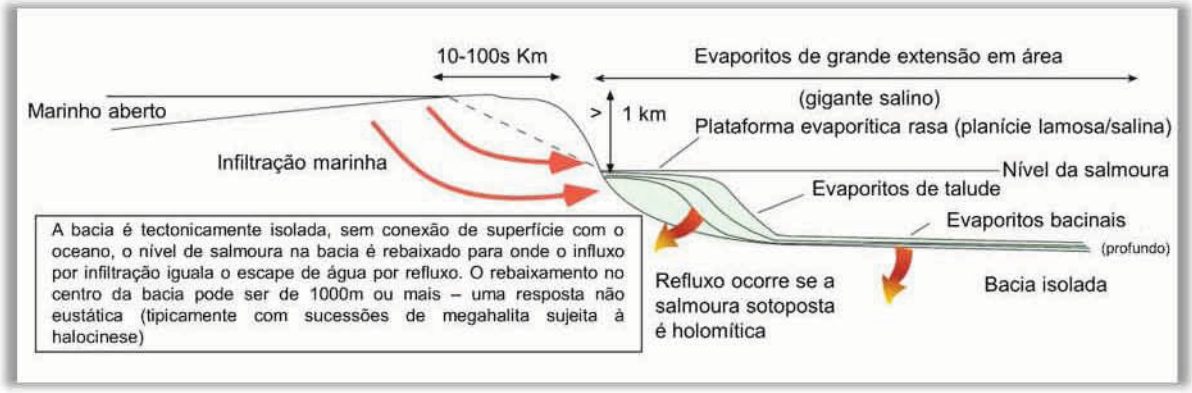
Uma bacia evaporítica capaz de acumular uma quantidade espessa de crostas evaporiticas é sempre localizada em uma grande depressão isolada, onde no auge da infiltração marinha, mais água é perdida por evaporação do que como influxo por fontes ou superfície. O nível de água na bacia é rebaixado até o volume da água perdida igualar-se ao volume de influxo (equilíbrio hidrológico). Um gradiente potenciométrico entre o nível de água da bacia e da água marinha ao seu redor se estabelece, de forma que uma bacia evaporítica precisa ser uma bacia do tipo *underfilled*. Essas grandes depressões na superfície atraem não somente água subterrânea marinha, como água subterrânea de áreas adjacentes em superfície (WARREN, 2006).

Diferentemente do pouco volume relativo dos sais alimentados por infiltração marinha depositados na depressão do Lago Assal, no Djibouti, melhor exemplo atual de uma bacia *Deep Basin - Shallow Water* e também o melhor análogo para as condições hidrológicas reinantes no Aptiano da Bacia de Santos, os volumes de sais depositados em bacias rifte-sag do passado podem ser enormes. Especificamente no

Atlântico Sul, a bacia salífera tinha aproximadamente 2500km de comprimento, em torno de 400km de extensão em sua porção mais austral na Bacia de Santos e se acunhava em direção ao norte para menos de 100km de extensão na Bacia de Sergipe-Alagoas. Anteriormente à halocinese, a espessura original do sal, de acordo com cálculos de balanço de massa, nas várias sub-bacias era em torno de 2km (SZATMARI, 2000). Grande parte do sal foi depositado como halita em uma série de lagos salinos em uma depressão continental rifte pré-existente, com o substrato aproximadamente 2km abaixo do nível do mar. Inundação marinha terminou o isolamento da depressão com relação ao mar no Aptiano tardio (DIAS, 1998; SZATMARI, 2000). Na Bacia de Santos, há também intercalações de sais amargos (taquidrita/carnalita/silvita) junto aos depósitos de halita, e a presença de taquidrita ($CaMg_2Cl_6.12H_20$) pode ser uma evidência de que as hipotetizadas salmouras hidrotermais do tipo $CaCl_2$ atuaram no suprimento de cálcio até os estágios finais da deposição evaporítica (Figura 95).

De acordo com Warren (2006), o preenchimento dessas bacias evaporíticas de extensão bacial do passado começa dominado por sais laminados e ressedimentados de água profunda que passam para seções mais rasas compostas de salinas, *mudflats* e *playas* continentais. Texturas de *playa-lake* e salina dominam o registro desses depósitos, embora depósitos baciais e de talude (*slope*) possam também ocorrer, especialmente nos estágios iniciais de cada ciclo deposicional. Algumas vezes, nos estágios gipsíferos desses preenchimentos, é construída uma área plataformal na bacia, com laminitos sulfatados de água profunda se acumulando na porção central. Em outros momentos, essa porção já preenchida se torna mais rasa e conectada a todos os ambientes deposicionais da área.

FIGURA 95 - DESENHO ESQUEMÁTICO DA CONFIGURAÇÃO DE FÁCIES EVAPORITÍCAS NA DEPOSIÇÃO DE EVAPORITOS DE EXTENSÃO BACIAL (*BASINWIDE EVAPORITES*)



FONTE: WARREN (2016).

Essa transição gipso-halita em diversos *basinwide evaporites* pode ter sido representada no Atlântico Sul, pelo menos em suas porções mais superiores, pela transição carbonatos evaporativos-halita, uma vez que como proposto antes, a interação de águas derivada do intemperismo do basalto na porção interior do rifte e de salmouras hidrotermais derivadas da reação em profundidade entre água do mar e a barreira vulcânica Walvis-Rio Grande teria saturado o paleolago em carbonato de cálcio, com raros ânions de sulfato, ressaltando-se a importância de rochas vulcânicas na alteração de *chemical divides* em bacias evaporíticas. Este modelo não exclui a presença pontual de camadas de gipso na sequência, as quais podem ser explicadas por transgressões eventuais da água do mar sobre a barreira vulcânica, sendo este processo a exceção e não a regra (Figura 97).

Em termos de hidrologia, durante a transição Barremiano-Aptiano, caracterizada por um folhelho com alto teor orgânico, e considerando o avanço do processo de subsidência tectônica, o nível de água na bacia foi rebaixado até o volume de água evaporada igualar o volume de influxo (equilíbrio hidrológico), criando um gradiente potenciométrico entre o nível de água na bacia e em seu entorno. A bacia nessa nova condição, abaixo do nível do mar, passou a atrair não somente águas subterrâneas e meteóricas da porção interior do rifte, mas também água subterrânea marinha, com a água do mar entrando como salmouras ressurgentes através de fontes termais no substrato da bacia.

Em uma situação hidrológica onde uma bacia previamente rifte se torna uma depressão alimentada por infiltração marinha, o nível de água na bacia decai e a concentração das águas de superfície aumenta onde salmouras salinas densas

começam a afundar para o substrato. O nível de água irá decair até o volume de água perdido pela bacia por uma combinação de evaporação e vazamento por refluxo equalizar o volume de água entrando por infiltração marinha e pelas águas da porção interior do rifte. O equilíbrio hidrológico em algumas bacias ocorre no ponto de saturação da gipsita, em outras no ponto de saturação da halita; nesta dissertação, é sugerido que esse equilíbrio tenha ocorrido no ponto de saturação da calcita (possivelmente ocupando o campo da gipsita), o qual pode ocorrer tanto com o nível de água na superfície (predomínio de deposição de evaporitos subaquosos na forma de calcitas arborescentes e laminitos) ou com o nível de água abaixo da superfície (predomínio de deposição de evaporitos de *mudflat* na forma de calcitas esferulíticas em matriz argilosa/orgânica).

Em todas as situações de evaporitos subaquosos holomíticos e evaporitos de *playa lake*, a hidrologia cria um cone de salmoura de refluxo (*brine curtain*). Essa pluma de salmoura densa permeia os evaporitos acumulados em águas saturadas e supersaturadas à medida que a pluma afunda no substrato, se espalha e difunde pelo sistema regional. Esse processo de refluxo da salmoura, através de taxa de escape e de residência, segundo Warren (2006), controla diversas reações diagenéticas nos sedimentos. Uma vez que essa pluma de refluxo é estabelecida, gerando circulação ativa de águas subterrâneas hipersalinas, ela não é facilmente afetada por influxos de água meteórica subterrânea, de forma que é criada uma hidrologia autóctone de águas de poro hipersalinas onde evaporitos podem continuar a se acumular como cristais intersticiais, cimentos secundários e halos de alteração.

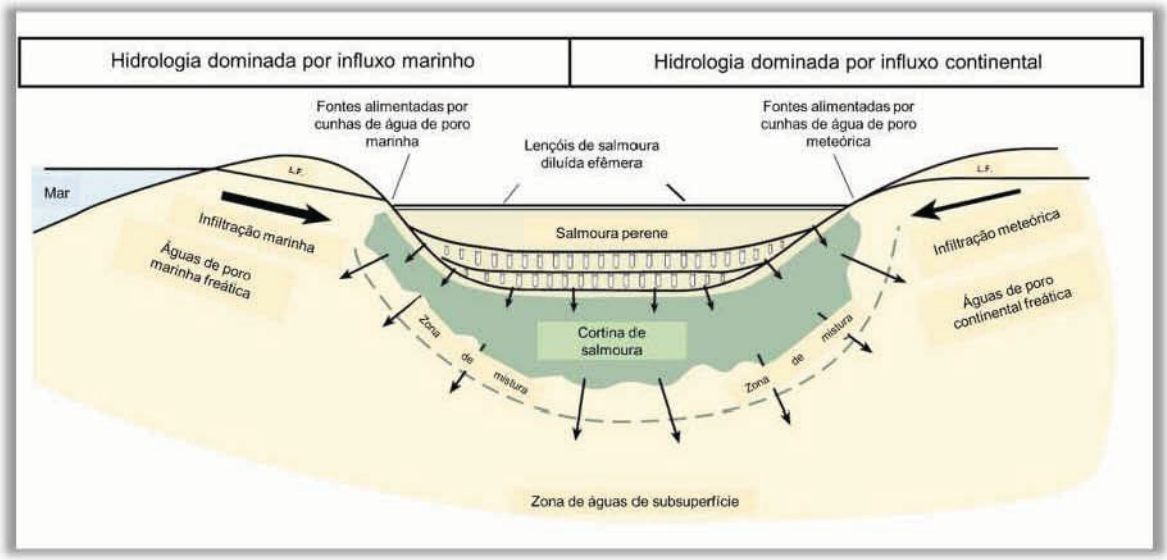
Localmente, onde águas artesianas de ressurgência atingem o local no qual se concentram as salmouras concentradas em direção à superfície, por exemplo através de canais de falhas, eles alimentam linhas de *mounds* alimentados por fontes termais no substrato do lago. Diferentemente da hidrologia de evaporitos de grande extensão bacial, a pluma de salmoura da maioria dos lagos continentais quaternários não alcança poucos metros abaixo da superfície dos sedimentos. Em lagos como o Eyre, na Australia, ou as *sabhkas* de Abu Dhabi, ela é destruída a uma profundidade de poucos metros por diluição através da mistura com águas artesianas ressurgentes. Essa ressurgência de águas subterrâneas regionais diluídas a meso-halinas, em conjunto com inundações periódicas de superfície, continuamente recicla sais próximos aos sedimentos de superfície. Ali sofrem processos de deflação, não sendo

permitido, dessa forma, o estaqueamento de sais acamadados junto às depressões dos tipos *playa* ou *sabhkas* modernas (Figura 96).

Em sísmica, o reflexo desse regime hidrológico nas porções plataformais da bacia gera típicas geometrias agradacionais. Com relação ao nível do mar fora da bacia isolada hidrograficamente, esse arranjo consiste em um sistema de nível baixo, mas em termos de geometria intrabacial, representa um trato de sistema transgressivo. No entanto, é um tipo de trato de sistema transgressivo que não tem paralelo com relação ao ambiente marinho aberto. Esse tipo de trato representa uma transgressão autocíclica que agrada à medida que se mantém e cresce sua própria base quase impermeável embebida em uma pluma de salmoura hipersalina, a qual é mantida por lentas salmouras de refluxo (WARREN, 2006). Não há termo eustático equiparável na literatura clássica da estratigrafia de sequências, uma vez que não há nenhum conceito de transgressão autocíclica, onde a superfície de sedimentação cria hidrologias estabilizantes que, por sua vez, facilitam o aumento da superfície de sedimentação (WARREN, 2006). Essa geometria agradacional pode ter suas formas modificadas dependendo dos desníveis existentes na topografia da bacia.

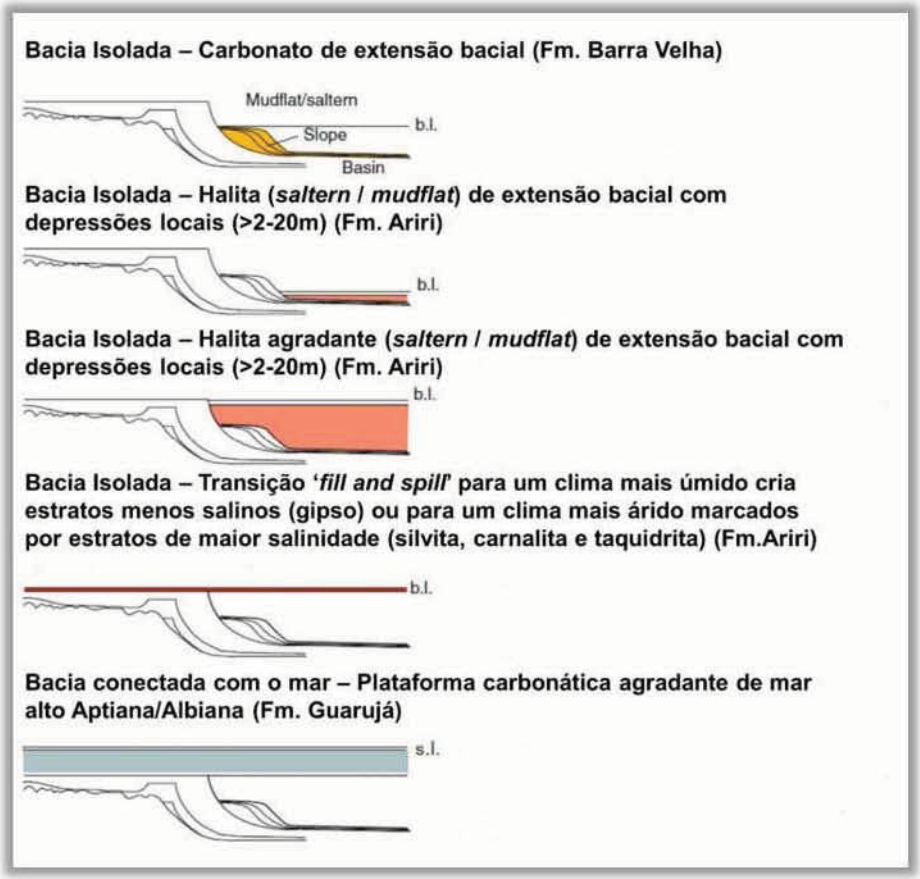
Importante ressaltar que nestas grandes bacias evaporíticas do passado, a evaporação não é o único mecanismo que atua na sedimentação das espessas camadas de evaporitos. Variação de temperatura (WOOD; SANFORD; FRAPE, 2005), mistura de salmouras (RAUP, 1970), influxo de CO_2 magmático, degaseificação de fontes hidrotermais (no caso de evaporitos carbonáticos) (EARMAN, 2005) e inclusive precipitação por água supercrítica em grandes profundidades (HOVLAND et al., 2006) podem contribuir para a precipitação desses sais, ajudando a explicar a rápida deposição em curto espaço de tempo desses sedimentos.

FIGURA 96 - ESQUEMA DE PLUMA DE SALMOURA (*BRINE CURTAIN*) EM AMBIENTE EVAPORÍTICO ALIMENTADO POR INFILTRAÇÃO MARINHA E POR ÁGUAS METEÓRICAS CONTINENTAIS



FONTE: WARREN (2016).

FIGURA 97 - MODELO DE ESTRATIGRAFIA DE SEQUÊNCIAS PARA EVAPORITOS DE AMPLA EXTENSÃO EM ÁREA ADAPTADO PARA O ATLÂNTICO SUL



FONTE: Adaptado de KENDALL (1988), TUCKER (1991) e WARREN (2006).

LEGENDA: Modelo de estratigrafia de sequências para evaporitos de ampla extensão em área (*basinwide evaporites*), os quais se depositam em uma bacia que com isolamento completo de superfície com o oceano e rebaixamento potenciométrico subsequente, adaptado nesta dissertação para a fase *sag* da Bacia de Santos.

8 CONCLUSÕES:

CARBONATOS ACAMADADOS DA FORMAÇÃO BARRA VELHA COMO CROSTAS EVAPORíTICAS DEPOSITADAS EM SUB-AMBIENTE DE *PLAYA-LAKE* CONTINENTAL, ALIMENTADO POR INFILTRAÇÃO (*SEEPAGE*) DE SALMOURAS HIDROTERMAIS/MARINHAS DO TIPO $CACL_2$ E ÁGUAS DE FILIAÇÃO ALCALINA ($NAHCO_3$) DA PORÇÃO INTERIOR DO RIFTE EM BACIA SAG ABAIXO DO NÍVEL DO MAR E HIDROGRAFICAMENTE FECHADA

O paleolago Barra Velha se formou em área de quiescência tectônica (*Sag*), predecessoramente ativa, em região de clima árido, com falhamentos em horst e grabens e subsidência se constituindo em fatores essenciais para o início de sistema lacustre em regime fechado abaixo do nível do mar (água só deixa o sistema por interceptação na superfície ou evaporação). Altas taxas de evaporação foram necessárias para preveni-lo de ser preenchido por águas mais diluídas e requeriram alto influxo de solutos por uma grande quantidade de tempo para uma deposição espessa. A bacia, bordejada por altos estruturais, vulcânicos ou do próprio embasamento, proporcionou condições favoráveis para a infiltração marinha, além de fluxos de água de drenagem da porção interior do rifte em direção à bacia.

A maioria desses fluxos efêmeros na bacia desapareceu em direção à subsuperfície quando chegou próximo de atingir o substrato do rifte. Essas águas podem reaparecer como escoamentos no perímetro do lago, assim como ocorre com o fluxo subterrâneo proporcionado pela infiltração marinha, contribuindo assim para a formação do corpo lacustre. Particularmente, rios perenes mais largos e vigorosos conseguem percorrer longas distâncias, conseguindo despejar suas águas diretamente no corpo lacustre, embora pelo contexto do Alto Externo na Bacia de Santos, aparentemente desconectado do continente, isso seria uma possibilidade remota.

Com o passar do tempo, essas águas concentradas por evaporação formaram uma pluma de salmoura, as quais afundaram para o substrato por fluxo convectivo livre, se espalharam e difundiram pelo sistema regional. Uma vez que essa pluma de refluxo é estabelecida, em regime hidrológico típico de bacias abaixo do nível do mar, o que faz com que se tenha circulação ativa de águas subterrâneas hipersalinas, ela não é facilmente afetada por influxos de água meteórica subterrânea, de forma que é criada uma hidrologia autóctone de águas de poro hipersalinas até dezenas de metros abaixo da superfície. Essa situação permite a precipitação de sedimentos evaporíticos

como cristais deslocantes, cimentos secundários e halos de alteração, contribuindo, de forma geral, para uma espessa acumulação de evaporitos a depender do equilíbrio hidrológico**.** Dessa forma, o fluxo de águas subterrâneas teria papel fundamental na recarga do lago.

Em um modelo de *playa-lake* para os carbonatos acamadados estudados, e assumindo o que foi explicitado acima para o comportamento do influxo de água em bacias abaixo do nível do mar, à medida que se caminha para o centro do lago, as águas subterrâneas e o corpo lacustre efêmero tenderam a se concentrar em sódio, carbonato/bicarbonato e sílica (que aumenta seu grau de diluição com elevação do pH), com a porção subterrânea tendo maior incremento de magnésio. Nesse primeiro momento, teria-se a formação de um lago alcalino típico, assumindo que a proveniência desses influxos seja do lixiviamento de rochas vulcânicas penecontemporâneas e das rochas de possível origem vulcânica do Alto Externo circundante ao corpo lacustre.

O fator decisivo para a precipitação das crostas carbonáticas derivou da atuação de salmouras hidrotermais/geotermais ricas em cloreto de cálcio. Esses fluxos estariam relacionados à reação da água do mar com a barreira vulcânica Walvis - Rio Grande em subsuperfície, a qual teria atuado como uma represa topográfica, impedindo a livre entrada da água do mar, com Moho próximo à superfície aumentando o gradiente geotermal, sendo o gradiente potenciométrico entre os dois níveis de base fator fundamental para a entrada maciça de solutos na bacia.

Ao entrar em equilíbrio com as águas ricas em bicarbonato de sódio, o lago tendeu ao longo de sua evolução química a um corpo saturado em bicarbonato de cálcio, formando uma salmoura salina-alcalina, de acordo com a clássica reação de substituição da mistura destes dois componentes citados ($2NaHCO_3 + CaCl_2 = Ca(HCO_3)_2 + NaCl$), possibilitando que a sedimentação carbonática mimetizasse a sedimentação evaporítica, sendo depositados carbonatos evaporíticos. Esse tipo de lago é classificado, segundo sua hidrologia, de acordo com Kafri e Yechieli (2010), como lago com nível de base terminal intracontinental abaixo do nível do mar próximo ao mar.

Situação semelhante a essa ocorre atualmente no Lago Assal, com as fontes hidrotermais chegando em superfície com temperaturas de 40 a 80^0C, similar aos valores encontrados nesta tese para a temperatura de precipitação das calcitas a partir do método de isótopos agrupados. A medição dos valores SMOW da paleoágua

em que os carbonatos se depositaram a partir desse mesmo método chegou a valores típicos de salmouras concentradas. Além disso, análises de geoquímica elementar realizadas denotaram altos valores de Fe, Mn, Pb e Zn nos cristais em comparação com níveis encontrados na água do mar, algo que Hardie (1990) usou como critério para distinguir a origem do cálcio a partir de fluidos ricos em cloretos de cálcio, que por terem clorinidade oito vezes maior que água do mar, são capazes de carrear grandes quantidades de metais para superfície. O alto teor de Sr também pode ser considerado um indício desse tipo de fluido hidrotermal (SASS; STARINSKY, 1979).

A partir disso, a precipitação na porção plataformal da bacia ocorreu de acordo com os três estágios explicitados por Lowenstein e Hardie (1985) para a deposição de evaporitos de *playa-lake*, com o estágio de inundação representado por laminitos em lagos perenes (quando esse estado se prolonga de forma a deixar registro na sedimentação) e por finas camadas de lamas detríticas representando interrupção no intervalo de precipitação dos cristais verticalmente orientados; o estágio de concentração salina, representado pela deposição de calcitas arborescentes, cristais verticalmente alinhados ao longo do eixo C devido ao crescimento competitivo entre os cristais estimulado pela concentração evaporativa e o estágio de ressecamento, representado pela deposição de argilitos com calcita esferulítica intersticial, sendo esse estágio relacionado ao rebaixamento do nível de base para a subsuperfície em razão da extrema aridez, com a água subterrânea se alojando em sedimentos inconsolidados de *mudflat* (matéria orgânica/tapetes de cianobactéria) formando evaporitos intrasedimento por concentração evaporítica da salmoura. A argila magnesiana que serve como sedimento para a nucleação de esferulitos fibro-radiais teria sua origem a partir do aumento da concentração evaporativa das águas de superfície, que gradualmente se torna enriquecida em solutos residuais (K, Si e Mg) e afundam para a subsuperfície devido ao aumento de sua densidade. Importante ressaltar que o crescimento esferulítico ocorre em qualquer tipo de sedimento que esteja saturado de uma salmoura rica em carbonato de cálcio, de forma que se observam esferulitos também em fácies laminíticas e orgânicas (Figura 98).

Quando a salmoura atinge saturação, o ânion carbonato tende a predominar sobre o bicarbonato a pH próximo de 9, e a contínua precipitação de carbonatos tenderia a depletar o corpo lacustre em carbonatos. Um mecanismo fundamental para o mantenimento da alcalinidade do lago e contínua precipitação das crostas carbonáticas seria o influxo de CO_2 para o lago, seja de origem biogênica ou

magmática. De acordo com os dados geoquímicos de gases existentes (SANTOS-NETO et al., 2012), o sinal isotópico destes em comparação com o sinal isotópico do CO_2 em equilíbrio com os cristais calcíticos sugere que o CO_2 de origem magmática possa ter servido de fonte para a progressiva precipitação das crostas.

Nesse sistema $CaCO_3$-NaCl-H_2O, assume-se que seu comportamento geoquímico seja parecido com o estudado por Eugster (1970) para o sistema Na_2CO_3-NaCl-H_2O no membro Wilkins Peak da Formação Green River, onde são formadas crostas de carbonato de sódio (trona) em regime de lago fechado, de forma que poderia-se precipitar até 90% do carbonato sem que a saturação por halita fosse atingida, sendo não usual as condições de saturação da halita nesse intermédio (diluição constante e maciça entrada de CO_2 magmático pela subsuperfície).

Outro fator que teria favorecido a grande quantidade de carbonato é a ausência de SO_4, de forma que todo o cálcio seria usado, de acordo com a sequência evaporítica de regime fechado (HARDIE; EUGSTER, 1970), para a formação de carbonatos ao invés da gipsita, seja pelo baixo influxo ao corpo lacustre - por ocorrer em baixas quantidades em rochas vulcânicas e metamórficas - seja pela ação de bactérias sulfato redutoras, típicas em lagos alcalinos, na ínfima quantidade que teria alcançado o lago. O influxo da salmoura hidrotermal do tipo $CaCl_2$ teria alterado dramaticamente o *'chemical divide'* com composição final alcalina proposta por Hardie e Eugster (1970), gerando a típica sequência *sag* da Bacia de Santos, contendo, além dos carbonatos evaporativos na base, também evaporitos não usuais como a taquidrita para o final da sequência.

Uma das possíveis chaves para entender o mecanismo de sedimentação nos carbonatos do Pré-Sal passa pelo entendimento que a sequência *sag* forma um contínuo evaporítico desde os carbonatos da base até as halitas do topo, formando uma sequência evaporítica híbrida (mistura de águas continentais, hidrotermais e marinha) de ampla extensão em área. Esses evaporitos, de acordo com Warren (2006), estão relacionados a estágios tectônicos particulares do ciclo de Wilson (A-H). Os requerimentos para a formação desses evaporitos incluem que a bacia seja hidrologicamente fechada e que haja uma enorme fonte de salmoura para o suprimento de íons; o único mecanismo capaz de suprir esse volume é a infiltração marinha em direção a uma depressão isolada abaixo do nível do mar e, com isso, tem-se que o isolamento de grandes depressões tectônicas capazes de acumular evaporitos deva ser sistemas com alta continentalidade.

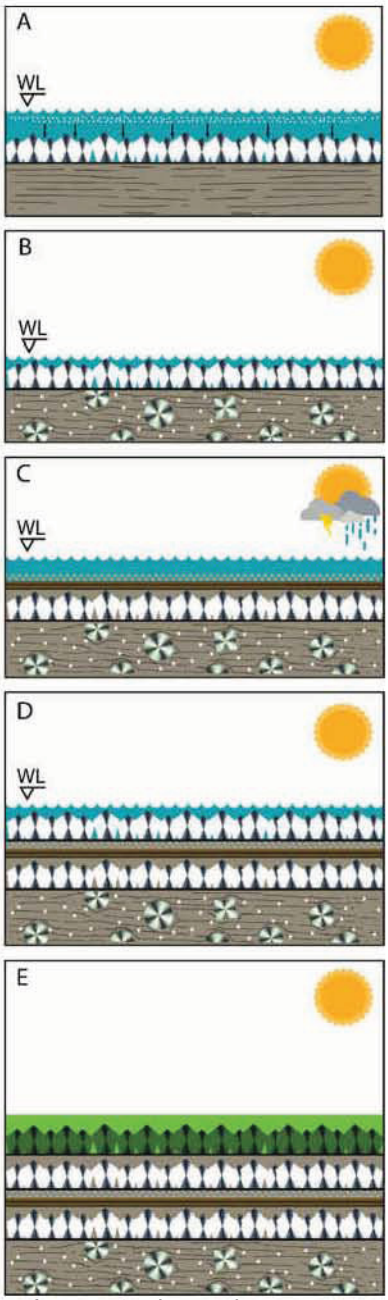
Dessa forma, há somente alguns estágios no ciclo de placas tectônicas (Ciclo de Wilson) em que evaporitos de ampla extensão bacial possam ser formados. Um deles é o caso da separação do Atlântico Sul, ou seja, quando uma bacia oceânica incipiente está se expandindo e subsidindo para se tornar um substrato oceânico capeador de evaporitos. A bacia acumuladora é embasada por sedimentos continentais e basaltos e rodeada por crosta continental, se constituindo em uma depressão abaixo do nível do mar e hidrograficamente isolada (estágio B para estágio C). Essa depressão, como explicado por Babel (2004a, 2004b), forma bacias enormes com grandes desníveis topográficos, gerando diversas fácies evaporíticas tanto em sistemas rasos quanto profundos, além de também permitir o retrabalhamento por correntes de densidade e precipitação nesses desníveis, gerando as fácies de talude. Nessa situação, podem se formar inúmeros lagos rasos conectados pelo mesmo sistema hidrológico, situado em grabens subsidentes do *rift valley*, atuando como uma *playa* evaporativa alimentada por inundações efêmeras e por fontes de subsuperfície; esse subambiente pode ser comparado, em suas devidas proporções, ao que acontece atualmente com o Lago Magadi, na África, por exemplo.

Uma condição essencial para a grande espessura da Formação Barra Velha seria associada às relativamente altas taxas de subsidência em que deva ter ocorrido sua sedimentação, transformando-se em um típico regime *underfilled* de acordo com Bohacs (2000). Esse regime faria com que se alternassem períodos de poucos metros de lâmina d'água e completo ressecamento com condições de nível de lago mais elevado em relativo curto espaço de tempo, impedindo condições de lago permanente por longos períodos, favorecendo a deposição rápida e preservada de grandes espessuras de carbonato, como acontece hoje com as crostas de trona no Lago Magadi, em que se tem a deposição de 40 metros em um intervalo de 10000 anos.

Os calcários acamadados descritos nesta dissertação podem ser entendidos, em uma menor escala, como evaporitos continentais de *playa-lake,* com a alternância de fácies controlada pela variação do nível da água subterrânea hipersalina influenciada pelo clima local, como os evaporitos continentais atuais. Em grande escala, eles podem representar um dos diversos ciclos deposicionais criados em lagos hipersalinos distribuídos em diversas sub-bacias interconectadas hidrologicamente em um contexto de uma grande bacia evaporítica abaixo do nível do mar e hidrograficamente fechada, alimentada por infiltração marinha hidrotermal e águas de drenagem da porção interior do rifte.

Embora localmente ocorra a predominância de fatores climáticos na alternância no nível aquoso e consequentemente na sedimentação das fácies, para um completo entendimento da sedimentologia dessas bacias, se faz necessário considerar os níveis de água, em grande escala, controlados pelo gradiente potenciométrico existente entre o nível do oceano e o nível da bacia, o qual influencia diretamente momentos de ressedimentação das crostas evaporíticas e momentos de desconexão temporária das sub-bacias com diferentes níveis de profundidade de água ao longo de sua extensão, sendo as bacias evaporíticas de grande extensão em área do passado excelentes análogos para se principiar estudos de correlação estratigráfica de cunho regional. É a interseção de efeitos locais e regionais, incluindo-se a tectônica da bacia, que possivelmente criou a geometria deposicional desses depósitos evaporíticos não usuais.

FIGURA 98 - MODELO EXPLICATIVO PARA A FORMAÇÃO DOS CARBONATOS ACAMADADOS EVAPORATIVOS, ASSIM COMO DE CALCARENITOS/CALCIRUDITOS E CALICHES



LEGENDA: Modelo explicativo para a formação dos carbonatos acamadados evaporativos, assim como de calcarenitos/calciruditos e caliches: a) Concentração da salmoura leva ao crescimento de cristais arborescentes verticalmente alinhados na interface entre sedimento-salmoura; salmoura residual enriquecida em Mg e Si afunda para o substrato e começa a precipitar argilominerais magnesianos através do mecanismo de hidrologia de refluxo em sedimento de mudflat b) durante nível de extrema aridez no estágio de ressecamento, em que a salmoura desce em direção a subsuperficie, se mantendo próximo a ela, uma fase renovada de salmoura saturada em $CaCO_3$ leva ao crescimento de cristais calcíticos deslocantes (esferulitos) em sedimentos argilo-magnesianos e/ou orgânicos; c) uma renovada fase de aumento do nível de água por chegada de água mais diluída no corpo lacustre promove a deposição de laminitos e retrabalhamento de crostas calcíticas previamente depositadas; d) O incremento da concentração de sais carbonáticos devido à evaporação provoca uma fase renovada de crescimento de cristais arborescentes a partir do substrato do lago ou outras superfícies, como cúmulo de cristais; E) Extrema evaporação, levando ao afastamento da água subterrânea hipersalina do substrato, gera exposição subaérea da superfície deposicional, com a consequente formação de caliches.

REFERÊNCIAS

ABREU, V. S. **Geologic evolution of conjugate volcanic passive margins**: Walvis (Africa) and Pelotas (South America) Basins. 1998. Dissertation (Doctor of Philosophy) - Rice University, Houston, Texas, 1998.

AL DROUB, A. **Géochimie des Sels et des Solutions concentrées par evaporation**: modèle thermodynamique de simulation, application aux sols salés du Tchad. Strasbourg: Univ. Louis Pasteur, v. 46, 1976. 177p.

ALVES, D. B. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da Petrobras. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 2, p.157-175, 1987.

ARAKEL, A. V.; MCCONCHIE, D. Classification and genesis of calcrete and gypsite lithofacies in palaeodrainage basins of inland Australia and their relationship to carnotite mineralization. **Journal of Sedimentary Petrology**, Sidney, v. 52, n. 4, p. 1147-1170, 1982.

ARBEY, N. Silicification des évaporites. **Bulletin, Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitane**, v.4, p. 309-365, 1980.

ARP, G.; REIMER, A.; REITNER, J. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. **Science**, v. 292, p. 1701-1704, 2001.

ARTHURTON, R. S. Experimentally produced halite compared with Triassic layered halite-rock from Chesire, England. **Sedimentology**, v. 20, p. 145-160, 1973.

ARVIDSON R. S. et al. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v.70, p. 583–594, 2006.

BABEL, M. Models for evaporite, selenite and gypsum microbialite deposition in ancient saline basins. **Acta Geologica Polonica**, v. 54, p. 219-249, 2004a.

_____. Badenian evaporite basin of the northern Carpathian Foredeep as a drawdown salina basin. **Acta Geologica Polonica**, v. 54, p. 313-337, 2004b.

BACH, W. et al. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: Petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15^0N (ODP Leg 209, site 1274). **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 13, 2006.

BADAUT, D., Risacher, F. Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 363-375, 1983.

BADER E.; ESCH U. Versuche zur Drucksynthese des Dawsonits: Zeitschr. **Elektrochemic**, v. 50, p. 266-268, 1944.

BAHNIUK, A. M. et al. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (northeast Brazil): implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology**, v. 62, n. 1, p. 155–181, 2015.

BAKER, B. H. **Geology of the Magadi area**: Kenya. [S.l.]: Geological Survey Reports, v. 42, 1958, 81 p.

BARBIERI, F.; SANTACROCE, R.; VARET, J. Chemical aspects of rift magmatism. In: Palmason, G. **Continental and Oceanic Rifts**. [S.l.]: American Geophysical Union, v. 9, 1982. p.223-258.

BARRON, E. J. A warm, equable cretaceous: the nature of the problem. **Earth Science Reviews**, v. 19, p. 305-338, 1983.

BARRON, E.J.; WASHINGTON, W. M. Cretaceous climate: a comparison of atmospheric simulations with the geologic record. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 40, p. 103-133, 1982.

BARTLEY, J. K. et al. Lithification and fabric genesis in precipitated stromatolites and associated peritidal carbonates, Mesoproterozoic Billyakh Group, Siberia. In: GROTZINGER, J. P.; JAMES, N. P. **Carbonate sedimentation and diagenesis in the evolving Precambrian world**. Tulsa: SEPM, 2000. p. 59-73. (Special Publication, 67).

BASILE-DOELSCH, I.; MEUNIER, J. D.; PARRON, C. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. **Nature**, v. 433, p. 399–402, 2005.

BASSETTO, M. et al. The oceanic segment of the Southern Brazilian Margin: morpho-structural domains and their tectonic significance. In: MOHRIAK, W.; TALWANI, M. **Atlantic rifts and Continental Margins**. Washington D. C.: American Geophysical Union, v. 115, 2000. p. 235-259.

BATE, R. H.; CAMERON, N. R.; BRANDÃO, M. G. P. The Lower Cretaceous (pre-salt) stratigraphy of the Kwanza Basin, Angola. **Newsletters in Stratigraphy**, v. 38, p. 117–127, 2001.

BATHURST, R. G. C. **Carbonate Sediments and their diagenesis**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1975. 660 p. (Developments in sedimentology, n. 12).

BAULD, J. Geobiological role of cyanobacterial mats in sedimentary environments: Production and preservation of organic matter. **BMR Journal Australian Geology and Geophysics**, v. 6, p. 307–317, 1981.

BEHR, H. J. et al. Sedimentology and mineralogy of Upper Proterozoic playa-lake deposits in the Damara Orogen. In: MARTIN, H.; EDER, F. W. **Intracontinental Folded Belts**: case studies in the Variscan Belt of Europe and the Damara Belt in Namibia. [S.l.]: Springer-Verlag, 1983. p. 557-610.

BELMONTE, Y.; HIRTZ, P.; WENGER, R. The salt basins of the Gabon and the Congo (Brazzaville), a tentative paleogeographic interpretation. In: _____. **Salt Basins Around Africa**: proceedings of a joint meeting of the Institute of Petroleum and the Geological Society. London: Institute of Petroleum, 1965. p. 55-78.

BENNETT, J. N.; GRANT, J.N. Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe. **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 945-947, 1980.

BERNER, R. A. A model for calcium, magnesium, and sulfate in seawater over Phanerozoic time. **American Journal of Science**, v. 304, p. 438– 453, 2004.

BESLIER, M. O.; ASK, M.; BOILLOT, G. Ocean-continent boundary in the Iberial abyssal plain from multichannel seismic data. **Tectonophysics**, v. 218, p. 383-393, 1993.

BHULLAR, A. G. et al. Dating reservoir filling: a case history from the North Sea. **Marine and Petroleum Geology**, v. 16, n. 7, p. 581-603, 1999.

BISSELL, H. J.; CHILINGAR, G. V. Evaporite type dolomite in salt flats of western Utah. **Sedimentology**, p. 200-210, 1962.

BLAICH, O. A.; FALEIDE, J. I.; TSIKALAS, F. Crustal breakup and continent-ocean transition at South Atlantic conjugate margins. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, p. 1-38, 2011.

BLOG SALTY MATTERS. **Calcium Chloride (CaCl2) Article 2 of 2:** CaCl2 minerals in evaporites. Não paginado. Disponível em: <http://www.saltworkconsultants.com/blog/calcium-chloride-cacl2-article-2vof-2-cacl2-minerals-in-evaporites>. Acesso em: 01 nov. 2017.

BOBST, A. L. et al. A 106 ka paleoclimate record from drill core of the Salar de Atacama, northern Chile. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, v. 173, p. 21-42, 2001.]

BOHACS, K. M. Contrasting expressions of depositional sequences in mudrocks from marine to non marine environs. In: ANNUAL GSA MEETING, 1995, New Orleans. **Anais**…Stuttgart: E. Schweizerbart, 1998. p. 33–78.

BOHACS, K. M. et al. Lake-basin type, source potential, and hydrocarbon character: an integrated sequence-stratigraphic – geochemical framework. In: Gierlowski-Kodesch, E. H.; KELTS, K. **Lake basins through space and time**. Tulsa: American Association Petroleum Geologists Studies in Geology, 2000. p. 3–34.

BOLES, J. R.; SURDAM, R. C. Diagenesis of volcanogenic sediments in a Tertiary saline lake; Wagon Bed Formation, Wyoming. **American Journal of Science**, v. 279, p. 832-853, 1979.

BONIFACIE, M. Calibration and applications of the dolomite clumped isotope thermometer to high temperatures. **Mineralogical Magazine**, v. 75, p. 551, 2011.

_____. Experimental calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for the temperature estimates for all (Ca, Mg, Fe) CO3 carbonates digested at high temperature. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 200, p. 255-279, 2017.

BOON, J. J. Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. In: BJOROY M. et al. ADVANCES IN ORGANIC GEOCHEMISTRY 1981: INTERNATIONAL CONFERENCE PROCEEDINGS 1981. **Proceedings**… [S.l.]: John Wiley, 1983. p. 207–227.

BORCHERT, H. On the formation of Lower Cretaceous potassium salts and tachyhydrite in the Sergipe Basin (Brazil) with someremarks on similar occurrences in West Africa (Gabon, Angolaetc.). In: KLEMM, D. D; SCHNEIDER, H. J. **Time and strataboundore deposits**. Germany: Springer-Verlag, 1977. p. 94–111.

BOSCHETTI, T. et al. Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from northern Apennines (Italy): paleogeographic and hydrochemical implications. **Geologica Acta**, v. 9, p. 129-147, 2011.

BOSWORTH, W. P.; HUCHON, P.; MCCLAY, K. The Red Sea and Gulf of Aden basins. **Journal of African Earth Sciences**, v. 43, p. 334-378, 2005.

BOWLER, J. M. Spatial variability and hydrologic evolution of Australian lake basins**:** analogue for Pleistocene hydrologic change and evaporite formation. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, v. 54, p. 21-41**,** 1986.

BOWLER, J. M.; TELLER, J. T. Ouaternary evaporites and hydrologic change, Lake Tyrrell. **Australian Journal of Earth Science**, Australian, v. 33, p. 43-63, 1986.

BRADLEY, W.H.; EUGSTER, H.P. Geochemistry and paleolimnology of the trona deposits and associated authigenic minerals of the Green River Formation of Wyoming. **Geological Survey Professional Paper**, Washington, v. 496-B, p. 71, 1969.

BRICE, S. E. et al. Tectonics and sedimentation of the South Atlantic rift sequence: Cabinda, Angola. In: WATKINS, J. S.; DRAKE, C. L. **Studies in Continental Margin Geology**. [S.l]: American Association of Petroleum Geologists, 1982. v. 34, p. 5-18.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In:_____. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. p. 305–359.

BURLEY, S. D. Cathodoluminescence. In: MIDDLETON, G. V. **The Enciclopedia of Sedimentary rocks**. The Netherlands: Kluwer, 2003. p. 102-106.

BUSTILLO, M. A.; ALONSO-ZARZA, A. M. Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin. **Sedimentary Geology**, Spain, v. 198, p. 255-271, 2007.

CAIA, J. Paleogeographical and sedimentological controls of copper, lead and zinc mineralizations in the Lower Cretaceous sandstones of Africa. **Economic Geology**, v. 71, p. 409-422, 1976.

CAINELLI, C., MOHRIAK, W. U. Geology of Atlantic Eastern Brazilian Basins. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro. **Anais**… Rio de Janeiro, Brazilian Geologists, 1998. Part II.

CALVO, J. P. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. **International Association Sedimentologists Special Publication**, n. 27, p. 129-151, 1999.

CAMPBELL, K. A. et al. Sedimentary facies and mineralogy of the late Pleistocene Umukuri silica sinter. **Journal of Sedimentary Research**, New Zealand, v. 71, p. 727-746, 2001.

CARLISLE, D. **The Distribution of Calcretes and Gypcretes in southwestern United States**: Based on a study of deposits in Western Australia and southwestern Africa (Namibia). [S.l]: University of California, 1978. 274 p.

_____. **Possible variations in the calcrete-gypcrete uranium model**. United States: Open File Report, 1980. 38 p. v.80

_____. Concentration of uranium and vanadium in calcretes and gypcretes. In: WILSON. R. C. L. **Residual Deposits**. London: Geological Society Special Publication, 1983. v. 11, p. 185-195.

CARMINATTI, M.; WOLFF, B.; GAMBOA. L. New exploratory frontiers in Brazil. In: 19TH WORLD PETROLEUM CONGRESS, 2008, Madrid. **WPC Proceedings**. Madri: [s. n], 2008.

CARPENTER, A. B. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. **Oklahoma Geological Survey Circular**, 79, p. 60-77, 1978.

CARROLL, A. R. Upper Permian lacustrine organic facies evolution, southern Junggar basin. **Organic Geochemistry**, NW China, v. 28, p. 649–667, 1998.

CARROLL, A. R.; BOHACS, K. M. Stratigraphic classification of ancient lakes balancing tectonic and climatic controls. **Geology**, v. 27, p. 99–102, 1999.

CARVALHO, M. D. de. et al. Bioclastic carbonate lacustrine facies models in the Campos Basin (Lower Cretaceous). In: GIERLOWSKI-KORDESCH, E. H.; KELTS, K. R. **Lake basins through space and time**: Brazil: American Association of Petroleum Geologists Studiesin Geology, 2000. v. 46, p. 245–256.

CASTENS-SEIDELL, B. **The Anatomy of a Modem Marine Siliciclastic Sabkha in a Rift Valley Setting**: Northwest Gulf of California Tidal Flats, 1984. 386 f. Dissertation - Johns Hopkins University, Baltimore, 1984.

CHAFETZ, H. S.; BUTLER, J. C. Petrology of recent caliche pisolites, spherulites and speleothem deposits from central Texas. **Sedimentology**, v. 27, p. 497-518, 1980.

CHEADLE, B. A. Alluvial-playa Sedimentation in the lower Keweenawan Sibley Group. **Canadian Journal of Earth Science**, Ontario, v. 23, p. 527-542, 1986.

CLAYTON, R. N.; JONES, B. F.; BERNER, R. A. Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. **Cosmochimica Acta**, v. 32, p. 415-432, 1968.

COCHRAN, J. R.; KARNER, G. D. Constraints on the deformation and rupturing of continental lithosphere of the Red Sea: the transition from rifting to drifting. **Geological Society of London**, Special Publications, v. 282, p. 265-289, 2007.

CODY, A. M., CODY, R. D. Gypsum nucleation and crystal morphology in analogy saline terrestrial environments. **Journal of Sedimentary Research**, v. 58, n. 2, p. 247-255, 1988.

COHEN, A.S. Facies relationship and sedimentation in large rift lakes and implications for hydrocarbon exploration: examples from Lake Turkana and Lake Tanganyka. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, v. 70, p. 65-80, 1989.

CSERNY, T., NAGY-BODOR, E., HAJÓS, M. Contributions to the sedimentology and evolution history of Lake Balaton. In: PÉCSI, M., SCHWEITZER, F. **Quaternary Environment in Hungary**: Studies in Geography in Hungary. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1991. p. 75–84.

CUEVAS, J. et al. Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicalvaro sepiolite deposit. **Clays and Clay Minerals**, Madrid, v. 51, p. 457-472, 2003.

CURTIS, R, et al. Association of dolomite and anhydrite in the recent sediments of the Persian Gulf. **Nature**, p. 679-680, 1963.

DAVISON, I. Tectonics and hydrocarbon distribution along the Brazilian South Atlantic margin. In: CAMERON, N. R. et al. **The oil and gas habitats of the South Atlantic**. London: Geological Society Special Publications, 1999. v. 153, p. 133-151.

DEAN, W. F. Trace and minor elements in evaporites. In: DEAN, W. F.; SCHREIBER, B.C. **Marine Evaporites**. [S.l]: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course, 1987. p. 86-104.

DEGENS, F. T.; ROSS, D. A. **Hot brines and recent heavy metals in the Red Sea**. New York: Springer-Verlag, 1969. 600p.

DEGENS, E. T.; KULBICKI, G. Hydrothemal origin of metals in some East African rift lakes. **Mineral Deposit**, v. 8, p. 388-404, 1973.

DEHLER, N. M. et al. The “Helmut” geophysical anomaly: a regional leftlateral transtensional shear zone system connecting Santos and Campos basins, southeastern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 72, p. 412-422, 2016.

DEIKE, R. G.; JONES, B. F. Provenance, distribution, and alteration of volcanic sediments in a saline alkaline lake. In: NISSENBAUM, A. **Hypersaline Brines and Evaporitic Environments**. Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 167-193. (Developments in Sedimentology 28).

DELLA PORTA, G. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: Comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. In: BOSENCE, D. W. J. et al. **Microbial carbonates in space and time: Implications for global exploration and production**. London: Geological Society Special Publications, 2015. v. 418, p. 17–68.

DEMERCIAN, L. S. **A halocinese na evolução do Sul da Bacia de Santos do Aptiano ao Cretáceo Superior**. 1996. 201 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

DEMICCO R. V. et al. Model of seawater composition for the Phanerozoic. **Geology**, v. 33, p. 877–880, 2005.

DESBOROUGH, G. A. A biogenic-chemical stratified lake model for the origin *of* the Green River Formation. an alternative to the playa-lake model. **Geological Society of America Bulletin**, v. 89, p. 961-971, 1978.

DIAS, J. L. **Análise sedimentológica e estratigráfica do andar aptiano em parte da margem leste do Brasil e no platô das Malvinas**: considerações sobre as primeiras incursões e ingressões marinhas do Oceano Atlântico Sul Meridional. 1998. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

_____. Tectônica, estratigrafia e sedimentação no Andar Aptiano da margem leste brasileira. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 7-25, 2005.

DICKSON, J. A. D. Fossil echinoderms as monitor of the Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. **Science**, v. 298, p. 1222–1224, 2002.

_____. Echinoderm skeleton preservation: Calcite-aragonite seas andthe Mg/Ca ratio of Phanerozoic oceans. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 74, p. 355–365, 2004.

DONAT J. R.; BRULAND K. W. Trace elements in the oceans. In: Steinnes, E; Salbu, B. **Trace Elements in Natural Waters**. Boca Raton: CRC Press, 1995. p. 247 – 280.

DRAVIS, J. J.; YUREWICZ, A. A. Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 55, n. 6, p. 795-804, 1985.

DUAN, Z., LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H2O–CO2–NaCl–CaCO3 system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 5128-5145, 2008.

DUFFY, C. J.; AL-HASSAN, S. Groundwater circulation in a closed desert basin: topographic scaling and climatic forcing. **Water Resources Research**, v. 24, n. 10, p. 1675–1688, 1988.

DUVAL, B.; CRAMEZ, C.; FONCK, J. M. Rafts tectonics in the Kwanza Basin. **Marine and Petroleum Geology**, Angola, v. 9, p. 389-404, 1992.

EARMAN, S.; PHILLIPS, F. M.; MCPHERSON, B. J. O. L. The role of “excess” CO2 in the formation of trona deposits. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 2217–2232, 2005.

EHLMANN, B.L. et al. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. **Nature**, v. 479, p. 53–60, 2011.

EILER, J.M. “Clumped Isotope” geochemistry: the study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 262, p. 309-327, 2007.

ESTEBAN. M. Vadose pisolite and caliche. **Bulletin American Association of Petroleum Geologists**, v. 60, p. 2048-2057, 1976.

ESTEBAN, M.; KLAPPA, C. F. Subaerial exposure environment. In: SCHOLLE, P. A.; BEBOUT, D. G.; MOORE, C. H. **Carbonate depositional environments**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1983. p. 1-54.

EUGSTER, H. P. Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 22, p. 1-31, 1969.

_____. Chemistry and origin of the brines cf Lake Magadi, Kenya. **Mineralogical Society of America Special Paper,** v. 3, p. 215-235, 1970.

_____. Lake Magadi, Kenya, and its precursors. In: Nissenbaum, A. **Hypersaline Brines and Evaporitic Environments** Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 195-232. (Developments in Sedimentolrgy 28).

_____. Oilshales, evaporites, and ore deposits. **Cosmochimica Acta**, Geochim, v. 49, p. 619-635, 1985.

EUGSTER, H. P; HARDIE, L. A. Sedimentation in an ancient playa-lake complex: the Wilkins Peak Member of the Green River Formation of Wyoming. **Geological Society of America Bulletin**, v. 86, p. 319–334, 1975.

EUGSTER, H. P.; JONES, B. F. Gels composed of sodium aluminum silicate, Lake Magadi, Kenya. **Science**, 161: 160-164, 1968.

EUGSTER, H. P.; SMITH, G. I. Mineral equilibria in the Searles Lake evaporites, California. **Journal of Petrology**, v. 6, p. 473-522, 1965.

EUGSTER, H. P.; SURDAM, R. C. Depositional environment of the Green River Formation of Wyoming: a preliminary report. **Geological Society of America Bulletin**, v. 84, p. 1115-1120, 1973.

_____. Saline lakes. In: LERMAN, A. **Lakes**: Chemistry, Geology and Physics. New York: Springer-Verlag, p. 237-293, 1978.

EVANS, R. Origin and significance of evaporites in basins around Atlantic margin. **Bulletin American Association of Petroleum Geologists** v. 62, p. 223-234, 1978.

FAN, Y.; DUFFY, C. J.; OLIVER, D. S. Density-Driven Groundwater Flow in Closed Desert Basins: field Investigations and Numerical Experiments. **Journal of Hydrology**, v. 196, p.139–184, 1997.

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 1986. 608 p.

FAURE, G.; MENSING, T. M. **Isotopes**: principles and applications. 3 ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2005.

FISHER, R. S. Clay minerals in evaporite host rocks, Palo Duro Basin, Texas Panhandle. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 58, p. 836-844, 1988.

FLUGEL, E. **Microfacies of Carbonate Rocks**: analysis, interpretation and application. New York: Springer Berlin Heidel, 2004. 976 p.

FONCK, J. M.; CRAMEZ, C.; JACKSON, M. P. A. Role of subaerial volcanic rocks and major unconformities in the creation of South Atlantic margins. In: INTERNATIONAL CONFERENCE EXTENDED ABSTRACTS, 1998, Rio de Janeiro. **Abstracts**... Rio de Janeiro: American Association of Petroleum Geologists, 1998. p. 38-39.

FRANKS, S.; NAIRN, A. F. M. The equatorial marginal basins of West Africa. In: NAIRN, A. F. M.; STEHLI, F. G. **The Ocean Basins and Margins**. New York: Plenum Press, 1973. p. 301-350.

FREYTET, P. Petrography and paleo-environment of continental carbonate deposits with particular reference to the Upper Cretaceous and Lower Eocene of Languedoc (southern France). **Sedimentary Geology**, v. 10, p. 25-60. 1973.

FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J. R. Compilation of stable isotopefractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer, M. **Data of Geochemistry**. 6 ed. U.S.: Geological Survey Professional Paper, 1977. v. 440, chapter kk.

FRIEDMAN, G. M. Dolomite is an evaporite mineral: Evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea. In: ZENGER, D. H.; DUNHAM, J. B.; ETHINGTON, R. L. **Concepts and Models of Dolomitization**. [S.l.]: Society of Economic Paleontologists Mineralogists Spec. Publ, 1980. n. 28, p. 69-80.

FRIMMEL, H. E. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. **Chemical Geology**, v. 258, n. 3-4, p. 338-353, 2009.

FROST, B. R.; BEARD, J. S. On silica activity and serpentinization. **Journal of Petrology**, [Oxford], v. 48, n. 7, p. 1351-1368. 2007.

GALL, Q.; HYDE, R. Analcime in lake and lake-margin sediments of the Carboniferous Rocky Brooc Formation, western Newfoundland, Canada. **Sedimentology**, v. 36, p. 815-887, 1989.

GARCÍA-VEIGAS, J. et al. A genetic model for Na-carbonate mineral precipitation in the Miocene Beypazan trona deposit. Ankara province: **Sedimentary Geology**, v. 294, p. 315–327, 2013.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes equilibrium concepts in natural water systems. **Advances in Chemistry**, v. 67, p. 222–242, 1967.

GARRETT, D. E. **Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride**: their deposits, processing, uses and properties. Amsterdam: Elsevier, 2004. 476 p.

GASPERI, J. T.; KENNETT, J. P. Isotopic evidence for depth stratification and paleoecology of Miocene planktonic foraminifera: western equatorial Pacific DSDP site 289. In: TSUCHI, R.; INGLE JR., J. **Pacific Neogene Events**. Shizouca: University of Tokyo, 1992. pp. 117–147.

GASSE, F.; FONTES, J. C. Paleoenvironments and paleohydrology of a tropical closed lake (Lake Asal, Djibouti) since 10000 yr B.P. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, v. 69, p. 67-102, 1989.

GIERÉ, R. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and Ree: examples from the Bergell and Adamello Contact Aureoles (Italy). **Terra Nova**, v. 2, p. 60–67, 1990.

GILE**,** L. H.; PETERSON, F. F.; GRASSMAN, R. S. Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. **Soil science**, v. 101, p. 347-360, 1966.

GLADCZENKO, T. P. et al. South Atlantic Volcnic Margins. **Journal of the Geolofical Society**, v. 154, p. 465-470, 1997.

GOLDSTEIN, R. H.; REYNOLDS, T. J. **Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals**. USA: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course, 1994. v. 31, 199 p.

GOMES, P. O. Tectonic evolution of the Outer High of Santos Basin, southern São PauloPlateau, Brazil, and implications for hydrocarbon exploration. In: GAO, D. **Tectonics and sedimentation**: implications for petroleum systems. [S.l]: AAPG Memoir, 2012. v. 100, p. 125 – 142.

GOMES, P. O. et al. The outer high of the Santos Basin, Southern São Paulo Plateau, Brazil: pre-salt exploration outbreak, paleogeographicsetting, and evolution of the syn-rift structures. In: AMERICAN ASSOCIATION OF PETROLEUM GEOLOGISTS INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2009, Cape Town. **Abstracts…** Cape Town: [s. n.], 2009. CD, 6 p.

GOODACRE, I. R. **Microbial carbonates in lacustrine settings**: an investigation into the Carboniferous East Kirkton Limestone. 1999. 253 f. PhD thesis (Doctoral) - University of Aberdeen, Scotland, 1999.

GOUDIE, A. S. **Duricrusts in Tropical and Subtropical Landscapes**. Oxford: Clarendon Press, 1973. 174 p.

_____. Calcrete. In: GOUDIE, A. S.; PYE, K. **Chemical Sediments and Geomorphology**. New York: Academic Press, 1983. p. 93-131.

GRAF, D. L.; EARDLEY, A. J.; SHIMP, N. F. A preliminar report on magnesium carbonate formation in Glacial Lake Bonneville. **Journal of Geology**, 1961.

GROTZINGER, J. P.; READ, J. F. Evidence for primary aragonite precipitation, lower Proterozoic (1.9 Ga) dolomite, Wopmay orogen, northwest Canada. **Geology**, v. 11, p. 710–13, 1983.

GROTZINGER, J. P.; JAMES, N. P. Precambrian Carbonates. **Society of Economic Paleontologists and Mineralogists**, Special Publications, 1999.

GROTZINGER, J. P.; JAMES, N. P. (Ed.). **Carbonate sedimentation and diagenesis in the evolving Precambrian world**. Tulsa: Society for Sedimentary Geology, SEPM Special Publication, 67, 2000.

GUARDADO, L. R., GAMBOA, L. A. P.; LUCCHESI, C. F. Petroleum geology of the Campos Basin: a model for a producing Atlantic-type basin. In: EDWARDS, J. D.; SANTOGROSSI, P. A. **Divergent/Passive Margin Basins**. [S.l]: American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 1989. v. 48, p. 3-79.

GUDE, A. J.; SHEPPARD, R. A. Zeolitic diageneis of tuffs in an Upper Miocene lacustrine deposit near Durkee. In: MUMPTON, F. A. **Studies in Diagenesis**. Baker County: U.S. Geological Survey Bulletin, 1986. v. 1578, p. 301-333.

GUEST, N. J.; STEVENS, J. A. **Lake Natron**: its Springs, Rivers, Brines and Visible Saline Reserves. Tanganyika: Geological Survey, 1951. 48 p.

GUIRAUD, R.; MAURIN, J. E. Early Cretaceous rifts of Western and Central Africa: an overview. In: ZIEGLER, P. A. **Geodynamics of Rifting volume II**: case history studies on rifts. North and South America: Tectonophysics, 1992. v. 213, p. 153-168.

HABERMANN, D.; NEUSER, R. D; RICHTER, D. R. REE-activated cathodoluminescence of calcite and dolomite: high-resolution spectrometric analysis of CL-emission (HRS–CL). **Sedimentary Geology**, v. 101, p. 1–7, 1996.

HABERMANN, D. J.; NEUSER, R. D.; RICHTER, D. K. Quantitative high resolution analysis of Mn^{2+} in sedimentary calcite. In: PAGEL, M. V., *et al.* **Cathodoluminescence in Geosciences**. Berlim: [s.n.], p. 331-358, 2000.

HACKETT, J. P.; BISCHOFF, J. L. New data on the stratigraphy, extent, and geological history of the Red Sea geothermal deposits: **Economic Geology**, v. 68, p. 553-564, 1973.

HALLEY, R. B. Ooid fabric and fracture in the Great Salt Lake and the geologic record. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 47, p. 1099-1120, 1977.

HANOR, J.S. Origin of saline fluids in sedimentary basins. In: PARNELL, J. **Geofluids**: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins. London: Geological Society Special Publication, 1994. v. 78, p. 151–174.

HARDIE, L. A.; EUGSTER, H. P. The evolution of closed-basin brines. **Mineralogical Society America Special Paper**, v. 3, p. 273–290, 1970.

HARDIE, L. A.; SMOOT, J. P.; EUGSTER, H. P. Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach. In: MATTER, A.; TUCKER, M. E. **Modern and Ancient Lake Sediments**. International Associations Sedimentologists, Special Publications, 1978. p.7-41.

HARDIE, L. A. The origin of the Recent non-marine evaporite deposit of Saline Valley. **Cosmochimica Acta**, Inyo County, v. 32, p. 1279-1301, 1968.

_____. Origin of Ca-Cl brines by basalt-seawater interaction: Insights provided by some simple mass balance calculations. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 82, p. 205-213, 1983.

_____. Evaporites: Marine or non-marine. **American Journal Science**, v. 284, p. 193-240, 1984.

_____. The roles of rifting and hydrothermal $CaCl_2$ brines in the origin of potash evaporites: an hypothesis. **American Journal Science**, v. 290, p. 43–106, 1990.

_____. Secular variation in seawater chemistry: an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. **Geology**, v. 24, p. 279-283, 1996.

HAY, R. L. Zeolitic weathering in Olduvai Gorge. **Geological Society of America Bulletin**, Tanganyika, v. 74, p. 1281-1286, 1963.

_____. Philipsite of saline lakes and soils. **American Mineralogist**, v. 49, p. 1366-1387, 1964.

_____. Chert and its sodium precursors in sodium carbonate lakes of East Africa. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 17, p. 255-274, 1968.

_____. **Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks**. [S.l.]: Geological Society of America, Special Paper, 1966. v. 85, 130 p.

_____. Silicate reactions in three lithofacies of semi-arid basin, Oldwai Gorge, Tanzania. In: MORGAN, B. A. **Mineralogy and Geochemistry of Non-marine Evaporites**. Mineralogical Society of America, Special Paper, 1970. v. 3, p. 237-255.

HAY, R. L.; WIGGINS, B. Pellets, ooids, sepiolite and silica in three Calcretes of the southwestern United States. **Sedimentology**, v. 27, p. 559-576, 1980.

HAY, R. L. et al. Spring-related carbonate rocks, Mgclays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. **Geological Society of America Bulletin**, v. 97, p. 1488-1503, 1986.

HAY, R. L. et al. Magnesium-rich clays of the Meerschaun Mines in the Amboseli, Tanzania and Kenya. **Clays & Clay Minerals**, v. 43, p. 455-466, 1995.

HEINRICH, C. A.; SEWARD, T. M. A spectrophotometric study of aqueous iron (II) chloride complexing from 25 to 200 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 2207-2221, 1990.

HELLEVANG, H. et al. Can Dawsonite permanently trap CO2? **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 8281–8287, 2005.

HENRY, S. G.; KUMAR, N.; VENKATRAMAN, S. New pre-salt insight. **GeoExpro**, v. 6, n. 5, p. 46-48, 2009.

HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E. E; DE ROS, L. F; Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 87, n. 12, p. 1285–1313, 2017.

HERRMANN, A.G. et al. Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: main componentes and bromide distribution. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v.40, p.1-24, 1973.

HIATT, E. E.; PUFAHL, P. K. Cathodoluminescence Petrography of Carbonate Rocks: a Review of Applications for Understanding Diagenesis, Reservoir Quality, and Pore System Evolution. In: COULSON, I. M. **Cathodoluminescence and its Application to Geoscience**. [S.l.]: Mineralogical Association of Canada Short Course, 2014. v. 45, p. 75-96.

HINZ, K. **A hypothesis on terrestrial catastrophes**: wedges of very thick oceanward dipping layers beneath passive continental margins; their origin and paleoenvironmental significance. [S.l]: Schweizerbart, 1981. v. 22, 28 p.

HOEFS, J. **Stable Isotope in Geochemistry**. 6 ed. Germany: Springer- Verlag, 2009. 244 p.

HOLLAND, H. D. **The Chemical Evolution of the Atmospheres and Ocean**. Princeton: Princenton University Press, 1984. 582 p.

_____. Sea level, sediments and the composition of seawater. **American Journal of Science**, v. 305, p. 220-239, 2005.

HOLLAND, H. D.; ZIMMERMANN, H. The Dolomite Problem Revisited. **Internacional Geology Review**, v. 42, p. 481-490, 2000.

HOLWERDA, J. G.; HUTCHINSON, R. W. Potash-bearing evaporites in the Danakil area, Ethiopia. **Economic Geology**, v. 63, p. 124-150, 1968.

HOVLAND, M. et al. Salt formation associated with sub-surface boiling and supercritical water. **Marine and Petroleum Geology**, v. 23, p. 855-869, 2006.

HOUSER, B. B. Chert derived from magadiite in the Middle Eocene McBean Formation, South Carolina. In: ABSTRACTS, COMBINED ANNUAL MEETING NORTHEASTERN SECTION AND 31ST ANN. MEET. SOUTHEASTERN, 17, 1982. **Abstracts…** [S.l.]: Geological Society of American, 1982. v. 14, p. 27.

HSÜ, K. J.; RYAN, W. B. F.; CITA, M. B. Late Miocene desiccation of the Mediterranean. **Nature**, v. 242, 240–244, 1973.

HSU, K. J.; SIEGENTHALER, C. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem. **Sedimentology**, v. 12, p. 11–25, 1969.

HUISMANS, R.; BEAUMONT, C. Depth-dependent extension, two-stage breakup and cratonic underplating at rifted margins. **Nature**, v. 473, p. 74-79, 2011.

HUNT, C. B. **Plant Ecology of Death Valley, California**. Washington: United States Government Printing Office, 1966. 68 p. (Geological Survey Professional Paper, 509).

HUNTINGTON, K. W. et al. Methods and limitations of ‘‘clumped’’ CO_2 isotope (D47) analysis by gas-source isotope-ratio mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v.44, p. 1318–1329, 2009.

HUTCHINSON, R. W.; ENGELS, G. G. **Tectonic significance of regional geology and evaporite lithofacies in northeastern Ethiopia**: Royal Society, v. A267, p. 313-329, 1970.

HUTTON, J. T.; TWIDALE, C. R.; MILNES, A. R. Characteristics and origin of some Australian silcretes. In: LANGFORD-SMITH, T. **Silcrete in Australia**. Armidale: University of New England Press, 1978. p. 19–39.

HUTTON, J. T. et al. Composition and genesis of silcretes and silcrete skins from the Beda valley, southern Arcoona plateau, South Australia. **Journal of the Geological Society of Australia**, v. 19, p. 31–39, 1972.

ICOLE, M. V, G. Les silicates sodiques et les milieux evaporitiques carbonates bicarbonates sodiques: une revue. **Revue de Geologie Dynamique et de Geographie Physique**, v. 25, p. 167-176, 1984.

IRION, G.; MIILLER, G. Huntite, dolomite, magnesite, and polyhalite of Recent age from Tuz Golu, Turkey. **Nature**, v. 220, p. 1309-1310, 1968.

JACKSON, M. P. A.; CRAMEZ, C.; FONCK, J. M. Role of subaerial volcanic rocks and mantle plumes in creation of South Atlantic margins: implications for salt tectonics and source rocks. **Marine and Petroleum Geology**, v. 17, p. 477–498, 2000.

JOHNSON, T. M.; DEPAOLO, D. J. Interpretation of isotopic data in groundwater systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain. **Water Resources Research**, v. 30, p. 1571-1587, 1994.

JIANG, S.Y. et al. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine hydrothermal systems. **Phys Chem Earth**, v. 30, p. 1020–1029, 2005.

JONES, B. E. et al. Microbial diversity of soda lakes. **Extremophiles**, v. 2, p.191–200, 1998.

JONES, B. F. **The Hydrology and Mineralogy of Deep Springs Lake**. Inyo County: United States Government Printing Office, 1965. 56 p. (Geological Survey Professional Paper, 502A).

_____. Geochemical evolution of closed basin water in the western Great Basin. In: SYMPOSIUM ON SALT, 2., 1966, Cleveland. **Proceedings**…Cleveland: Geological Society, 1966. p 181–200.

_____. Clay minerals diagenesis in lacustrine sediments. **US Geological Survey Bulletin**, v. 1578, p. 291–300, 1986.

JONES, B. F.; EUGSTER, H. P.; RETTIG, S. L. Hydrogeochemistry of the Lake Magadi Basin, Kenya. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 53–72, 1977.

JONES, B. F.; GALAN, E. Sepiolite and Palygorskite. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 19, p. 631-674, 1988.

JONES, B.; RENAUT, R. W. Hot spring and geyser sinters: the integrated product of precipitation, replacement, and deposition. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 40, n. 11, p. 1549-1569, 2003.

JONES, B.; KAHLE, C. F. Dendritic calcitic crystals formed by calcification of algal filaments in a vadose environment. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 56, p. 217-227, 1986.

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

JORDAN, T. E. Cenozoic subsurface stratigraphy and structure of the Salar de Atacama Basin, northern Chile. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 23 n. 2–3, p. 122–146, 2007.

KAFRI, U.; YECHIELI, Y. **Groundwater base level changes and adjoining hydrogeological systems**. [S.l.]: Springer, 2010. 171 p.

KARNER, G. D. Tectonic significance of syn-rift sediment packages across the Gabon-Cabinda continental margin. **Marine and Petroleum Geology**, v. 14, p. 973-1000, 1997.

KARNER, G.D. Rifts of the Campos and Santos Basins, Southeastern Brazil: Distribution and Timing. In: MELLO, M. R.; KATZ, B.J. **Petroleum systems of South Atlantic margins**. [S.l.]: American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 2000. v. 73, p. 301-315.

KARNER, G. D.; DRISCOLL, N. W. Tectonic and stratigraphic development of the West African ans eastern Brazilian margins: insights from quantitative basin modelling. In: CAMERON, N.R.; BATE, R.H.; CLURE, V.S. **The oil and gas habitats of the South Atlantic**. London: Geological Society, Special Publications, 1999. v. 153, p. 11-40.

KARNER, G. D.; GAMBOA, L. A. P. Timing and origin of the South Atlantic pre-salt sag basins and their capping evaporates. In: SCHREIBER, B. C.; LUGLI, S.; BABEL, M. **Evaporites Through Space and Time**. London: Geological Society, Special Publications, 2007. v. 285.

KASTNER, M. An inclusion hourglass pattern in synthetic gypsum. **American Mineralogist**, v. 55, p. 2128-2130, 1970.

KELTS, K.; HSU, K. J. Freshwater carbonate sedimentation. In: LERMAN, A. **Lakes**: Chemistry, Geology. Physics. N.Y.: Springer-Verlag, 1978. p. 295-323.

KENDALL, A. C. Aspects of evaporite stratigraphy. In: Schreiber, B.C. **Evaporites and Hydrocarbons**. New York: Columbia University Press, 1988. p. 11–65.

_____. Evaporites. In: Walker, R.G.; James, N.P. **Facies Models**: Responses to sea level change. [S.l.]: Geological Association of Canada, 1992. p. 375-409.

KENDALL, C. G. S. C.; WARREN, J. K. Peritidal evaporites and their sedimentar assemblages. In: Schreiber, B.C. **Evaporites and hydrocarbons**. New York: Columbia University Press, 1988. p. 66-138.

KLAPPA, C. F. Brecciation textures and teepee structures in Quaternary calcrete (caliche) profiles from eastern Spain: the plant factor in their formation. **Geological Journal**, v. 15, p. 81-89, 1980.

KNAUTH, L. P. Petrogenesis of chert. In: HEANEY, P. J.; PREWITT, C. T.; GIBBS, G. V. **Silica**: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications. Washington: **Mineralogical Society of America**, 1994. p. 233–258. (Reviews in Mineralogy, 29).

KOTWICKI. V. **The Floods of Lake Eyre**. Adelaide: Engineering and Water Supply Dept., 1986. 99 p.

KOWSMANN, R. O. et al. Geologia estrutural do Platô de São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32., 1982, Salvador. **Anais**... Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 4, p. 1558-1569.

KUMAR, N.; GAMBOA, L. A. P. Evolution of the São Paulo Plateau (southeastern Brazilian margin) and implications for the early history of the South Atlantic. **Geological Society of America Bulletin**, part 1, v. 90, p. 281-293, 1979.

LAND, L. S.; MACPHERSON, G. L.; MACK, L. E. The geochemistry of saline formation waters, Miocene, offshore Louisiana. **Gulf Coast Association of Geological Societes**, v. 38, p. 503–511, 1988.

LAND, L. S.; PREZBINDOWSKI, D. R. The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, South central Texas. **Journal of Hydrology**, v.54, p. 51-74, 1981.

LANGBEIN, W. B. **Salinity and hydrology of closed lakes**. Washington: United Stares Government Printing Office, 1961. (Geological Survey Professional Paper, 412).

LARSON, R. L. Geological consequences of superplume. **Geology**, v. 19, p. 963-966. 1991.

LAST, W. M. Sedimentology of playa lakes of the northern Great Plains. **Canadian Journal of Earth Science**, v. 21, p. 107-125, 1984.

_____. Lacustrine dolomite: an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences. **Earth Science Reviews**, v. 27, p. 221-263, 1990.

LAZNICKA, P. Lead deposits in the global plate tectonic model. In: Strong, D.F. **Metallogeny and Plate Tectonics**. Geological Association of Canada, Special Paper, 1976. v. 14, p.243-270.

LEFOND, S. J.; BARKER, J. M. The borates and zeolites of north central Sonora, Mexico. In: Barker, I. M.; Lefond, S. J. **Borates**: Economic Geology and Production. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1985. p. 177-195.

LENG M.J. et al. Isotopes in Lake Sediments. In: Leng, M.J. **Isotopes in Palaeoenvironmental Research.** [S. l.]: Ed. Springer, 2006. p. 147-184.

LÉPINE, J. C.; HIRN, A. Seismotectonics in the Republic of Djibouti linking the Afar Depression and the Gulf of Aden. **Tectonophysics***,* v. 209, p. 65-86, 1992.

LI, H. C.; KU, T. L. $\delta^{13}C$-$\delta^{18}O$ covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [Amsterdam], v. 133, n. 1/2, p. 69-80, 1997.

LIGHT, M. P. R.; POSEY, H. H. Diagenesis and its relation to mineralisation and hydrocarbon reservoir development: Gulf Coast and North Sea Basins. In: Chilingar, K.H.; Wolf, G.V. **Diagenesis III**. Oxford, Elsevier, 1992. p. 511-541.

LIU, N. et al. Genesis of authigene carbonate minerals in the Upper Cretaceous reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: a natural analog for mineral trapping of natural CO_2 storage. **Sedimentary Geology**, v. 237, n. 3, p. 166–178, 2011.

LOCK, D. E. **Groundwater controls on dolomite formation in the Coorong Region of South Australia and in ancient analogues**. 1982. 271 f. Dissertation - The Flinders University of South Australia, 1982.

_____. The formation of modern epsomite deposits near Lake Eyre, and their significance for Early-Cenozoic weathering in central Australia: Sediments down under. INTERNATIONAL SEDIMENTOLOGICAL CONGRESS, 12, Canberra. **Anais...** Camberra: International Sedimentological Congress, 1986. p. 189.

LOWE, D. R.; BRAUNSTEIN, D. Microstructure of high-temperature (>73°C) siliceous sinter deposited around hot springs and geysers, Yellowstone Park: the role of biological and abiological processes in sedimentation. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 40, p. 1611-1642, 2003.

LOWENSTEIN, T. K.; HARDIE, L. A. Criteria for recognition of salt-pan evaporites. **Sedimentology**, v. 32, p.627-644, 1985.

LOWENSTEIN, T. K.; SPENCER, R. J.; PENGXI, Z. Origin of ancient potash evaporites: clues from the modem nonmarine Qaidam Basin of western China. **Science**, v. 245, p. 1090-1092, 1989.

LOWENSTEIN, T. K.; RISACHER, F. Closed basin brine evolution and the influence of Ca–Cl inflow waters: Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile. **Aquatic Geochemistry**, v. 15, n. 1, p. 71–94, 2009.

LOWENSTEIN, T. K. et al. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. **Science**, v.294, p. 1086-1088, 2001.

LOWENSTEIN, T. K, KENDALL B., ANBAR, A. D. The geologic history of seawater. In: HOLLAND, H.; TUREKIAN, K. **Treatise on geochemistry**. 2 ed. New York: Elsevier, 2014. v. 8, p. 569-622.

LUCIA, F. J. Recognition of evaporite-carbonate shoreline sedimentation. In: RIGBY, J. K.; HAMBLIN, W. K. **Recognition of ancient sedimentary environemnts**. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publications, 1972. v. 16, p. 190-191.

LUPTON, J. F.; WEISS, R. F.; CRAIG, H. Mantle helium in the Red Sea Brines. **Nature**, v. 266, p. 244-256, 1977.

MABBUTT, J. A. **Desert Landforms**: an introduction to systematic geomorphology. The MIT: Cambridge, 1977. v. 2, p. 340.

MACEDO, J. M. Evolução tectônica da Bacia de Santos e áreas continentais adjacentes. In: GABAGLIA, R. P. R.; MILANI, E. J. (Coord.). **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1990. p. 415.

MACHEL, H. G. Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis. In: PAGEL, M, et al. **Cathodoluminescence in Geosciences**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 271–302.

MACHEL, H. G. et al. Causes and Emission of Luminescence in Calcite and Dolomite, In: BARKER, C. E.; KOPP, O.P. (Ed.). **Luminescence Microscopy and Spectroscopy: qualitative and quantitative applications**. Oklamahoma: Tulsa, 1991. n. 25, p. 9-26.

MAGEE, J. W. Late Quaternary lacustrine, groundwater, Aeolian and pedogenic gypsum in the. Prungle Lakes. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, Australia, v. 84, n.1-4, p 3-42, May 1991.

MANN, A. W.; HORWITZ; R. C. Groundwater calcrete deposits in Australia: some observations from Western Australia. **Journal of the Geological Society of Australia**, Australia, v. 26, n. 5-6, p. 293-303, 1978.

MARINELLI, G. La province géothermique de la dépression Danakil: Annales des Mines, **Economic Geology**, Finland, v.12, p.123-133, 1971.

MARTINI, A. M. **Hydrogeochemistry of saline fluids and associated water and gas**. 236f. Theses (Ph.D.and Master's) – Institution Amherst, University of Michigan, Ann Arbor, 1997.

MARTON, G., L; TARI, G. C.; LEHMANN, C. T. Evolution of the Angolan Passive Margin, West Africa, with Emphasis on Post-Salt Structural Styles. In: Mohriak, W.; Talwani, W. (Ed.). **Atlantic Rifts and Continental Margins**. Washington: American Geophysical Union, 2000. p. 129-149.

MAZZULLO, S. J. Calcite pseudospar replacive of marine acicular aragonite, and implications for aragonite cement diagenesis. **Journal of Sedimentary Petrology**, Colorado, v. 50, n. 2, p. 409-422, 1980.

MAZZULLO, S. J,; CYS, J. M. Marine aragonite sea-floor growths and cements in Permian phylloid algal mounds, **Journal of Sedimentary Petrology**, New México, v. 49, p. 917-936, 1979.

MCCAFFREY, M. A.; LAZAR, B.; HOLLAND, H. D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite. **Journal of Sedimentary Research,** Colorado, v. 57, p. 928-937, 1987.

MCGANNON, D. E.. Primary fluvial oolites. **Journal of Sedimentary Petrology**, New México, v. 45, p. 719-727, 1975.

MCKENZIE, J. A. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. In: Stumm, W. (Ed.). **Chemical Processes in Lakes**. New York: Wiley, 1985. p. 99-118.

MCKIBBEN, M. A.; WILLIAMS, A. E.; OKUBO, S. Metamorphosed Plio-Pleistocene evaporites and the origins of hypersaline brines in the Salton Sea geothermal system, California: fluid inclusion evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Amesterdam, v. 52, p. 1047–1056, 1988.

MCNUTT, R. H.; FRAPE, S .K.; FRITZ, P. Strontium isotopic composition of some brines from the Precambrian Shield of Canada. **Chemical Geology**, Amsterdam, v 46, n. 3, p. 205–215, 1984.

MCNUTT, R. H. et al. The 87Sr/86Sr values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amesterdam, v. 54, n. 1, p. 205–215, 1990.

MEISLING, K. E.; COBBOLD, P. R.; MOUNT, V. S. Segmentation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, Tulsa, v. 85, n. 11, p. 1903-1924, 2001.

MEISTER, F. M.; AURICH, N. Geologic outline and oil fields of Sergipe Basin, Brazil. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, Tulsa, v. 56, n. 6, p. 1034-1047, 1972.

MEISTER, P. et al. Calcium and magnesium-limited dolomite precipitation at deep springs Lake. **Sedimentology**, California, v. 58, n. 7, p. 1810–1830, 2011.

MELVIN, J. L. (Ed.). **Evaporites, Petroleum and Mineral Resources Developments in sedimentology**. Amsterdam: Elsevier, 1991.

MENZIES, M.; SEYFRIED, W. E. Basalt-seawater interaction: Trace element and strontium isotopic variations in experimentally altered glassy basalt. **Earth and Planetary Science Letters Elsevier**, Amsterdam, v. 44, n. 3, p. 463-472, 1979.

MELLO, M. R. et al. The great Campos; a frontier for new giant hydrocarbon accumulations in the Brazilian sedimentary basins. **American Association of Petroleum Geologists**, Tulsa, v. 86, n. 13, p. 133. 2001.

MESS, F. An occurrence of lacustrine Mg-smectite in a pan of the southwestern Kalahari, Namibia. **Clay Minerals Journal of Fine Particle Science**, London, v. 36, n. 4, p. 547-556, 2001.

Metz, B., et al., Editors. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press for the Intergovernamental Panel on Climate Change: Cambridge, 2005.

MILLOT, G. **Geology of Clays**: weathering, sedimentology, geochemistry. Berlin: Springer, 1970.

MILNES, A. R.; TWIDALE, C. R. An overview of silicification in Cenozoic landscapes of arid central and southern Australia. **Australian Journal of Soil Research**, Autralian, v. 21, p. 387-410, 1983.

MILNES, A. R., THIRY, M.; Silcretes. In: MARTINI, I. P.; CHESWORTH, W. (Ed.). **Weathering, Soils and Paleosols**. Amsterdam: Elsevier, 1992. p. 349–377. (Developments in Earth Surface Processes, 2)

MITCHELL, A. H. G.; GARSON, M. S. Mineralization at plate boundaries. **Mineral Science and Engineering**, Amsterdam, v. 8, p. 129-169, 1976.

MITCHELL, N. C. et al. Submarine salt flows in the central Red Sea. **Geological Society of America Bulletin**, Bath, v. 122, n. 5-6, p. 701-713, 2010.

MIZUSAKI, A. M. P.; MOHRIAK, W. U. Sequências vulcano-sedimentares na região da plataforma continental de Cabo Frio, RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992, São Paulo. **Resumos Expandidos**… São Paulo: SP, 1992. p. 468-469.

MIZUSAKI, A. M. P. et al. Mesozoic and Cenozoic Igneous Activity and its Tectonic Control in Northeastern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, Amsterdam, v. 15, p. 183-198, 2002.

MODICA, C. J.; BRUSH, E. R. Postrift sequence stratigraphy, paleogeography, and fill history of the deep-water Santos Basin, offshore southeast Brazil. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, Tulsa, v. 88, p. 923-946, 2004.

MOHR, P. Musings on continental rifts. In: PÁLMASON, G. (Ed.). **Continental and Oceanic Rifts**. American Geophysical Union and Geological Society of America., Geodynamics Series, Washington, 1982. p. 293-309.

MOHRIAK, W. U. et al. Salt tectonics and structural styles in the deep-water province of the Cabo Frio region, Rio de Janeiro, Brazil. In: JACKSON, M. P. A.; ROBERTS, D. G.; SNELSON, S. (Ed.). **Salt tectonics**: a global perspective. AAPG Memoir, Tulsa, 1995. p. 273-304.

MOHRIAK, W. U. ; BASSETTO, M. ; VIEIRA, I. S. Crustal architecture and tectonic evolution of the Sergipe-Alagoas and Jacuipe basin, offshore northeastern Brazil. **Tectonophysics**, Amsterdam, v. 288, p. 199-220, 1998.

MOHRIAK, W. U. Salt tectonics, volcanic centers, fracture zones and their relationship with the origin and evolution of the South Atlantic Ocean: geophysical evidence in the Brazilian and West African margins. INTERNATIONAL CONGRESS OF THE BRAZILIAN GEOPHYSICAL SOCIETY, 7, 2001, Salvador. **Abstracts…** Salvador: [s.n.] 2001. 1594-1597.

MOHRIAK, W. U. et al. Volcanic provinces in the Eastern Brazilian margin: geophysical models and alternative geodynamic interpretations. International Congress of the Brazilian Geophysical Society, 8, 2003. [S.l.]. **Anais...** [S.l.]: SBGF, 2003.

MOHRIAK, W. U. Bacias sedimentares da margem continental Brasileira. In: BIZZA, L.A., et al. **Geología, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, 2003. Chapter III, p. 87-165.

MOHRIAK, W. U. Recursos energéticos associados à ativação tectônica mesozóico-cenozóica da América do Sul. In: MANTESSO NETO, V. et al. **Geologia do continente sul-americano**: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais, 2004. Chapter XVIII, p. 293-318.

MOHRIAK W. U.. Salt tectonics in Atlantic-type sedimentary basins: Brazilian and West Africanperspectives applied to the North Atlantic Margin. In: POST, P.J. et al. Petroleum Systems of Divergent Continental Margin Basins. ANNUAL BOB F. PERKINS RESEARCH CONFERENCE, 25., 2005, Houston. **Anais…** Houston: Annual Bob F. Perkins Research Conference, 2005. p. 375-413.

MOHRIAK, W .U.; NEMCOK, M.; ENCISO, G. South Atlantic divergent margin evolution: Rift-border uplift and salt tectonics in the basins of SE Brazil. In: PANKHURST, R. A. J. **West Gondwana**: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region. London: Geological Society, Special Publications, 2008. v. 294, p. 365–398.

MOHRIAK, W. U. et al. Geological and geophysical interpretation of the Rio Grande Rise, south-eastern Brazilian margin: extensional tectonics and rifting of continental and oceanic crusts. **Petroleum Geoscience**, v. 16, p. 231–245, 2010.

MOHRIAK, W. U. Continental breakup, magmatism and the role of propagators: insights from the South Atlantic and the Red Sea-Gulf of Aden conjugate margins. In: SCHMITT, R. S. et al. GONDWANA 14, 2011, Rio de Janeiro. **Abstracts...** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. p. 25-30.

MOHRIAK, W. U.; LEROY. S. Architecture of rifted continental margins and break-up evolution: insights from the South Atlantic, North Atlantic and Red Sea–Gulf of Aden conjugate margins. **Conjugate Divergent Margins**, Special Publications, London, v. 369, p. 497-535, 2013.

MOHRIAK W. Birth and Development of Continental Margin Basins: Analogies from the South Atlantic, North Atlantic, and the Red Sea. **AAPG Search and Discovery**, Rio de Janeiro, 2014.

MONTARON, B.; TAPPONNIER, P. A quantitative model for salt deposition in actively spreading basin. AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2010, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: AAPG Search and Discovery, 2010.

MOREIRA, J. L. P. et al. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, p. 531–549, 2007.

MOTTS, W. S. Hydrologic types of playas and closed valleys and some relations of hydrology to playa geology. In: Neal, J. T. **Geology, Mineralogy and Hydrology of U. S. Playas**. Cambridge: [s.n.], 1965. v. 96, p. 73-105.

MORSE, J. W.; WANG, Q.; TSIO, M. Y. Influences of temperature and Mg: Ca ratio on CaCO3 precipitates from seawater. **Geology**, v. 25, p. 85–87, 1997.

MRAZ, D. Z., et al. Evaluation of a Mining Panel in Taquari-Vassouras Potash Mine. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR ROCK MECHANICS, 2., 1996, Montreal. **Proceedings…** Montreal: [s.n.], 1996. p. 85–92.

MÜLLER, G. High-magnesian calcite and protodolomite in Lake Balaton (Hungary) sediments. **Nature**, v. 226, p. 749–750, 1970.

MUIR, M. D.; LOCK, D.; VON DER BOREH, C. The Coorong model for penecontemporaneous dolomite formation in the Middle Proterozoic McArthur Group, Northern Territory, Australia. In: ZENGER, D. H.; DUNHAM, J. B.; ETHINGTON, R. L. **Concepts and Models of Dolomitization**. [S.l.]: Society for Sedimentary Geology, Special Publication, 1980. v. 28, p. 51-67.
MUNZ, I. A. et al. The petroleum characteristics and filling history of the Fry Field and the Rind discovery, Norwegian North Sea. **Marine and Petroleum Geology**, v.16, n. 7, p. 633-651, 1999.

MUTTER, J. C. Seaward dipping reflectors and the continent-ocean boundary at passive continental margins. **Tectonophysics**, v. 114, p. 117-131, 1985.

NASH, D. J.; HOPKINSON, L. A reconnaissance Laser Raman and Fourier Transform Infrared survey of silcretes from the Kalahari Desert, Botswana. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 29, p. 1541–1558, 2004.

NASH, D. J.; ULLYOTT J. S. Silcrete. In: NASH, D. J., MCLAREN S. J. **Geochemical Sediments and Landscapes**. Malden: Blackwell Publishing Ltd., 2007. Chapter 4, p. 95-148.

NEEV, D.; EMERY, K. O. The Dead Sea: depositional processes and environments of evaporites. **Geological Survey Israel Bulletin**, v. 41, 1967.

NÉGREL, P.; CASANOVA, J. Comparison of the Sr isotopic signatures in brines of the Canadian and Fennoscandian Shields. **Applied Geochemistry**, v. 20, p. 749-766, 2005.

NETTERBERG, F. The interpretation of some basin calcrete types. **South Africa Archaeology Bulletin**, v. 24, p.117-122, 1969.

_____. Geology of Southern African calcretes: 1. terminology, description, macrofeatures, and classification. **Transactions of the Geological Society of South Africa**, [Johannesburg], v. 83, p. 255-283, 1980.

NESBITT, H. W. **The Study of some Mineral-Aqueous Solution Interactions**. 1974. 173 f. Thesis - Johns Hopkins University, Baltimore, 1974.

NUNN, J. A.; HARRIS, N. B. Subsurface seepage of seawater across a barrier; a source of water and salt to peripheral salt basins. **GeoSience World Bulletin**, v. 119, p. 1201-1217, 2007.

NURNBERG, D.; MULLER, R. D. The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present. **Tectonophysics**, v. 191, p. 27-53, 1991.

OCHSENIUS, C. **Die Bildung der Steinsalzlager und Ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der egeln'schen Mulde**. Halle: C.E.M Pfeffer, 1877.

O'CONNOR, B. H.; CHANG, W. J. The amorphous character and particle size distributions of powders produced with the micronizing mill for quantitative X-ray powder diffractometry. **X-ray spectrometry**, [New York], v. 15, p. 267-270, 1986.

OHMOTO, H.; RYE, R. O. Isotopes of sulfur and carbon, In: BARNES, H. L. **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits**. 2 ed. New York: Wiley Press, 1979. p. 509–567.

OJEDA, H. A. O. Structural framework, stratigraphy, and evolution of Brazilian marginal basins. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 66, p. 732-749, 1982.

ORVILLE, P. M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solutions: results at 700 ºC and 2000 bars in the presence of quartz. **American Journal of Science**, v. 272, p. 234-272, 1972.

PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. **System of mineralogy**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 1951. v. 2, 276 p.

PARNELL, I. Devonian Magadi-type cherts in the Orcadian Bask Scotland. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 5, p. 495-500, 1986.

PARK, R. K. The preservation potential of some recent stromatolites. **Sedimentology**, v. 24, p. 485-506, 1977.

PEARCE N. J. G. et al. Mineral microanalysis by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 53-57, 1992.

PEARCE N. J. G. et al. The application of laser ablation ICP-MS to the analysis of volcanic glass shards from tephra deposits: bulk glass and single shard analysis. **Global and Planetary Change**, v. 21, p. 151-171, 1999.

PERKINS W. T.; PEARCE N. J. G.; JEFFRIES T. E. Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry; a new technique for the determination of traceand ultra-trace elements in silicates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 475-482, 1993.

PECORAINO, G.; D'ALESSANDRO, W.; INGUAGGIATO, S. The other side of the coin: geochemistry of alkaline lakes in volcanic areas. In: ROUWET, D. et al. **Volcanic Lakes**. Berlin: Springer, 2015. p. 219–237.

PEREIRA, M.J. et al. Estratigrafia da Bacia de Santos: análise das seqüências, sistemas deposicionais e revisão litoestratigráfica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, 1986, Goiânia. **Anais...** Goiânia: SBG, 1986. p. 65-79.

PEREIRA, M. J.; FEIJÓ, F. J. Bacia de Santos. Estratigrafia das Bacias Sedimentares do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8, p. 219-234, 1994.

PEREIRA, M. J.; MACEDO, J. M. A Bacia de Santos: perspectivas de uma nova província petrolífera na plataforma continental sudeste brasileira. **Boletim Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 3-11, 1990.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993. 363 p.

PETERSON, M. N. A., VON DER BORCH C. C., BIEN G. S. Growth of dolomite crystals. **American Journal of Science**, v. 264, p. 257-272, 1965.

PHILLIPS F. M. An oxygen-18 record of lake-level fluctuations at Searles Lake, California, for the entire Quaternary. **Geological Society of America**, v. 21, p. A210, 1989.

POPE, M. C.; GROTZINGER, J. P. Controls on fabric development and morphology of tufa and stromatolites, uppermost Pethei Group (1.8 Ga), Great Slave Lake, northwest Canada. **Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian World**, v. 67, p. 103-122, 2000.

POPE, M. C.; GROTZINGER, J. P.; SCHREIBER, B. C. Evaporitic subtidal stromatolites produced by in situ precipitation: Textures, facies associations, and temporal significance. **Journal of Sedimenatry Research**, v. 70, p. 1138-1151, 2000.

POSTEK, M.T. **Scanning Electron Microscopy**: a student handbook. [S.l.]: Latest Printing, 1980. 305 p.

RAUP, O. Brine mixing: an additional mechanism for formation of basin evaporites. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 54. p. 2246-2159, 1970.

REEDER, R.J. An overview of zoning in carbonate minerals. In: BARKER, C. E.; KOPP, O.C. **Luminescence Microscopy and Spectroscopy**: Qualitative and quantitative applications. [S.l.]: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1991. p. 77-82. (Short Course).

REEVES, C. C. **Introduction to Paleolimnology**. New York: Elsevier, 1968. 228 p.

_____. **Caliches**: Origin, Classification, Morphology and Uses. Lubbock: Estacado Books, 1976. 233 pp.

RISACHER, F. D.; EUGSTER, H. P. Holocene pisoliths and encrustations associated with spring-fed surface pools, Pastos Grandes, Bolivia. **Sedimentology**, v. 26, p. 253-270, 1979.

RICHARDSON, S. H. et al. Major and trace elements and Nd and Sr isotope geochemistry of basalts from the Deep Sea Drilling Project Leg 74 Walvis Ridge transect. **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project** , v. 74, p. 739–754, 1984.

RYZHENKO, B. N. Genesis of dawsonite mineralization: thermodynamic analysis and alternatives. **Geochemistry International**, v. 44, n. 8, p. 835–840, 2006.

RODRIGUES B. G.; FAUTH G. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. **Terræ Didatica**, v. 9, p. 34-49, 2013.

RODRIGUEZ-BLANCO, J. D., SHAW, S., BENNING, L. G. A route for direct crystallization of dolomite. **American mineralogist**, v. 100, p. 1172–1181, 2015.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. **New Windows 95/NT Applications for Diffraction**: Commission For Power Diffraction. [Chester]: International Union for Crystallography, 1998.

ROLLINSON, H. **Using Geochemical Data**: evaluation, presentation, interpretation. London: Pearson-Prentice Hall, 1993. 352 p.

RONA, P. A. et al. Hydrothermal circulation, serpentinization, and degassing at a rift valley-fracture zone intersection: Mid-Atlantic Ridge near 15°N, 45°W. **Geology**, v. 20, n. 9, p. 783-786, 1992.

ROSELLE, G. T.; BAUMGARTNER, L. P. Experimental determination of anorthite solubility and Ca speciation in supercritical chloride solutions at 2 kb from 400 oC to 600 oC. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1539-1549, 1995.

ROSEMBAUM, J.; SHEPPARD, S. M. F. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 1147-1150, 1986.

ROSEN, M. R.; WARREN, J. K. The origin and significance of groundwater seepage gypsum from Brystol Dry Lake, California, USA. **Sedimentology**, v. 37, p. 983-996, 1990.

ROSEN, M. R. The importance of groundwater in playas: A review of playa classifications and the sedimentology and hydrology of playas. In: ROSEN, M. R. **Paleoclimate and Basin Evolution of Playa Systems**. Boulder: Geological Society of America, 1994. p. 1–18. (Special Paper, 289).

ROSEN, M. R.; MISER, D. E.; WARREN, J. K. Sedimentology, mineralogy and isotopic analysis of Pellet Lake Corong Region, South Australia. **Sedimentology**, v. 35, p. 105-122, 1988.

ROUCHY, J. M., TABERNER, C., PERYT, T. M. Sedimentary and diagenetic transitions between carbonates and evaporites. **Sedimentary Geology**, v. 140, p. 1-8, 2001.

ROSS, D. A. Red Sea hot brine area: revisited. **Science**, v.175, p. 1455-1456, 1972.

ROSS, D. J. Botryoidal high-magnesium calcite marine cements from the Upper Cretaceous of the Mediterranean region. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 61, n. 3, p. 349-353, 1991.

RUAYA, J. R.; SEWARD, T. M. The stability of chlorozinc (II) complexes in hydrothermal solutions up to 350 ºC. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 651-661, 1986.

RUBIN, J. N.; HENRY, C. D.; PRICE, J. G. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. **Chemical Geology**, v. 110, p. 29–47, 1993.

RUEGG, J. C. Structure profonde de la croûte et du mateau supérieur du Sud-Est de l'Afar d'après les données sismiques. **Annals of Geophysics**, v. 31, p. 329-360, 1975.

SASS, E.; STARINSKY, A. Behavior of strontium in subsurface calcium chloride brines: Southern Israel and Dead Sea rift valley. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 885–895, 1979.

CERALDI, T. S.; GREEN, D. Evolution of the South Atlantic Lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. In: CERALDI, T. S.; HODGKINSON, R. A.; BACKE, G. **Petroleum Geoscience of the West African Margin**. London: Geological Society, 2016. (Special Publications, 438).

SALVADOR, A. Late Triassic-Jurassic paleogeoraphy and origin of the Gulf of Mexico basin. **Bulletin American Association of Petroleum Geologists**, v. 71, p. 419-451, 1987.

SANDBERG, P.A. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy. **Nature**, v. 305, p. 19–22, 1983.

_____. Nonskeletal aragonite and pCO2 in the Phanerozoic and Proterozoic. In: SUNDQUIST, E.T.; BROECKER, W.S. **The Carbon Cycle and Atmospheric CO2, Natural Variations Archean to Present**. Washington, DC: American Geophysical Union, 1985. p. 585–594. (Geophysical Monograph, 32).

SANFORD, W. E.; WOOD, W. W. Brine evolution and mineral deposition in hydrologically open evaporite basins. **American Journal of Science**, v. 291, p. 687-710, 1991.

SANJUAN, B.; MICHARD, G.; MICHARD, A. Origine des substances dissoutes dans les eaux des sources thermals et des forages de la région Asal-Ghoubbet (République de Djibouti). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 43, p. 333–352, 1990.

SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; PRINZHOFER, A. Origin of CO_2 in Brazilian basins. ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2012, California. **Abstracts…** California: AAPG Search and Discovery, 2012.

SAWKINS, F. Metallogenesis in relation to rifting. In: PÁLMASON, G. **Continental and Oceanic Rifts**. [S.l.]: American Geophysical Union, 1982. v. 8, p. 259-270. (Geodynamics Series).

SCHIEFELBEIN, C. F. et al. Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins. In: MELLO, M. R.; KATZ, B. J. **Petroleum systems of South Atlantic margins**. [S.l.]: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 2000. v. 73, p. 15–26.

SCHUBEL, K. A.; SMONSON, B. M. Petrography and diagenesis of cherts of Lake Magadi. Kenya. **Journal of Sedimentary Petrologist**, v. 60, p. 761-776, 1990.

SCOTCHMAN, I. C. et al. A Failed Sea-Floor Spreading Centre, Santos Basin, Brasil. RIO OIL AND GÁS CONFERENCE, 2006, Rio de Janeiro. **Anais…** Rio de Janeiro: IBP, 2006.

_____. The breakup of the South Atlantic Ocean: formation of failed spreading axes and blocks of thinned continental crust in the Santos Basin, Brazil and its consequences for petroleum system development. In: VINING, B. A.; PICKERING, S. C. **Petroleum Geology**: From Mature Basins to New Frontiers. [S.l]: Geological Society of London, 2010. p. 855-866.

SEWARD, T. M. The formation of lead (II) chloride complexes to 300 °C: a spectrophotometric study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 121-134, 1984.

SHAND, P. D. et al. Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterization and water-rock interaction in contrasting landscapes. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 574-586, 2009.

SHARMA, S. D.; PATIL, D. J.; GOPALAN, K. Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO2 from magnesite-phosphoric acid reaction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 589–593, 2002.

SHEARMAN, D. J. Recent halite rock, Baja California, Mexico. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, v. 79B, p. 155-162, 1970.

SHEPPARD, R. A.; GUDE, A. J. **Distribution and genesis of authigenic minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County California**. 3 ed. Washington: United States Government Printing Office, 1968. 33 p. (Geological Survey Professional Paper, 597)

_____. **Diagenesis of Tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernadino County, California**. 3 ed. [S.l.]: United States Government Printing Office, 1969. 35 p. (Geological Survey Professional Paper, 634).

_____. **Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Tuffaceous Rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona**. 3 ed. [S.l.]: United States Government Printing Office, 1973a. 35 p. (Geological Survey Professional Paper, 830).

_____. Boron-bearing potassium feldspar of authgenic origin in closed-basin deposits. **Journal of Research of the U.S. Geological Survey**, v. 1, n. 4, p. 1377-382, 1973b.

_____. Chert derived from magadiite in a lacustrine deposit near Rome, Malheur County, Oregon. **Journal of Research of the U.S. Geological Survey**, v. 2, p. 625-630, 1974.

_____. Magadi-type chert: a distinctive diagenetic variety from lacustrine deposits. **Geological Survey Bulletin**, v. 1578, p. 335-345, 1986.

SHEPHERD, T. J.; RANKIN, A. H.; ALDERTON, D. H. M. **A practical guide to fluid inclusion studies**. Glasgow: Blackie and Son Ltd, 1985. 239 p.

SHMULOVICH, K. I.; GRAHAM, C. M. Plagioclase: aqueous solution equilibrium: concentration dependence. **Petrology**, v. 16, p. 177-192, 2008.

SIBLEY, D. F.; GREGG, J. M. Classification of dolomite rock textures. **Journal of Sedimentary Petrology**, [Tulsa], v. 57, n. 6, p. 9867-975, 1987.

SILVA-TELLES JR.; A.; HENZ, G. I.; ARAI, M. Evidências das primeiras ingressões marinhas na fase rift da margem Leste brasileira. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2/4, p. 409-410, 1994.

SILVA-TELLES JR., A. C. S. **Estratigrafia de sequências de alta resolução do Membro Coqueiros da Formação Lagoa Feia (Barremiano/Aptiano da Bacia de Campos - Brasil)**. 1996. 268 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996. 2 v.

SMITH, J. W.; MILTON, C. Dawsonite in the Green River Formation of Colorado. **Economic Geology**, v. 61, 1029–1042, 1966.

SMITH, G. I. **Subsurface Stratigraphy and Geochemistxy of Late Quaternary Evaporites, Searles Lake, Caliornia**. [S.l.]: US. Geological Survey, 1979. 130 p. (Professional Paper, 1043)

SMOOT J. P. Depositional subenvironments in an arid closed basin: the Wilkins Peak Member of the Green River Formation (Eocene) Wyoming, U.S.A. **Sedimentology**, v. 30, p. 801–827, 1983.

SMOOT, J. P.; LOWENSTEIN, T. K. Depositional environments of non-marine evaporites. In: MELVIN, J. D. **Evaporites, Petroleum and Mineral Resources**. Amsterdan: Elsevier Science, 1991. p.189-347. (Developments in Sedimentology, 50)

SONNENFELD, P. Dolomites and dolomitization: a review. **Canadian Petroleum Geology Bulletin**, v. 12, p. 101-132, 1964.

_____. **Brines and Evaporites**. Orlando: Academic Press, 1984. 613p.

SOUTHGATE, P. N. Depositional environment and mechanism of preservation of microfossils, Upper Proterozoic Bitter Springs Formation, Australia. **Geology**, v. 14, p. 683-686, 1986.

SOUZA, K. G. et al. The Southern Brazilian margin: an example of a South Atlantic volcanic margin. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA, 3., Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBGF, 1993. v. 2, p. 1336-1341.

SOUZA, R. S. et al. Petrology of the Hydrothermal and Evaporitic Continental Cretaceous (Aptian) Pre-Salt Carbonates and Associated Rocks, South Atlantic Santos Basin, Offshore Brazil. In: AAPG/ACE ANNUAL CONVENTION & EXHIBITION, Salt Lake City, USA, 2018. **Abstracts**… [S.l.: s.n.], 2018.

STAMATAKIS, M. G. Authigenic silicates and silica pseudomorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlavassi Basin, Samos, Greece. **Economic Geology**, v. 84, p. 788-798, 1989.

STEFÁNSSON, V.; BJORNSSON, S. Physical aspects of hydrothermal systems. In: PÁLMASON, G. **Continental and Oceanic Rifts**. [S.l]: American Geophysical Union, 1982. p.123-146 (Geodynamics Series, 8).

SUMMERFIELD, M. A. Silcretes. In: GOUDIE, A. S.; PYE, K. **Chemical Sediments and Geomorphology**: precipitates and residua in the near-surface environment. London: Academic Press, 1983. p. 59-91.

SUMNER, D. Y.; GROTZINGER, J. P. Were kinetics of Archean calcium carbonate precipitation related to oxygen concentration? **Geology**, v. 24, p.119–22, 1996.

_____. Late Archean aragonite precipitation: petrography, facies associations, and environmental significance. In: GROTZINGER, J. P.; JAMES, N. P. **Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian World**. [S.l]: SEPM, 2000. p. 123–144. (Special Publication, 67).

SURDAM, R. C.; PARKER, R. D. Authgenic aluminosilicate minerals in the tuffaceous rocks of the Green River Formation, Wyoming. **Geological Society of American Bulletin**, v. 83, p. 689-700, 1972.

SURDAM, R. C.; SHEPPARD, R. A. Zeolites in Saline, Alkaline-lake Deposits. In: L. B. Sand and Mumpton, F. A. **Natural Zeolites**: Occurrence, Properties, Use. Elmsford: Pergamon Press, 1978. 149 p.

SYLVESTER, P. Trace element analysis of fused whole rock glasses by laser ablation ICP-MS. In: _____. **Laser ablation- ICP-MS in the Earth sciences**: principles and applications. [S.l.]: Mineralogical Association of Canada, 2001. p. 147-162. (Short Course Series, 29).

SOETAERT, K. The effect of biogeochemical processes on pH. **Marine Chemistry**, v. 105, p. 30–51, 2007.

SPENCER, R. J. **The geochemical evolution of Great Salt Lake, Utah**. 1982. 309 f. Thesis - Johns Hopkins University, Baltimore, 1982.

STOLPER, D. A.; EILER, J. M. Diagenesis of phosphorites through time as recorded by clumped isotopes. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 181, p. 238-259, 2016.

SZATMARI, P.; CARVALHO, R. S.; SIMOES, I. A. A comparison of evaporite facies in the Late Paleozoic Amazon and the Middle Cretaceous South Atlantic salt basins. **Economic Geology**, v. 74, p. 432-447, 1979.

SZATMARI, P. Habitat of petroleum along the South Atlantic Margins. In: Mello, M.R.; Katz, B.J. **Petroleum Systems of the South Atlantic Margins**. Tulsa: American Association of Petroleum Geologist, 2000. v. 73, p. 69-75. (Memoir series, 73).

TALBOT, M. R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 80, n. 4, p. 261-279, 1990.

TALBOT, M. R.; KELTS, K. Paleolimnological signatures from carbon and oxygen isotopic ratios in carbonates from organic carbon-rich lacustrine sediments. In: KATZ, B. J. **Lacustrine Basin Exploration**: Case Studies and Modern Analogs. [S.l.]: American Association of Petroleum Geologists, 1990. p. 99-112. (Memoir series, 50).

TALWANI, M.; ABREU, V. Inferences regarding initiation of oceanic crust formation from the U.S. East Coast Margin and Conjugate South Atlantic Margins. In: MOHRIAK, W.; TALWANI, M. **Atlantic Rifts and Continental Margins**. Washington: American Geophysical Union, 2000. p. 211-234.

TERRY, D. O.; EVANS, J. E. Pedogenesis and paleoclimatic implications of the Chamberlain Pass Formation, Basal White River Group, Badlands of South-Dakota. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 110, p. 197-215, 1994.

THIRY, M. **Technique de préparation des mineraux argileux en vue de l'ánalyse aux rayons X**. Strasbourg: Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface, 1974. 25 p.

_____. Diversity of continental silicification features: examples from the Cenozoic deposits in the Paris Basin and neighbouring basement. In: THIRY, M.; SIMON-COINÇON, R. **Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits**. Oxford: Blackwell Science, 1999. p. 87-127. (Special Publication, 27)

THOMPSON, G. Hydrothermal fluxes in the ocean. In: RILEY, J. P.; CHESTER, R. **Chemical Oceanography**. New York, Academic Press, 1983. v. 8, p. 272-338.

TIMOFEEFF, M. N. Environmental SEM (ESEM) X-ray EDS chemical analysis of frozen fluid inclusions: Preliminary results from aqueous standards, fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals, and Phanerozoic halites. PAN AMERICAN CONFERENCE ON RESEARCH ON FLUID INCLUSIONS, 7., 1998, Las Vegas. **Abstracts…** Las Vegas: [s.n], 1998. p. 67.

TIMOFEEFF, M. N. et al. Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 1977–1994, 2006.

TOMPA, E et al. Distribution and composition of Mg-calcite and dolomite in the water and sediments of Lake Balaton. **Central European Geology**, v. 57, n. 2, p. 113-136, 2014.

TOSCA, N. J. et al. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 306, p. 11-22, 2011.

TOSCA, N. J.; WRIGHT, V. P. The formation and diagenesis of Mg-clay minerals in lacustrine carbonate reservoirs. ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2014, Houston. **Abstracts…** Houston: AAPG Search and Discovery, 2014.

TSUI, T. F.; HOLLAND, H. D. Analysis of fluid inclusions by laser microprobe. **Economy Geology**, v. 74, p. 1647-1653, 1979.

TUCKER, M. E. Sequence stratigraphy of carbonate-evaporite basins; models and application to the Upper Permian (Zechstein) of Northeast England and adjoining North Sea. **Journal of the Geological Society of London**, v. 148, p. 1019-1036, 1991.

ULLYOTT, J. S.; NASH, D. J. Micromorphology and geochemistry of ground-water silcretes in the eastern South Downs, UK. **Sedimentology**, [United Kingdom], v. 53, p. 387-412, 2006.

VALERO-GARCÉS, B. L. et al. Large ^{13}C enrichment in primary carbonates from Andean Altiplano lakes, northwest Argentina. **Earth and Planetary Science Lettes**, v. 171, p. 253-266, 1999.

VALETTE. J. N. Geochemical study of Lake Assal and Ghoubet el Kharab (T.F.A.I.). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE AFAR REGION AND RELATED RIFT PROBLEMS, BAD BERGZABERN, 14., 1974, Stuttgart. **Proceedings**… Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1974. v. 1, p. 239-250.
VAN EDEN, J. G. Stratiform copper and zinc mineralization in the Cretaceous of Angola. **Economic Geology**, v. 74, p. 1154-1161, 1979.

VASCONCELOS, C. et al. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. **Nature**, v. 377, p. 220–222, 1995.

VASCONCELOS, C.; PACTON, M.; MCKENZIE, J. **Report I: Pre-Salt Carbonate Reservoirs**. [S.l.: s.n.], 2011a. Technical Report.

_____. **Report II: Pre-Salt Carbonate Reservoirs**. [S.l.: s.n.], 2011b. Technical Report.

VASCONCELOS, C. et al. Calibration of the $\delta^{18}O$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and nature environments. **Geology**, v. 33, p. 317–320, 2005.

VENGOSH, A. et al. A multi-isotope (B, Sr, O, H and C) and age dating (^{3}He -^{4}He and ^{14}C) study of groundwater from Salinas Valley, California: Hydrochemistry, dynamics, and contamination processes. **Water Resources Research**, v. 38, p. 1008, 2002.

VOLK, H. et al. Petroleum inclusions and residual oils: constraints for deciphering petroleum migration. **Journal of Geochemistry Exploration**, [S.1.], v. 69-70, p. 595-599, 2000.

VON DAMM, K. L. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. In: HUMPHRIS, S. E. et al. **Seafloor hydrothermal systems**. Washington: American Geophysical Union, 1995. p. 222–247.

VON DER BORCH, C. C. The distribution and preliminar geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 29, 1965.

VON DER BORCH, C. C.; LOCK, D. Geological significance of Coorong dolomites. **Sedimentology**, v. 26, p. 813-824, 1979.

YOUNG, R. A. et al. **User's Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of x ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**: Scholl of Physics. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.

WARDLAW, N. C. Unusual marine evaporites with salts of calcium and magnesium chloride in Cretaceous basins of Sergipe, Brazil. **Economic Geology**, v. 67, p. 156–168, 1972.

WARDLAW, N. C.; NICHOLLS, G. D. Cretaceous evaporites of Brazil and West Africa and their bearing on the theory of continental separation. In: INTERNATIONAL GEOOGICAL CONGRESS, 24, 1972, Montreal. **Proceedings…** Montreal: [s.n], 1972. v. 6, p. 43-55.

WARDLAW N. C.; SCHWERDTNER, W. M. Halite-anhydrite seasonal layers in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchevan, Canada. **Geological Society Of America Bulletin**, v. 77, p. 331-342, 1966.

WARREN, J. K. The hydrological setting**,** occurrence and significance of gypsum in Late Quaternary salt lakes in South Australia. **Sedimentology**, v. 29, p. 609-637, 1982.

_____. Sedimentology of Coorong dolomite in the Salt Creek region, South Australia. **Carbonates and Evaporites**, v. 3, p.175-199, 1988.

_____. **Evaporite Sedimentology**. New Jersey: Prentice Hall, 1989. 285 p.

_____. Sulfate dominated sea-marginal and platform evaporative settings. In: Melvin, J.L. Evaporites, Petroleum and Mineral Resources. Developments in **Sedimentology**, v. 50, Elsevier, Amsterdam, p. 477-533, 1991.

_____. Evaporites through time: tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 217–268, 2010.

_____. **Evaporites**: Sediments, Resources and Hydrocarbons. Berlin: Springer, 2006. 1036 p.

_____. Evaporitic source rocks: mesohaline responses to cycles of “famine or feast” in layered brines, Doug Shearman Memorial Volume, (Wiley-Blackwell). **Indiana Academy of Science**, Special Publication, n. 3, p. 315-392, 2011.

_____. Understanding hydrocarbons in an evaporite context. AAPG INTERNATIONAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2012, Milan. **Abstracts…** Milan: Search and Discovery, 2012.

_____. **Evaporites**: A Geological Compendium, 2 ed. [S.l.]: Springer, 2016. 1813 p.

WATTS, N. L. Pseudo-anticlines and other structures in some calcretes of Botswana and South Africa. **Earth Surface Processes**, v. 2, p. 63-74, 1977.

_____. Displacive calcite: evidence from recent and ancient calcretes. **Geology**, v. 6, p. 699-703, 1978.

_____. Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari (South Africa); mineralogy, genesis, and diagenesis. **Sedimentology**, v. 27, p. 661–686, 1980.

WEBB, J. A., Golding, S. D. Geochemical mass-balance and oxygen-isotope constraints on silcrete formation and its palaeoclimatic implications in southern Australia. **Journal of Sedimentary Research**, v. 68, p. 981-993, 1998.

WELTON, J. E. **SEM Petrology Atlas**. Tulsa: AAPG, 1984. 237 p.

WHEELER, W. H.; TEXTORIS. D. A. Triassic limestone and chert of playa origin in North Carolina. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 48, p. 765-776, 1978.

WHITE, D. E. Environments of generation of some base-metal ore deposits. **Economic Geology**, v. 63, p. 301-335, 1968.

WHITMARSH, R. B.; MILES, P. R. Models of the development of West Iberia rifted continental margin at 40 degrees 30'N deduced from surface and deep-tow magnetic anomalies. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. 3, p. 3789-3806, 1995.

WHITMARSH, R. B. et al. The role of syn-rift magmatism in the rift-to-drift evolution of the West Iberia continental margin: geophysical observations. **Non-Volcanic Rifting of Continental Margins**: A Comparison of Evidence from Land and Sea, v. 187, p. 107-124, 2001.

WHITMARSH, R. B. et al. The ocean-continent boundary off the western continental margin of Iberia: crustal structure west of Galicia Bank. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, B12, p. 28291-28314, 1996.

WILKINSON, M. et al. Hydrocarbon filling history from diagenetic evidence: Brent Group, UK, North Sea. **Marine and Petroleum Geology**, [s.1.], v. 21, p. 443–455. 2004.

WILLIAMS-JONES, A. E.; SEWARD, T. M. The stability of calcium chloride ion-pairs in aqueous solutions at temperatures between 100ºC and 360ºC. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 313-318, 1989.

WOOD, W. W.; SANFORD, W. E. Ground-water control of evaporate deposition. **Economic Geology**, v. 85, p. 1226-1235, 1990.

WOOD, W. W.; SANFORD, W. E.; FRAPE, S. K. Chemical openness and potential for misinterpretation of the solute environment of coastal sabhkat. **Chemical Geology**, v. 215, p. 361-372, 2005.

WOPFNER, H. Environment of silcrete formation: a comparison of examples from Australia and the Cologne Embayment, West Germany. **Geological Society**, London, Special Publication, v. 11, p. 151–157, 1983.

WRIGHT, J.; SCHRADER, H., HOLSER, W. T. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare-earth elements in fossil Apatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 631-644, 1987.

WRIGHT, V. P. A micromorphological classification of fossil and recent calcic and petrocalcic microstructures. In: DOUGLAS, L. A. **Soil Micromorphology**: a basic and applied science. Amsterdam: Elsevier, 1990. p. 401-407. (Developments in Soil Science, 19).

WRIGHT, V. P.; TUCKER, M. E. Calcretes: an introduction. In: WRIGHT, V. P., TUCKER, M. E. **Calcretes**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1991. v. 2, p. 1-22.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. **Geological Society**, London, Special Publication, v. 418, p. 209-219, 2015.

YARDLEY, B. W. D.; GRAHAM, J. T. The origins of salinity in metamorphic fluids. **Geofluids**, v. 2, p. 249–56, 2002.

YARDLEY, B. W. D.; BODNAR, R. J. Fluids in the continental crust. **Geochemical Perspectives**, v. 3, n. 1, p. 123, 2014.

ZALÁN, P. V. et al. An entirely new 3D-view of the crustal and mantle structure of a South Atlantic passive margin – Santos, Campos and Espírito Santo basins, Brazil (extended abstract). ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, 2011, Houston. **Abstracts…** Houston, AAPG Search and Discovery, 2011.

ZHOU, J.; CHAFETZ, H. S. Biogenic caliche in Texas: The role of organisms and effect of climate. **Sedimentary Geology**, v. 222, p. 207–225, 2009.