

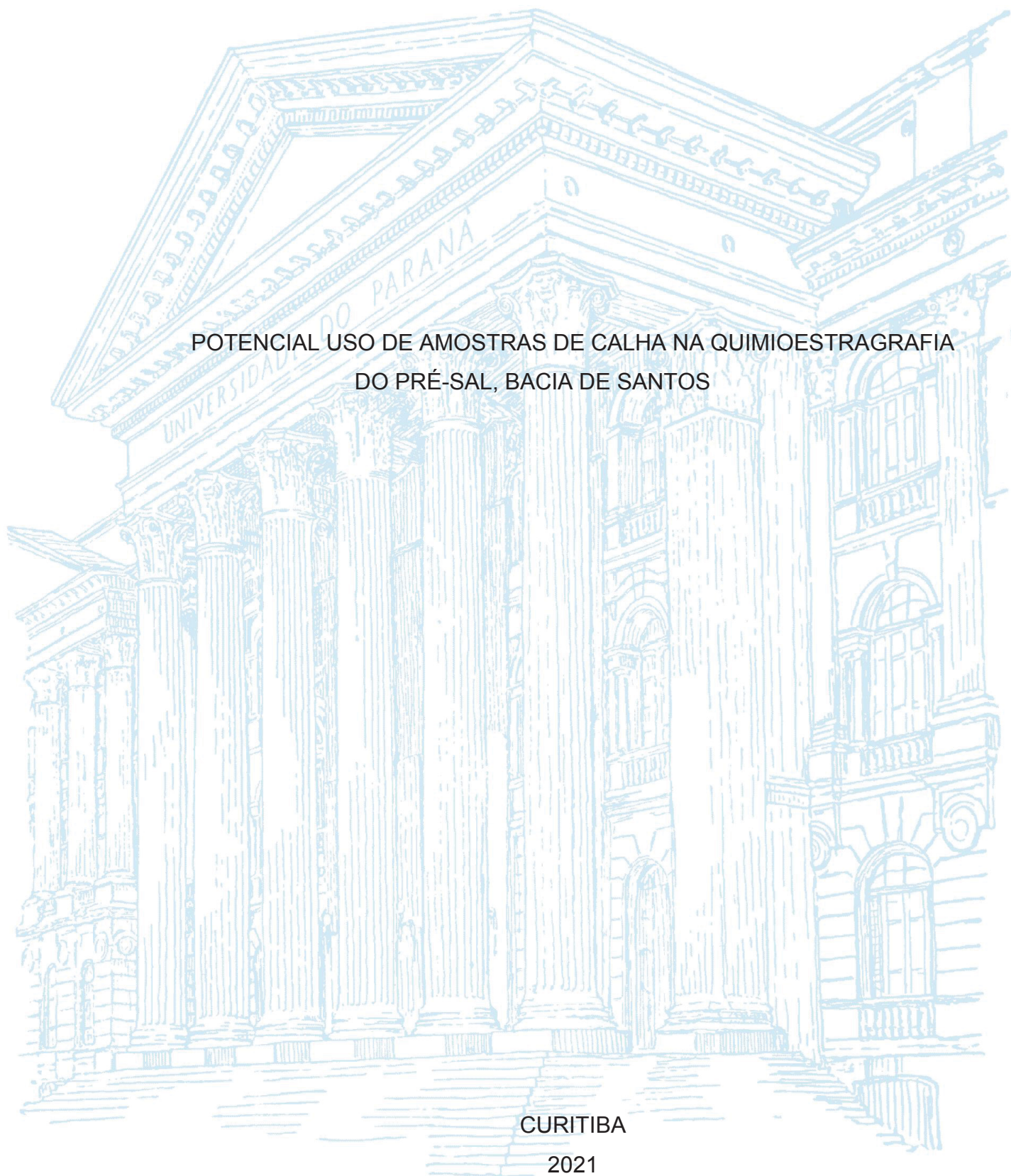
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOANA CAROLINE DE FREITAS ROSIN

POTENCIAL USO DE AMOSTRAS DE CALHA NA QUIMIOESTRAGRAFIA  
DO PRÉ-SAL, BACIA DE SANTOS

CURITIBA

2021



JOANA CAROLINE DE FREITAS ROSIN

POTENCIAL USO DE AMOSTRAS DE CALHA NA  
QUIMIOESTRATIGRAFIA DO PRÉ-SAL, BACIA DE SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Geologia.

Orientadora: Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger.

CURITIBA  
2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

R821p Rosin, Joana Caroline de Freitas  
Potencial uso de amostras de calha na quimioestratigrafia do pré-  
sal, Bacia de Santos [recurso eletrônico] / Joana Caroline de Freitas  
Rosin – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia.

Orientadora: Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk  
Rumbelsperger

1. Geoquímica isotópica. 2. Carbonatos. I. Universidade Federal  
do Paraná. II. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. III. Título.

CDD: 551.9

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## 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 **JOANA CAROLINE DE FREITAS ROSIN** intitulada: **POTENCIAL USO DE AMOSTRAS DE CALHA NA QUIMIOESTRAGRAFIA DO PRÉ-SAL, BACIA DE SANTOS**, sob orientação da Profa. Dra. ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra 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, 20 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica

25/08/2021 17:47:16.0

ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

23/08/2021 13:21:04.0

ALMÉRIO BARROS FRANÇA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/08/2021 15:12:42.0

JOACHIM EMIL AMTHOR

Avaliador Externo (ROYAL DUTCH SHELL)

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação pelo ensino de qualidade oferecido.

Ao Instituto Lamir (Laboratório de Análises de Minerais e Rochas) pela disposição de espaço, recursos e equipamentos e principalmente aos coordenadores Prof. Dr. Leonardo F. Cury e Prof. Dra. Anelize B. Rumbelsperger, técnicos, funcionários e alunos cuja ajuda e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Shell Brasil Ltda. em parceria com Instituto LAMIR e a FUNPAR (laboratório de análises de minerais e rochas), por meio do projeto “DIAGENESIS: Diagênese nas sequências carbonáticas do Pré-Sal e seu impacto na exploração e produção de reservatórios de hidrocarbonetos” que financiou e permitiu a realização dessa pesquisa.

À prof. Dra. Anelize M. Bahniuk Rumbelsperger por todas as ajudas prestadas no decorrer dessa caminhada. Admiro muito você!

Aos meus amigos e colegas de profissão, por cada experiência compartilhada ao longo dessa jornada, o caminho foi mais leve tendo vocês. Em especial, agradeço à Jaçanan Milani, à Juliana Rosin, ao Lucas Lugão, ao Francisco Tomio, ao Luís G. Moreira da Silva, ao Victor Dorneles pela ajuda que me deram e sempre estiveram dispostos a dar. À Joyce, pela ajuda na preparação das amostras. Muito obrigada!

À minha família pelo incentivo constante, pelo companheirismo e amor. Em especial para minha mãe e minhas irmãs meu agradecimento por sempre estarem ao meu lado.

À todas as pessoas que de forma direta e indireta fizeram parte dessa caminhada.

## RESUMO

Amostras de calha são utilizadas em uma ampla gama de análises no dia a dia da indústria petrolífera, no entanto devido às características intrínsecas desses fragmentos de rocha, poucos são os trabalhos que utilizam a calha para técnicas instrumentais de geoquímica. Esta pesquisa fornece um estudo inédito em amostras de calha visando a caracterização química, mineralógica e isotópica de amostra de dois poços no intervalo dos reservatórios carbonáticos do Cretáceo inferior da Bacia de Santos, tendo como objetivo validar o uso desses fragmentos de rocha para identificar dentro dos intervalos analisados proxies geoquímicos. O trabalho investiga cinco métodos de limpeza com etapas simples e de custo reduzido para a obtenção de amostras de calhas limpas e confiáveis. O desempenho de limpeza foi verificado medindo os isótopos estáveis ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ), difração de raios-X e fluorescência de raios-X e comparado os resultados com dados isotópicos de rocha, dados mineralógicos de lâminas delgadas de plugs de testemunhos e amostras laterais, além dos perfis geofísicos (sônico, densidade e raios gama). Com a aplicação de uma análise estatística multivariada, foram definidos a partir das quimiozonas previamente identificadas as associações geoquímicas para os intervalos, incluindo a associação dos aditivos da perfuração remanescente. Os resultados mostraram a eficiência dos testes em reduzir ou remover drasticamente os contaminantes das salmouras nas amostras. Os resultados obtidos das amostras após a limpeza podem auxiliar no entendimento dos controles geoquímicos sobre a distribuição e empilhamento de reservatórios em locais onde as amostras de rocha não estão disponíveis. Foi possível estabelecer nove diferentes quimiozonas principais utilizando a distribuição mineralógica, isotópica e diferentes marcadores quimioestratigráficos de bioprodutividade, redox, diagêneses e atividade hidrotermal. Os elementos / razões “chave” usados foram Si /Ti; Fe/Mn;P/Al; Sr/Ca; Mg/Ca; Mn/Sr; Al/(Al+Fe+Mn). Não obstante os resultados demonstram o potencial de cortes de poços para obter perfis geoquímicos que ajudam a discriminar diferentes eventos e processos geológicos nos reservatórios carbonáticos.

Palavras-chave: Carbonatos lacustres; Cretáceo Inferior; Geoquímica isotópica.

## ABSTRACT

A ubiquitous lithological material within drilling operations is the drill cuttings, samples used in a wide range of day-to-day analyzes in the oil industry. However, because of the intrinsic characteristics of these rock fragments, there are few works that use cuttings for geochemical techniques. This research provides a unique study of cuttings samples aiming at the chemical, mineralogical and isotopic characterization of two wells in at the both carbonate reservoirs in the Lower Cretaceous of the Santos Basin, aiming to validate the use of these rock fragments to identify within the intervals analyzed by geochemical proxies. The work investigates five cleaning methods with simple and inexpensive steps to get samples of clean and reliable samples. Cleaning performance was verified by measuring stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ), X-ray diffraction and X-ray fluorescence and comparing the results with isotopic rock data, mineralogical data from 400 thin laminas of core plugs and lateral samples, in addition to geophysical profiles (sonic, density and gamma rays). The results showed the effectiveness of the tests in drastically reducing or removing contaminants from the sample brines. The results obtained from the samples after cleaning can help to gain an understanding of the geochemical controls on the distribution and stacking of reservoirs in places where rock samples are not available. It was possible to establish nine different main chemozones using mineralogical distribution, isotopes and different chemostratigraphic markers of bioproductivity, redox, diagenesis and hydrothermal activity. The "key" elements/reasons used were Si/Ti; Fe/Mn;P/Al; Mr/Ca; Mg/Ca; Mn/Sr; Al/(Al+Fe+Mn). Using a multivariate statistical analysis, it was defined the geochemical associations for the intervals from the previously identified chemozones, including the association of the remaining drilling additives. Nevertheless, the results show the potential of cutting wells to obtain geochemical profiles that help to discriminate between different geological events and processes in carbonate reservoirs.

Key-words: Lacustrine carbonates, Early Cretaceous; Isotope geochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

FIGURA 1 – FIGURA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DE SANTOS .....	16
FIGURA 2 – CARTA ESTRATIGRAFICA DO CRETÁCEO INFERIOR DA BACIA DE SANTOS.....	17
FIGURA 3 – EXEMPLOS DE FÁCIES DA UNIDADE "COQUINAS"- BACIA DE CAMPOS.....	19
FIGURA 4 – FÁCIES ABUNDANTES NA FORMAÇÃO BARRA VELHA.....	22

### CAPÍTULO 3

FIGURA 5 – ESQUEMA DE INTERAÇÃO DO RAIOS-X .....	35
FIGURA 6 – O PROCESSO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM UM ÁTOMO DE TITÂNIO. ....	36
FIGURA 7 – INTERAÇÕES DOS ELÉTRONS NO MEV. ....	38

### CAPÍTULO 4

FIGURE 1- DEPICTION OF THE DISTANCE BETWEEN THE WELLS AND THE QUANTITY OF SAMPLES AVAILABLE.....	45
FIGURE 2 – CUTTINGS SAMPLES.....	49
FIGURE 3 – BACKSCATTERED SEM IMAGES SHOWING CARBONATE FRAGMENTS.....	51
FIGURE 4 – THE DETAILED STEPS FROM TESTS 1 TO 5.....	51
FIGURE 5 – MINERAL CONCENTRATION AND DIFFRACTOGRAMS OBTAINED BY RIETVELD REFINEMENT ON DIFFERENT CLEANING TESTS.....	55
FIGURE 6 – MINERALOGICAL DISTRIBUTION .....	56
FIGURE 7 - RELATIVE MINERAL DISTRIBUTION OF WELL 3-ESSO-4. ....	60
FIGURE 9 - ISOTOPES FROM WELL 3-ESSO-4 .....	64
FIGURE 10 - ISOTOPIC RESULTS FROM PRE SAL .....	66



FIGURE 11 - ISOTOPIC PROFILES FROM RODRIGUES, 2005 AND PIETZSCH ET AL., 2020 COMPARE TO CUTTINGS AND SHOWING THE TENDENCIES WITHIN THE SEQUENCES.....	68
FIGURE 12 - A) LOCATION MAP OF SANTOS BASIN, OFFSHORE SOUTHEASTERN BRAZIL. B) STRATIGRAPHIC CHART FOR THE LOWER CRETACEOUS OF THE SANTOS BASIN.....	76
FIGURE 13 – ISOTOPIC AND MINERALOGICAL RESULTS FOR WELL A.....	79
FIGURE 14 – SEM IMAGES AND EDS SPECTRA OF FOUR (SUB)SAMPLES IN FRAGMENT OF CLAY MINERALS.....	80
FIGURE 15 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF THE 45 SAMPLES .....	85
FIGURE 16 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF 25 SAMPLES FROM THE FOUR CHEMOSZONES FROM BARRA VELHA FORMATION .....	88
FIGURE 17 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF 20 SAMPLES FROM THE FOUR CHEMOSZONES FROM ITAPEMA FORMATION.....	89
FIGURE 18 – CHEMICAL PROXIES FROM CUTTINGS.....	90

## LISTA DE TABELAS

TABLE 1 – XRF RESULTS: IN BOLD RESULTS FROM ANALYSES WITH LOSS ON FIRE FROM UNCLEAN SAMPLES (107 TO 137M) IN DEPTHS GREATER THAN 100M BELOW THE SALT, OTHERS RESULT FROM SEMI QUANTITATIVE ANALYSES WITH NO LOSS ON IGNITION .....	62
TABLE 2 – MAJOR OXIDES (%) OF THE BULK SAMPLES, MEASURED BY XRF	86

## SUMÁRIO

<b>CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>13</b>
1.1 INTRODUCTION.....	13
1.1.1 OBJECTIVES.....	13
1.1.2 THESIS STRUCTURE.....	14
<b>2 CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1 BACIA DE SANTOS.....	15
2.2 FORMAÇÃO ITAPEMA.....	17
2.3 FORMAÇÃO BARRA VELHA.....	20
2.4 FÁCIES FORMAÇÃO BARRA VELHA.....	21
2.4.1 SHRUBS.....	22
2.4.2 ESFERULITOS.....	24
2.5 FASES DIAGENÉTICAS.....	28
2.5.1 DOLOMITA.....	28
2.5.2 SÍLICA.....	30
<b>3 CAPÍTULO III -MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	35
3.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	36
3.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA DE RAZÃO ISOTÓPICA.....	38
3.5 ANÁLISE DO COMPONENTE PRINCIPAL.....	40
<b>4 CAPÍTULO IV – RESULTADOS.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 MANUSCRIPT I.....</b>	<b>42</b>
4.1.1 ABSTRACT:.....	42
4.1.2 INTRODUCTION.....	43
4.1.3 GEOLOGICAL BACKGROUND.....	44
4.1.4 METHODS.....	45
4.1.5 RESULTS AND DISCUSSION.....	49
4.1.6 CONCLUSIONS.....	69
<b>4.2 MANUSCRIPT II.....</b>	<b>71</b>
4.2.1 ABSTRACT.....	71
4.2.2 INTRODUCTION.....	71
4.2.3 GEOLOGICAL CONTEXT.....	73

4.2.4 METHODS .....	77
4.2.5 RESULTS AND DISCUSSION .....	78
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>

## **CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS**

### **1.1 INTRODUCTION**

A geologic understanding of variations in reservoir rocks is essential to well exploitation and exploration activities besides the scientific understanding of the geological evolution of the region. Concerning on account of exploration wells in offshore basins, the acquisition costs of samples from regular coring are expensive because of the costs of recovering samples from exploratory oil drilling in the open seas. Especially the pre-salt lacustrine reservoirs in the Santos Basin, as in addition to the high sedimentary thicknesses, including up to ~1.5 kilometers of salt, operations are carried out in deep waters (RODRIGUEZ et al., 2018).

Well cutting is essential in the exploration operations and through detailed sampling and description it is possible to identify and characterize the well formations, as well as their thicknesses, their respective contacts. Despite technological developments, cuttings are used in many routines analyzes of the oil industry and they are usually the only source of lithological information retrieved from drilling (WHITTAKER, 2016). Therefore, with proper cleaning and characterization, the ditch fragments can contribute to understanding the basin evolution.

The purpose of this study is to elaborate a cleaning procedure and the chemical and mineralogical characterization of well cuttings using instrumental analytical techniques, for this, techniques such as X-ray diffraction and X-ray fluorescence and stable isotopes were used. With the results of the analyses, the applicability of the multivariate statistical method of analysis by data grouping was evaluated to identify and individualize patterns that can be translated into different chemical zones.

#### **1.1.1 OBJECTIVES**

The aim of the study is to validate the potential of cutting samples as an alternative data source to chemostratigraphic characterization of carbonate reservoirs at the Brazilian Pre-Salt play. Amid the specific objectives are the development of a cleaning process and, the use of cuttings to identify geochemical proxies in the studied interval, to understanding of the cuttings sample resolution in

assessing the paleoenvironmental conditions of precipitation and contribute to stratigraphy correlation.

### 1.1.2 THESIS STRUCTURE

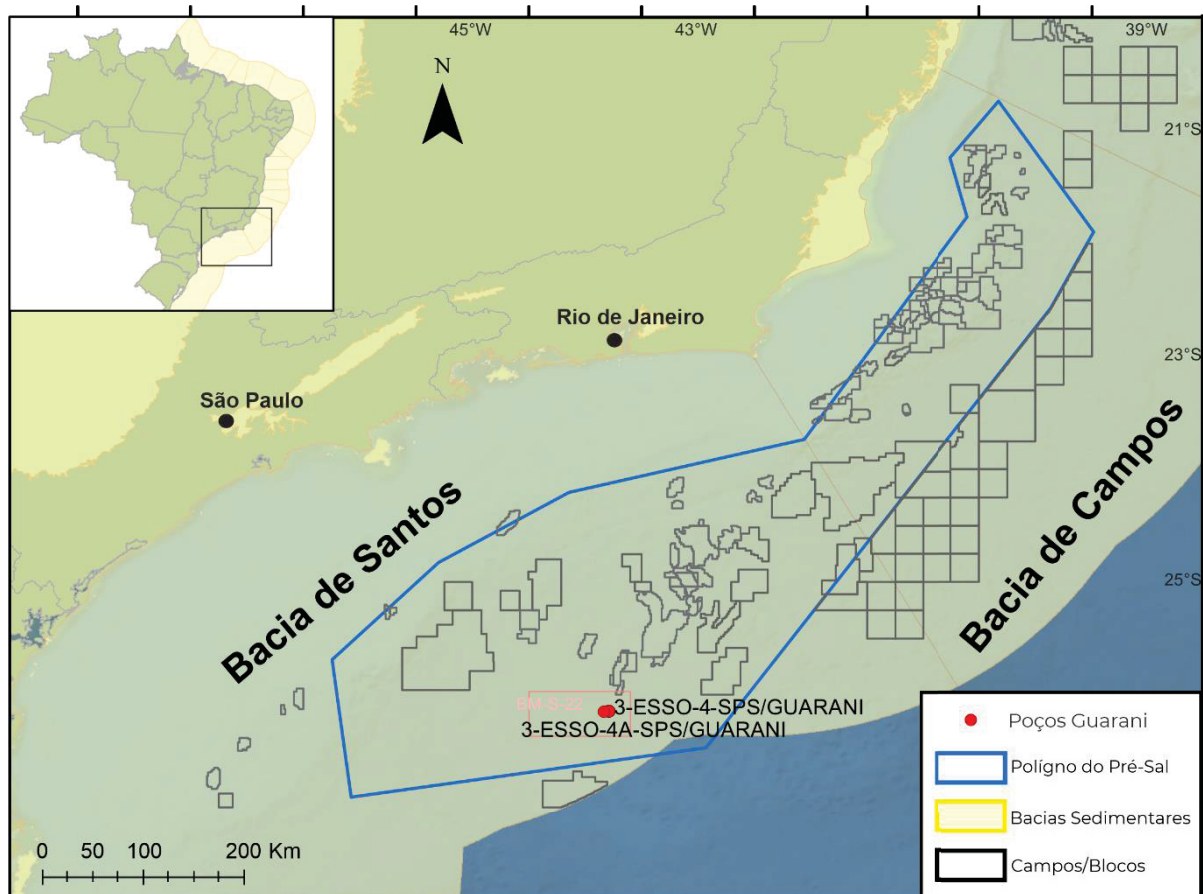
The thesis is divided into the following four parts. This first chapter presents the research introduction and objectives. The second chapter summarizes the theoretical basis from the Santos Basin and the analyzed stratigraphic interval. Chapter three discusses the methodology used to carry out this work, as well as the main concepts of each technique. In the fourth chapter there are the results, presented in the form of two papers, "A Simple, Inexpensive Method for Cleaning Pre-Salt Well Cuttings" which addresses the method of cleaning cuttings samples, and the second paper under preparation "Well cuttings and their potential for characterizing pre-salt chemostratigraphy, Santos Basin" which discusses the application of geochemical and isotopic results in the identification of proxies in the carbonate reservoirs of the Santos Basin.

## 2 CAPÍTULO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BACIA DE SANTOS

A Bacia de Santos está localizada na região sudeste da margem continental brasileira, entre os paralelos 23° e 28° Sul. entre as Bacias de Campos ao norte e a Bacia de Pelotas ao Sul e defronte os estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro (FIGURA 1). É uma das bacias brasileiras *offshore* mais extensas, ocupando uma área de 352.000 km<sup>2</sup>. Os principais elementos estruturais incluem o alto de Cabo Frio a nordeste, a plataforma de Florianópolis a sudeste, a oeste encontra-se limitada pela Serra do Mar e a charneira/dorsal de Santos, que marca o limite do sal e o platô de São Paulo a leste (GOMES et al., 2020; RODRIGUEZ et al., 2018). O platô de São Paulo é a principal feição estrutural da Bacia formando uma área de aproximadamente 500 km de largura, caracterizada por águas profundas (2000–3000 m) e pela presença de uma elevação estrutural intrabacinal proeminente, conhecido como Alto Externo (GOMES et al., 2020).

FIGURA 1 – FIGURA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DE SANTOS



Legenda: Figura de localização dos dois poços analisados na Bacia de Santos separados por 100 metros de distância e além dos atuais (segundo semestre de 2021) dados geoespaciais dos blocos de exploratórios e campos de produção.

FONTE: a autora

A origem das bacias marginais brasileiras está relacionada à quebra do Supercontinente Gondwana no início do Cretáceo. O desmembramento do Gondwana Ocidental começou nas partes meridionais do continente sul-americano e avançou em direção ao norte. O rifte Sul-Atlântico propagou-se de sul para norte, controlado pela distribuição de tensões regionais, as estruturas do embasamento foram reativadas preferencialmente durante o rifteamento, porém a orientação ENE-WSW dos cinturões pré-cambrianos contrastou com a orientação leste-oeste de extensão crustal, resultando em uma margem oblíqua (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; CHANG et al., 2008).. Nas bacias do sul, crescentes alongamentos e falhas promoveram o afinamento da crosta, intenso vulcanismo e a formação de um extensivo sistema de hemi-graben (CHANG et al., 2008; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).



Com espessuras superiores a 10 km nos principais depocentros, a acumulação dos sedimentos ocorreu inicialmente em condições flúvio-lacustres, passando para estágio de bacia evaporítica até o desenvolvimento de bacia de margem passiva (CHANG et al., 2008). Assim, a sedimentação da Bacia de Santos é dividida em três super sequências: rifte, pós-rifte e drifte (MOREIRA et al., 2007).

Segundo (LIECHOSCKI DE PAULA FARIA; TADEU DOS REIS; GOMES DE SOUZA, 2017) a Bacia de Santos não passou por uma inversão estrutural, o que implica que altos estruturais atuais também eram altos durante a deposição na fase sag/transicional da Bacia. Esses altos vulcânicos gerados por falhas condicionaram a expressiva sedimentação evaporítica e a deposição dos reservatórios carbonáticos, duas das mais importantes litologias dos sistemas petrolíferos da bacia (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; CHANG et al., 2008).

Segundo (MOREIRA et al., 2007) o Cretáceo Inferior da Bacia corresponde às unidades do Grupo Guaratiba (FIGURA 2), com três formações correspondentes a fase rifte (Formações Camboriú, Piçarras e Itapema) e duas na transicional/sag (Formações Barra Velha e Ariri).

FIGURA 2 – CARTA ESTRATIGRAFICA DO CRETÁCEO INFERIOR DA BACIA DE SANTOS.

Cronoestratigrafia GTS-2012		Litoestratigrafia		Sequência	Discordâncias	Tectônica	
		Santos	Campos				
MESOZOICO CRETÁCEO CRETÁCEO INFERIOR	Aptiano	Alagoas	Ariri	Retiro		Pós-rifte	SAG
			Barra Velha	Macabu	SK46/48		
	Barremiano	Jequiá	Guratiba	Itapema	Lagoa Feia	Sk44	Rift Superior
				Piçarras	Coqueiros	Sk38	
	Hauteriviano	Aratu	Guratiba	Camboriú	Cabiúnas	Sk36	Rift Inferior
					Topo Camboriú		

FONTE: (BARNETT et al., 2018)

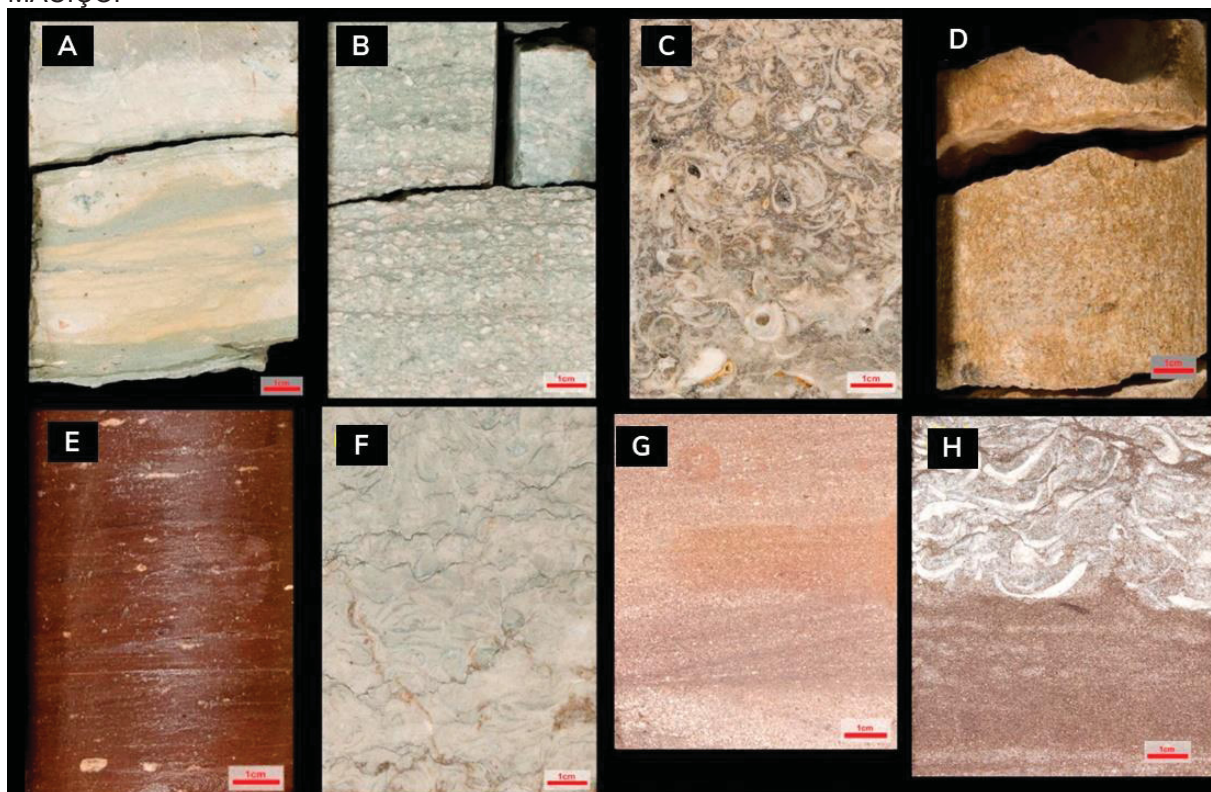
## 2.2 FORMAÇÃO ITAPEMA

A Formação Itapema está situada no andar Jequiá (125,8-120 Ma – FIGURA 2), que corresponde ao final Barremiano, início do Aptiano, fase sin-rifte das Bacia. A unidade é estratigraficamente equivalente a Formação coqueiros na Bacia de Campos, muitos dos trabalhos publicados para fase rifte baseiam-se em trabalhos na Bacia de Campos. A tectônica da fase rifte das Bacias marginais gerou um extenso sistema de hemi-graben, resultado em um complexo sistemas de lagos interconectados de água doce a salobra, periodicamente isolados em épocas de níveis baixos. Esses hemi-grabens preenchidos por uma sucessão fluvio-lacustre espessa com grande variabilidade devido à arquitetura assimétrica intrínseca da bacia (CERALDI & GREEN, 2017; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

A Formação Itapema é interpretada como flúvio-lacustre por uma série de fatores incluindo: 1) a ausência de faunas marinhas estenohalinas; 2) rápidas flutuações de salinidade e associações de litofácies verticais e laterais complexas – típico de ambiente lacustre com oscilações climáticas de alta frequência; 3) a ausência de estruturas sedimentares trativas tipicamente marinhas, como correntes de maré e ondas; 4) a presença de argilas magnesianas (THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

O principal componente carbonático da Formação Itapema são conchas de moluscos bivalves, com ostracodes e gastrópodes subordinados e pontualmente fósseis de peixes. Também apresenta fácies predominantemente siliciclásticas, de lamitos a conglomerados com estratificações cruzadas a maciços, compostos por quartzo, feldspatos, micas e fragmentos de rochas ígneas, (FIGURA 3) Argilas magnesianas também compõem um importante conjunto de fácies (lamitos a arenitos, principalmente na forma de oóides e pelóides, maciços a levemente laminados) e especialmente as fácies híbridas, rochas compostas por argilas e carapaças carbonáticas de moluscos bivalves (DE OLIVEIRA NARDI LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; OLIVITO & SOUZA, 2020).

FIGURA 3 – EXEMPLOS DE FÁCIES DA UNIDADE "COQUINAS"- BACIA DE CAMPOS. A) MUDSTONE; B) RUDSTONE COM MATRIZ FINA ESTRATIFICADA; C) RUSTONE COM CONCHAS ARTICULADAS; D) GRAINSTONE -BIVALVE; E) SILTITO LAMINADO; F) RUDSTONE MACIÇO; G) ARENITO COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA E GRANULAÇÃO MÉDIA; H) RUDSTONE, HÍBRIDO MACIÇO.



FONTE: (MIZUNO; MIZUSAKI; LYKAWKA, 2018).

As fácies híbridas são um tópico de discussão entre muitos trabalhos recentes (DE OLIVEIRA NARDI LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; GOLDBERG et al., 2017; OLIVITO & SOUZA, 2020) devido a aparente incompatibilidade entre os componentes, pois as argilas magnesianas necessitam de um pH >9 para precipitar, todavia alta alcalinidade afetaria a vida e reprodução dos bivalves, o que tornaria um ambiente inóspito, e portando mutuamente excludentes.

Goldberg et al. (2017) propõem um modelo com ênfase na ressedimentação para a Bacia de Campos, com retrabalhamento das fácies por processos gravitacionais suscitados por eventos tectônicos. Os autores apontam como fatores favoráveis a essa interpretação a predominância das fácies híbridas maciças nos poços; a ausência de progradações no bloco sísmico observado; pouca fácies com estruturas trativas e oscilatórias; ausência de bioturbações e ausência de indícios de exposição subaérea, sugerindo um ambiente subaquático inóspito. de Oliveira Nardi Leite; de Assis Silva; de Ros (2020) descrevem a ocorrência de fácies híbridas na Bacia de Santos com orientação das carapaças predominantemente caótica e

côncava para cima, indicando que as conchas poderiam ter sido redepositadas por suspensão em fluxos turbulentos e com rápido soterramento. Já para autores como Olivito & Souza (2020) as fácies híbridas na Bacia de Campos são secundárias, “raras na área de estudo” e a mistura desses componentes incompatíveis é resultado de ressedimentação por retrabalhamento durante tempestades. Os autores apontam que depósitos por fluxos gravitacionais teriam ocorrência pontual, restritos a baixos estruturais próximos a falhas.

A unidade apresenta grande variedade faciológica e já foi categorizada em inúmeros esquemas de fácies (normalmente são descritas entre 10 a 18 fácies), sua complexidade reflete um sistema deposicional plural.

Olivito & Souza (2020) apontam para um ambiente deposicional lacustre predominantemente raso, influenciado por correntes litorâneas e de tempestades. As paleocorrentes indicam que a migração de dunas subaquáticas foi um processo importante no acúmulo dos depósitos bioclásticos. Para os autores os depósitos bioclásticos estão localizados em altos estruturais depositados em águas rasas com alta energia, com fácies variando entre praias, barras, bancos bioacumulados e depósitos de tempestades. Podem ser intercalados com depósitos siliciclásticos produzidos por fluxos gravitacionais terrígenos produzidos por inundações ou eventos tectônicos. Já nas estruturas próximas à borda do(s) lago(s), predominaram sequências de rochas siliciclásticas e híbridas em decorrência de elevados gradientes estruturais e entrada terrígena. O fim da deposição é caracterizado por uma ampla subsidência regional associado ao resfriamento da litosfera. Os blocos soerguidos foram erodidos em resposta à regressão regional, formando a discordância Pré-Alagoas (THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

### 2.3 FORMAÇÃO BARRA VELHA

A Formação Barra Velha está situada no andar Alagoas (FIGURA 2) que é limitado em sua base pela inconformidade Pré-Alagoas que separa a unidade lacustre dita “microbial” da Formação Itapema, unidade lacustre rica em conchas de molusco do Andar Jequiá. É sucedida pelas fácies evaporíticas Formação Ariri, que representaria o aporte inicial de águas marinhas na Bacia (CERALDI & GREEN, 2017). A Formação Barra Velha também apresenta uma divisão interna, a inconformidade Intra-Alagoas que representa a transição entre a fase rifte e sag da

Bacia, a discordância regional foi identificada em seções sísmicas e parece ser síncrona a rochas vulcânicas basálticas (MOREIRA et al., 2007). Alguns trabalhos apontam que não há diferenças significativas nas fácies da porção superior e inferior (GOMES et al., 2020). A espessura da Formação Barra Velha varia entre > 500 metros a < 55 metros ao longo da Bacia, podendo estar localmente ausente (WRIGHT & BARNETT, 2015).

Evidências que corroboram uma gênese não marinha para a Fm. Barra Velha

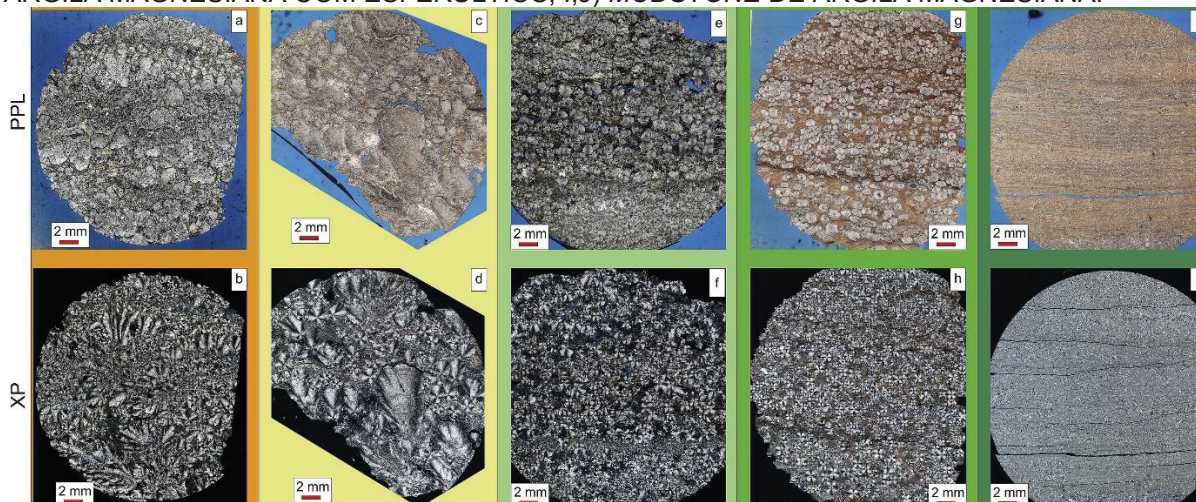
- 1) ausência de fósseis marinhos restritos – a unidade apresenta um conjunto fósseis com um número limitado de espécies, microfósseis, ostracodes e pontualmente peixes.
- 2) os ostracodes presentes são do tipo que suporta grande salinidade;
- 3) ausência de minerais ricos em sulfatos como gesso e anidrita (exceção de traços em fases digenéticas.
- 4) valores de  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$  são significativamente mais radiogênicos do que aqueles para água do mar do Cretáceo (BARNETT et al., 2018).

A unidade tem idade Aptiana, todavia, devido à ausência de fósseis marinhos que permitam a correlação para datação relativa ou a identificação de cinza vulcânica para datação absoluta trabalhos como de (PIETZSCH et al., 2020; TEDESCHI et al., 2017) questionam essa idade e sugerem a partir de dados de isótopos estáveis a correlação com curvas de seções carbonáticas marinhas e propõem como idade máxima de deposição da sequência do Pré-Sal, o final de Barremiano.

## 2.4 FÁCIES FORMAÇÃO BARRA VELHA

A Formação Barra Velha apresenta um conjunto de componentes com características distintas. As fácies apresentam texturas incomuns (FIGURA 4), o que acentua o debate sobre a interpretação do padrão de empilhamento vertical (GOMES et al., 2020). Nos próximos subitens será detalhada as características e interpretação para fácies da Fm. Barra Velha.

FIGURA 4 – FÁCIES ABUNDANTES NA FORMAÇÃO BARRA VELHA. A;B) *SHRUBS*; C;D) *SHRUBS* COM ESFERULITOS; E,F) ESFERULITOS EM MATRIZ DE ARGILA MAGNESIANA; G,) ARGILA MAGNESIANA COM ESFERULITOS; I,J) *MUDSTONE* DE ARGILA MAGNESIANA.



FONTE: (GOMES et al., 2020).

#### 2.4.1 SHRUBS

Muitos termos já foram utilizados para descrever o componente calcítico fibroso semelhantes a arbustos, denominado *shrub* (FIGURAS 4a, b), tais como crosta calcítica fascicular (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017), estromatólito/trombólito-*shrub* ((MUNIZ; BOSENCE, 2015; TERRA et al., 2010), ou apenas *shrubs* (KIRKHAM & TUCKER, 2018; WRIGHT & BARNETT, 2015). Autores como (FARIAS et al., 2019) e (GOMES et al., 2020) utilizaram o termo *shrub-like* devido a expressão ser originalmente cunhada para descrever cristais similaridades morfométricas formados em carbonatos travertinos.

*Shrub-like* consistem em cristais policristalinos fibrosos a laminados, com pseudo-pleocroísmo/extinção divergente e estrutura levemente convexa. Os cristais são orientados paralelamente ao eixo cristalino, têm forma cônica a de leque na seção longitudinal e de semicírculo na seção transversal. Ocorrem como crescimentos *in situ* irradiando para cima como calcita fibrosa densa a laminada, seja como estruturas únicas ou com um padrão ramificado, organizam-se através de bifurcações ascendentes densamente radiadas, normalmente com a altura maior que a largura (FARIAS et al., 2019; GOMES et al., 2020; WRIGHT & BARNETT, 2015, 2020). Apresentam altura média de 0.15 a 6.5 mm e entre 1.0 a 5.0 mm de largura. Os cristais maiores que 20 mm indicariam mais de uma fase de crescimento (GOMES et al., 2020). Shrubs que atingem tamanhos superiores a 20 mm de altura,

(WRIGHT & BARNETT, 2020). Pontualmente são descritos *shrubs-like* formados pelo crescimento assimétrico de alguns esferulitos (KIRKHAM & TUCKER, 2018; WRIGHT & BARNETT, 2015).

Camadas de *shrubs-like in situ* são caracterizadas pela alternância de laminações centimétricas dessas crostas fasciculares com camadas milimétricas de esferulitos e outros componentes menores (FARIAS et al., 2019). Unidades laminadas compostas por *shrubs-like* podem atingir espessuras de vários metros. Ocorrem principalmente como camadas horizontais, mas estruturas dômicas, com espessuras centimétricas foram descritas em testemunhos (TERRA et al., 2010; WRIGHT & BARNETT, 2015). No entanto, eles também são componentes comuns de *rudstone*, *grainstone* a *wackestone* e *floatstone*, onde fragmentos de *shrubs* ocorrem com ou sem matriz de calcita (WRIGHT & BARNETT, 2020).

Os *shrubs* são tipicamente não-ferrosos, contêm altas concentrações de Sr (estrôncio) e nenhuma evidência de um precursor de aragonita (MERCEDES-MARTÍN et al., 2019). Dados de catodoluminescência e a ausência de feições diagenéticas diagnósticas sugerem que a mineralogia original era calcítica (WRIGHT & BARNETT, 2015). Foram interpretados, na bacia do Kwanza, como originalmente formados como calcitas com alto teor de Mg (magnésio) e posteriormente transformados em calcitas com baixo teor de Mg (SALLER et al., 2016).

O espaço vazio entre os agregados de cristais é a porosidade mais importante dessa fácies, esta pode ser significativamente reduzida, principalmente por romboedros de dolomita, além de outros cimentos (e.g. quartzo, calcita, barita - (FARIAS et al., 2019; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). *Shrubs-like* apresentam um volume muito alto de microporos, o que é uma característica inicialmente relacionada à influência bacteriana. Os poros têm 3 mm de diâmetro ou de largura caso mais linear, nunca são baciliformes e possuem margens irregulares a retas (WRIGHT & BARNETT, 2015).

Tal qual outros componentes da Fm. Barra Velha, os cristais fasciculares têm sua origem discutida em termos de influência biológica na precipitação desses agregados. Os argumentos favoráveis à origem biológica são: 1) crescimento vertical preferencial dos *shrubs* em relação à luz solar, consistente com organismos microbianos fotossintéticos (SALLER et al., 2016); 2) alto volume de microporos, 3) a existência de *shrubs* sem a presença argilominerais magnesianos, indicando que gel de Mg-Si (sílica) não são um precursor essencial para o crescimento dos

componentes da Fm. Barra Velha (KIRKHAM & TUCKER, 2018). Os dois últimos são contrapontos à proposta de (WRIGHT & BARNETT, 2015), que propõem que a precipitação dos *shrubs* estaria ligado à diminuição/parada total da precipitação de gel de Si e Mg, controlados por ciclos de evaporação. A alta densidade de inclusões está ligada ao crescimento rápido dos cristais que incorporaram os defeitos.

Os *shrubs* teriam cristalizado como um precipitado de fundo na interface água-sedimento por crescimento competitivo, taxa maior de precipitação no topo das camadas onde o suprimento de íons reativos é maior que próximo ao substrato, produzindo cristais orientados verticalmente (FARIAS et al., 2019; GOMES et al., 2020). Gomes et al. (2020) sintetizam vários trabalhos anteriores, sugerindo que essas crostas apresentam processos de controle comparáveis ao de carbonatos travertinos.

#### 2.4.2 ESFERULITOS

Esferulitos e *shrubs* (FIGURAS 4c, d), apresentam características diferentes, entretanto exibem padrões fibrosos policristalinos semelhantes e são enriquecidos em estrôncio (MERCEDES-MARTÍN et al., 2016). Esferulitos são agregados composto por calcita, esféricos a sub esféricos, ocasionalmente apresentam crescimento assimétricos, preferencial em uma direção (*shrubs* – discutido na seção 1.2.1). Grande parte dos esferulitos ocorrem como componentes de *mudstones*, imersos em matriz fina e deformada de argilominerais magnesianos. Também são comuns em *grainstones* e *packstones* em fácies retrabalhadas.

Wright & Barnett (2020) identificam três associações com esferulitos: 1) como *floatstones* com matrizes de argila de silicato de magnésio (FIGURA 4e, f); 2) unidades porosas sem argila de silicato de magnésio e, 3) como grãos fragmentados e desgastados com ou sem matrizes de calcita, constituindo *packstones*, *wackestones* ou *floatstones*; *rudstones* e *grainstones*, respectivamente, associados comumente a fragmentos de *shrubs*, além de ocasionalmente ostracodes, fragmentos de ossos. Muito raramente oóides foram encontrados associados aos esferulitos. Um tipo comum seria esferulitos com poros contendo dolomita romboédrica e placas de dolomita idênticas às encontradas nas matrizes de argila. O *fabric* resultante na amostra de mão parece formar placas em forma de ponte lembram *boundstones* (WRIGHT & BARNETT, 2020).



Pontualmente são descritas fácies esferulíticas com gradação normal ou inversa, predominando fácies com tamanho de grãos, aproximadamente homogêneo (FARIAS et al., 2019; GOMES et al., 2020). Os esferulitos da Fm. Barra Velha se sobressaem pelo seu tamanho milimétrico (geralmente são microns), com o máximo sendo aproximadamente 15 mm, mas são mais comumente menores que 2 mm (KIRKHAM & TUCKER, 2018). Gomes et al. (2020) mediram 800 espécimes, com diâmetro variando entre 0.1 a 4 mm, sendo 1.0 mm a média e 0.6 mm a moda. Os esferulitos *in situ* são mais grossos e mostram menos variabilidade de tamanho de grão do que os retrabalhados, provavelmente refletindo o maior grau de fragmentação, abrasão e mistura devido ao processo físico de retrabalho (WRIGHT & BARNETT, 2020).

Esferulitos são compostos por cristais de calcita de terminação reta, sem estrutura orgânica semelhante a filamento (FARIAS et al., 2019). Estão comumente dolomitizados e recristalizados. Os esferulitos da Fm. Barra Velha têm um típico arranjo fibrorradial com pleocroísmo fraco e inclusões abundantes (WRIGHT & BARNETT, 2015). Tal qual os *shrubs*, a preservação da microestrutura radial e ausência de porosidade móldica, indicam que a composição original era calcítica, não de aragonita (WRIGHT & BARNETT, 2015); (MERCEDÉS-MARTÍN et al., 2019).

O espaço intergranular pode exibir uma variedade de fases: 1) poros, 2) romboedros de dolomita, 3) cimento de sílica e 4) relictos de matriz argilosa (GOMES et al., 2020; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). Já foram descritos núcleos (*nuclei*) compostos por micrita criptocristalina, peloides de argila, intraclastos e ostracodes (GOMES et al., 2020; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017), mas alguns não têm núcleo nenhum (FARIAS et al., 2019). É comum encontrar esferulitos incorporando material da matriz hospedeira durante o crescimento, especialmente argilomineral rico em Mg (FARIAS et al., 2019).

Os esferulitos tipicamente não se tocam, normalmente com limites nítidos e suaves, exceto onde a matriz foi removida e associada a evidências gerais de dissolução (LIMA et al., 2020) ou onde houve alguma dissolução por pressão. Alguns esferulitos mostram evidências claras de terem crescido *in situ* com dois grãos se fundindo (WRIGHT & BARNETT, 2020).

Fournier et al. (2018) identificaram dois tipos de arranjo com base na densidade de grãos e na natureza dos contatos de grãos: 1) esferulitos densamente compactados, de formato irregular e contatos longos e, 2) esferulitos fracamente

compactados, com esferulitos quase esféricos e contato pontual. Sem descartar os efeitos da compactação e diagêneses subsequentes, os autores apontam que a diferença de empacotamento seria resultado de padrões de crescimento distintos dos esferulitos, tais como a densidade de nucleação e a velocidade de crescimento no sedimento inicial.

Para Ceraldi & Green (2017) e Saller et al. (2016) os esferulitos e a argila magnésiana sugerem deposição em águas de baixa energia, sem correntes, ambientes lacustres mais profundos, com pouca ou sem ação de ondas. Gomes et al. (2020) apontam que, se as correntes fossem fortes, quaisquer componentes de grão fino teriam sido removidos do local da precipitação de esferulitos por seleção hidrodinâmica, ou dissolução desses componentes.

A dicotomia biótica x abiótico também já foi explorada para os esferulitos. Gomes et al. (2020) apontam que a baixa variação na distribuição de tamanhos sugere o mesmo processo de formação para todas as esferulitos. Parte dos esferulitos ocorre dentro de mudstone, deslocando o material fino e deformando as camadas, sugerindo que estes cresceram enquanto os sedimentos não estavam consolidados. O modelo abiótico mais debatido de Wright & Barnett (2015) e Tosca & Wright (2018) consideram que os reservatórios esferulíticos formam-se dentro de um gel de sílica e magnésio, sob condições geoquímicas adequadas, em lagos com influência vulcânica. Alterações subsequentes na alcalinidade da água do lago promoveram a dissolução da argila magnésiana, liberando assim vários componentes que desencadearam um conjunto de transformações digenéticas (dolomitização, cimentação e substituição de sílica, dissolução de calcita).

Mercedes-Martín et al. (2019) apontam que o crescimento de esferulitos no Pré-Sal necessita de soluções altamente alcalinas e ricas em magnésio. Provavelmente esses carbonatos ricos em estrôncio teriam sido originários de águas com estequiometrias de  $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$  próximas a 1, conforme a hipótese de trabalhos experimentais. O que implicaria que calcitas ricas em Sr não formariam simultaneamente com argilas ricas em Mg, conforme sugerido em modelos anteriores.

Herlinger; Zambonato; de Ros, (2017) e Lima et al. (2020) interpretam, a partir de observações petrográficas, que os esferulitos não se formaram em gel em águas rasa por deslocação (*displacively*), mas dentro das laminações das argilas,

substituindo o sedimento não consolidado original, sugerindo condições diagenéticas precoces.

Herlinger; Zambonato; de Ros (2017) apontam que em outros locais esferulitos e argilas magnesianas não estão necessariamente associadas, podendo ocorrer em outros tipos de sedimentos no fundo do lago e possivelmente até em gel microbial. Esferulitos naturais e sintéticos interpretados como formados por atividade microbiana direta teriam dimensões submicrométricas, diferindo significativamente daquelas encontradas nas rochas do Pré-Sal (KIRKHAM & TUCKER, 2018). Chafetz et al. (2018) propõem que os esferulitos podem ter se nucleado em suspensão em torno de colônias bacterianas e após terem aumentado de tamanho (quando não eram mais flutuantes) se estabeleceram no fundo para continuar a crescer.

Kirkham & Tucker (2018) discutem que a precipitação de stevensita, que requer  $\text{pH} > 9$  e uma alta concentração de magnésio, o que impede a formação de calcita, todavia, quando ocorre, tende a formar cristais fibrosos. A redução na razão Mg/Ca (cálcio) devido à formação de stevensita pode levar à precipitação de calcita fibrosa com rápido crescimento de cristais em um fluido altamente alcalino e rico em  $\text{CO}_3$ , produzindo esferulitos. Os autores interpretam que embora os esferulitos pareçam flutuar dentro de uma matriz stevensita, eles ainda podem ter sido derivados de uma área adjacente.

Os autores apontam que trabalhos experimentais demonstram que os esferulitos precipitam mais facilmente na presença de ácidos orgânicos, ou até mesmo não ocorre precipitação em sistemas estéreis sem EPS (substância exopolimérica). As atividades fotossintéticas das bactérias podem ser um fator na remoção de  $\text{CO}_2$ , mudando a direção do equilíbrio para a precipitação de calcita. O EPS ou seus produtos de degradação, poderiam criar o ambiente microquímico apropriado para precipitação e não o micróbio *per se* (KIRKHAM & TUCKER, 2018). Alinhado com isso os autores sugeriram que bactérias (ou vírus) permineralizadas, dentro da água ou do sedimento, poderiam fornecer os núcleos para o crescimento dos esferulitos, o que significa que a formação de esferulitos foi iniciada pela atividade microbiana, mas o crescimento do cristal é abiótico.

O crescimento rápido e com várias fases dos *shrubs*, crescimento assimétrico da calcita fascicular a partir do esferulitos, *shrubs* com mais de 20 mm (GOMES et al., 2020), e esferulitos com granulometria muito maiores do que as descritas em

outros locais indicam soluções altamente saturadas, independente se o gatilho para precipitação é a perda de CO<sub>2</sub> por evaporação ou por influência biológica.

## 2.5 FASES DIAGENÉTICAS

A diagênese nos carbonatos do Pré-Sal é intensa e inclui processos de dissolução de calcita e aragonita, calcitização (neomorfismo) de bioclastos originalmente aragoníticos, dolomitização em substituição de material calcítico, cimentos de dolomita de sela/sílica e estilólitos (SALLER et al., 2016). Os constituintes diagenéticos descritos para o Pré-Sal incluem: dolomita, sílica, calcita, esmectita, zeólitas, pirita, óxidos de titânio e ferro, gipsita, barita, albita, K-feldspato e caulinita (ARMELENTI et al., 2016).

### 2.5.1 DOLOMITA

A dolomita é a fase mineral mais proeminente da diagênese no Pré-Sal. Armelenti et al. (2016) identificaram pelo menos cinco fases: 1) dolomitas crescendo dentro da laminação de stevensita, uma substituição mimética das laminações; 2) dolomita preenchendo poros de *grainstones/wackstones* retrabalhados; 3) dolomitização generalizada das rochas frequentemente associado à silicificação e fraturas e à geração de porosidade, 4) dolomita em sela, associada com fraturamento intenso, sugerindo uma influência hidrotermal e 5) uma fase formada no início da eodiagênese crescendo em matriz de argilominerais magnesianos e a deslocando.

Essa fase do início da eodiagênese apresenta cristais euédricos a subédricos, (romboedros), exibindo múltiplas zonas na catodoluminescência e variando em abundância: de ausentes à preenchendo quase todo o espaço poroso entre os shrebs e esferulitos. Esses cristais de dolomita estariam diretamente ligados à dissolução de argilominerais magnesianos em uma fase de soterramento raso. Segundo Tosca & Wright (2018) a stevensita é um mineral instável, sua dissolução durante a eodiagênese liberou componentes que controlaram a porosidade. A liberação do Mg<sup>2+</sup> teria favorecido a canibalização do Ca<sup>2+</sup>, induzindo a formação de dolomita entre os esferulitos.

Algumas outras propostas já foram discutidas. Ceraldi & Green (2017) afirmam que variações no nível do(s) lago(s) e potencial exposição subaérea das fácies lamosas, consideradas pelos autores como mais profundas, levaria à dissolução das argilas magnesianas e dolomitização durante níveis mais baixos e mais evaporativos. Uma hipótese também abordada por Thompson; Stilwell; Hall (2015) para as coquinas, onde a dolomita micrítica descrita pelos autores, indicaria condições evaporativas episódicas. Todavia não são descritas feições de exposição subaérea, tais como cimentos pendentes ou meniscos, infiltração de argila, desenvolvimento de solo e calcretes; portanto indicando que a exposição não foi significativa na sucessão, exceptuando-se a intensa zona de dolomitização e silicificação, logo abaixo da inconformidade Pré-Alagoas, sugerindo alteração em um ambiente subaéreo durante a elevação e a exposição (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017).

Farias et al. (2019) sugeriram que parte da dolomita seria formada na coluna de água como consequência de uma evaporação semelhante à halita. Para Pietzsch et al. (2018) a relação paragenética entre cristais de calcita e dolomita poderia sugerir que os minerais teriam se formado quase ao mesmo tempo durante a deposição e/ou eodiagênese

Teboul et al. (2019) e Saller et al. (2016) discutem a existência de dolomita primária nas bacias do lado africano. Saller et al. (2016) descrevem mais de uma fase de dolomita primária para a Bacia de Kwanza, incluindo os romboedros de dolomita entre stevensitas, que teriam precipitado diretamente da água do(s) lago(s), tendo uma possível origem bioinfluenciada em um ambiente redutor. Herlinger; Zambonato; de Ros (2017) e Pietzsch et al. (2020) apontam que esse mecanismo proposto não seria provável devido ao baixo teor de  $SO_4^{2-}$  (apenas traços de cimento) como evidenciado pela ausência de pirita framboidal ou de sulfatos primários e/ou eogenéticos. Wright & Barnett, (2020) ressaltam que, diferente de outras fases, tais como esferulitos e *shrubs*, as dolomitas nunca são encontradas retrabalhadas.

As fases ligadas ao preenchimento de fraturas, tais como a dolomita em sela, macrocalcitas, e silificação, já foram associadas à atividade hidrotermal em trabalhos de petrografia (ARMELENTI et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). Lima et al. (2020) apresenta evidências de atividade hidrotermal na Bacia de Campos, com dados de inclusão fluída indicando temperaturas variando 92–152°C e salinidade 13–26 wt % eq. NaCl nas fases consideradas hidrotermais. Os autores

apontam que as fases de dolomita têm concentrações de Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO e FeO maiores em relação às calcitas.

Bacia de Kwanza, Saller et al. (2016) destaca o manganês acima de 8000 ppm nos cristais de dolomita. Wright & Barnett (2015) e Farias et al. (2019) apontam que os romboedros de dolomita apresentam concentrações altas de Sr, Ba e relevantes de Fe, Mn, Pb e Zn na Bacia de Santos.

### 2.5.2 SÍLICA

São descritas várias fases de silicificação, principalmente substituindo a calcita e raramente preenchendo a porosidade. A calcedônia e o quartzo (seja como *blocky*, prismáticos, mosaicos, drusiforme e/ou microcristalinos) ocorrem pontualmente substituindo bioclastos, a drusiforme preenchendo a porosidade móldica e vulgar, até são descritos sobrecrecimento de grãos (ARMELENTI et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). Todavia o principal processo é à intensa silicificação hidrotermal, com substituição generalizada por quartzo microcristalino a macrocristalino (ARMELENTI et al., 2016).

Uma fonte da sílica biogênica não é considerada possível para o Pré-Sal, pois nunca foram observados organismos fósseis tais como radiolários, esponjas silicosas silicoflagelados ou diatomáceas. As rochas seriam provavelmente muito antigas para usar diatomáceas como fontes intermediárias de sílica (TEBOUL et al., 2019). As fontes de sílica mais prováveis são, alteração de argilominerais magnesianos e o vulcanismo bimodal associado a nascentes (*springs*) que alimentaram os sistemas lacustres, que teriam induzido alta entrada de CO<sub>2</sub>, alta alcalinidade e altas concentrações de sílica dissolvida (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; TEBOUL et al., 2019).

A precipitação de sílica requer uma redução no pH em sistemas carbonáticos. A decomposição da matéria orgânica durante o soterramento resultaria na redução do pH. O aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub>, através da oxidação da matéria orgânica, leva a um aumento simultâneo da solubilidade do carbonato e à diminuição da solubilidade da sílica (KIRKHAM & TUCKER, 2018; TEBOUL et al., 2019). Outra possibilidade de redução do pH aconteceria devido a aumentos no nível dos lagos por eventos pluviais. Isso reduziria o pH, o que poderia levar à precipitação e desenvolvimento de nódulos de sílica associados à lamias anóxicas

do fundo dos lagos, processo que seria evidenciado pela presença de sílica pré-compactação (CERALDI & GREEN, 2017; WRIGHT & BARNETT, 2015).

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na forma de calcedônia, de *chert* e quartzo macrocristalino, são fases interpretadas como precipitados primários das águas alcalinas dos lagos por (MERCEDDES-MARTÍN et al., 2019). Fases autigênicas teriam volume significativo apenas em rochas com *stevensita* de acordo com Armelenti et al. (2016). Herlinger; Zambonato; de Ros (2017) descreve sílica autigênica como bordas microcristalinas e fibrosas em ooids, seguidas pela forma drusiforme. Os autores apontam que a abundante precipitação primária de sílica teria preenchido a porosidade e inibido os processos mesodiagenéticos.

Saller et al. (2016) interpretaram os *cherts* de *buildups* na Bacia de Kwanza, como resultado da precipitação de sílica em baixas temperaturas associadas a bactérias em *sinters* hidrotermais, especialmente devido aos valores  $\delta^{18}\text{O}(\text{qtz})$  variando entre  $\sim 30\text{‰}$  a  $40\text{‰}$ , que para os autores são indícios de altas taxas de evaporação e baixa temperatura.

O modelo de Mercedes-Martín et al. (2019) demonstra que a precipitação de sílica primária e de baixa temperatura é controlada por ciclo de evaporação-reabastecimento. Em estágios estacionários, o grau de fechamento do lago seria o mecanismo de controle da precipitação a longo prazo. Assim, quanto menor o vazamento para aquíferos, mais calcedônia é precipitada no fundo do lago. Os autores apontam que apesar de já terem sido descritas sílicas primárias nas Bacias de Campos e Kwanza, esses depósitos podem estar relacionados com episódios epigenéticos e processos hidrotermais pós-deposicionais, de alta temperatura e alta salinidade.

Fases com *magnesita* e quartzo são consideradas muito posteriores a dolomitização (PIETZSCH et al., 2020). Para Teboul et al. (2019) alguma diagênese ocorre nos carbonatos, antes da silicificação nas bacias da margem africana. A sílica precipitaria após fraturamento e forte dissolução das fases carbonáticas. O fato de a sílica ocorrer tardiamente na sucessão diagenética seria um argumento contra a ocorrência de depósitos subaéreos do tipo *sínter*. Sem descartar fases precoces, onde o cimento de sílica precipitou antes de qualquer compactação mecânica significativa, os autores interpretam temperaturas de homogeneização acima de  $100^\circ\text{C}$  a partir dos isótopos ( $\delta^{18}\text{O}$  entre  $\sim 20\text{‰}$  a  $\sim 40\text{‰}$ ) para duas das três fases de sílica analisadas.

Lima et al. (2020) apresentam dados de inclusões fluidas em quartzo macrocristalino na Bacia de Campos, sendo a temperatura entre 105 a 139°C e a salinidade dessas inclusões varia de 12,9 a 23,7% em peso eq. NaCl. Segundo os autores esses valores seriam maiores que obtidos para a Bacia de Kwanza e indicam que a formação de mega quartzo e outros minerais da paragênese estariam associados a fluidos de temperatura mais alta, indicando que o calor não era difundido no sistema, mas concentrado em estruturas como fraturas que atuavam como condutos para os fluidos quentes.



### 3 CAPÍTULO III -MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa utilizou amostras de dois poços da Bacia de Santos, denominados 3-ESSO-4-Guarani- RJS e 3-ESSO-4A Guarani Desviado- RJS, operadora dos poços Exxonmobil, com autorização da ANP (Agência Nacional do Petróleo) para descrição e análises destrutivas (Processo 48610.209293/2020-99 e Ofício no 667/2020/SDT/ANP-RJ-e, de 25/06/2020).

Os poços tem aproximadamente 100m de distância (figura 1) e diversas técnicas analíticas foram empregadas para identificar e caracterizar a mineralogia e a geoquímica das unidades carbonáticas lacustres. O poço 3-ESSO-4 perfurou cerca de 513 metros abaixo do sal, contém 170 amostras de calha e 16 amostras laterais. O poço 3-ESSO-4A é um poço desviado a partir de um "*side-track*" no poço A, com 138 metros de testemunhagem contínua, 39 amostras de calha e 66 *plugs* de testemunhos. No total foram analisadas, após limpeza, 105 amostras de calha do poço A e 22 no poço B. Ambos os poços têm perfis geofísicos e as amostras de calha foram coletadas em intervalos estratigráficos de 3 a 9 metros. Cada embalagem tem aproximadamente 30 gramas de amostra.

Os métodos incluem análises da composição mineralógica, química e isotópica das amostras realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR) e serão detalhados nos itens subsequentes.

#### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios X foi utilizada para construção de perfis de distribuição mineralógica ao longo dos poços, as análises determinam o tipo e a proporção (semiquantitativa) dos diferentes minerais presentes na amostra a partir de um banco de dados. Além disso, foram realizadas rotinas de preparação para identificação de argilominerais em algumas amostras ao longo do perfil.

A difração de raios X consiste na identificação de materiais cristalinos. É uma técnica rápida e não destrutiva que pode fornecer informações sobre estrutura, fases e orientação preferencial dos cristais. Através de técnicas especializadas a DRX pode ser utilizado para: determinar a estrutura cristalina utilizando o refinamento de *Rietveld* e determinar as quantidades modais dos minerais, dentre outros

parâmetros, como tensão, defeitos de cristal, tamanho médio de grão e cristalinidade (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

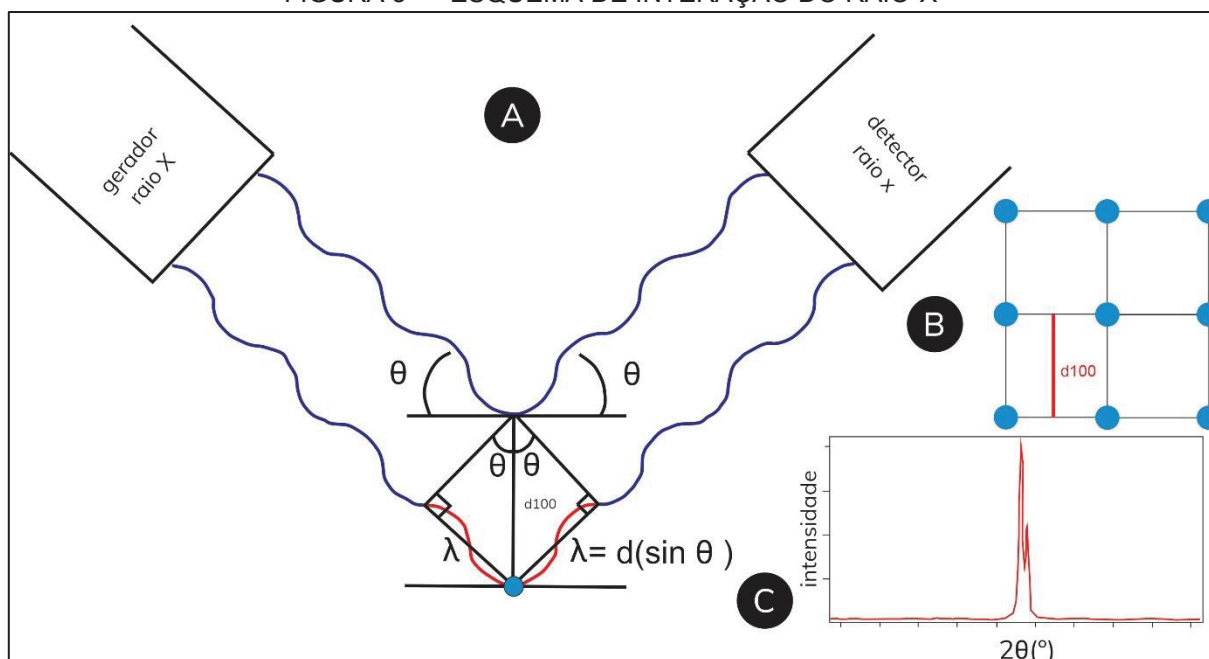
A técnica é baseada nos seguintes princípios: os materiais cristalinos têm arranjos atômicos organizados de forma ordenada, formando planos cristalográficos separados por distâncias definidas (*d-spacing*). Os raios X são gerados por um tubo de raio catódicos, selecionados para produzir radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra. Quando os planos cristalográficos são expostos ao feixe de raios X, estes são espalhados conforme a regularidade dos espaços dos átomos em ângulos bem específicos. O sinal é ampliado gerando picos quando a interação das ondas tem uma interferência construtiva (e um raio difratado), satisfazendo a Lei de Bragg<sup>1</sup>, quando as ondas têm uma interferência destrutiva não há sinal. A lei de Bragg (FIGURA 5) relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento do retículo em uma amostra cristalina. Conseqüentemente, o padrão de difração de raios X é a impressão digital de arranjos atômicos periódicos em um determinado material (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1) \text{ Lei de Bragg}$$

A análise é realizada em material finamente moído e homogêneo. Os raios X difratados são detectados, processados e contados. Ao escanear a amostra através de uma faixa de  $2\theta$  ângulos, todas as direções de difração possíveis do retículo cristalino devem ser atingidas devido à orientação aleatória do pó. Os difratômetros de raios X consistem em três componentes: um tubo de raios-X, um detector de raios-X e um porta amostras (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

As análises de DRX foram executadas no difratômetro de raios X da marca *PANalytical*, modelo *Empyrean* com detector *X-Celerator* (tubo de raios-X de cobre  $K\alpha \lambda = 1.54060\text{\AA}$ ), sob voltagem de 40kv, corrente de 30mA e intervalo de varredura de 3 a  $70^\circ 2\theta$ , preparadas com pó não orientado. A composição mineral e as abundâncias minerais semiquantitativas das amostras foram determinadas usando o banco de dados *PAN-ICDS* do software *HighScore Plus*.

FIGURA 5 – ESQUEMA DE INTERAÇÃO DO RAI0-X



Legenda: a) fonte de raio- x atinge os átomos, em seguida é difratado na amostra e então detectado. b) no exemplo os átomos localizados no plano cristalográfico  $d_{100}$ ; c) o ângulo que a onda eletromagnética atinge a amostra e é difratada é designado por theta. se o raio-x do topo atingir o detector no mesmo ponto ao longo do comprimento de onda do raio inferior, ocorre uma interferência construtiva e um pico é produzido. Se os raios-x atingirem em pontos diferentes ao longo do comprimento de onda, ocorre interferência destrutiva. Para que o pico se forme, a onda inferior deve percorrer algum múltiplo inteiro adicional de comprimento de onda em comparação ao superior. Em vermelho o exemplo do caminho extra percorrido. Aplicando conceitos de geometria podemos determinar como o comprimento de onda, d-spacing e theta se relacionam, o que fornece a lei de Bragg, que estabelece uma condição que deve ser cumprida a fim de se obter uma interferência construtiva.

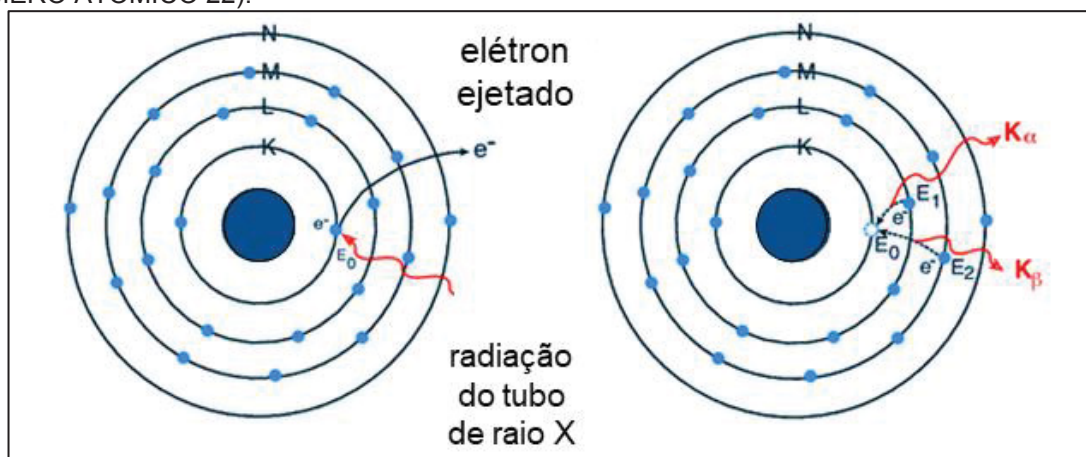
FONTE: (KOEHLER, 2019)

### 3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAI0 X

A fluorescência de raio X é uma técnica analítica multielementar utilizada para análise química dos elementos maiores – na forma de óxidos (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) e traço (> 1 ppm; Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Rh, U, V, Y, Zr, Zn) em rochas, minerais e sedimentos. A técnica tem como vantagens a relativa facilidade de preparar as amostras e o baixo custo, além da estabilidade e facilidade de uso dos espectrômetros de raio X, o que torna a técnica uma das mais amplamente utilizadas para análise de materiais geológicos. Resumidamente, a análise por fluorescência de raios X consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (BECKHOFF et al., 2007; NASCIMENTO FILHO, 1999).

Quando um raio X atinge a amostra, ele pode ser espalhado ou absorvido pelos átomos constituintes do material. No cenário de absorção ocorre o processo conhecido como “efeito fotoelétrico”, onde na amostra ionizado pela radiação do feixe de raio X os elementos são excitados, e estes tendem a ejetar os elétrons dos níveis de baixa energia (K, L e M -FIGURA 6), deixando um buraco e tornando os átomos instáveis. Para restabelecer o equilíbrio os elétrons se reorganizam realizando um salto quântico para preencher a vacância, estes são desalojados de um orbital externo de alta energia para o de baixa energia, e então preenchendo o vazio. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia, e esta energia é emitida na forma de um fóton, cuja energia é igual à diferença de energias dos estados inicial e final. Quando esse fóton se encontra na faixa de energia de raio X, é denominado raio X característico, com linhas espectrais de energias bem definidas para cada elemento (pois cada elemento possui uma configuração eletrônica diferente). A intensidade da energia é medida por detectores, e é proporcional à abundância do elemento na amostra. O valor exato dessa proporcionalidade para cada elemento é obtido por comparação com padrões de minerais ou rochas, cuja composição é conhecida a partir de análises anteriores por outras técnicas (BECKHOFF et al., 2007; NASCIMENTO FILHO, 1999).

FIGURA 6 – O PROCESSO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X EM UM ÁTOMO DE TITÂNIO (TI, NÚMERO ATÔMICO 22).



Legenda: um elétron na camada k é ejetado pela radiação que chega do tubo de raios x, criando condições instáveis para o átomo e ejetando um elétron da camada k. Um elétron das camadas externas (L ou M) preenche a vaga na camada K, emitindo a radiação característica do elemento ( $k_{\alpha}$  por um elétron da camada L e  $k_{\beta}$  por um elétron da camada M).

FONTE: (ZHURAVLEVA, 2018).

### 3.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para identificação pontual de elementos químicos em amostras selecionadas por dispersão de energia. O MEV é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens de alta resolução, podendo fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de um espécime. Contém uma fonte geradora de um feixe elétrons de pequeno diâmetro disparado continuamente, que são defletidos por um sistema de bobinas, guiando o feixe de modo a varrer a superfície da amostra, a explorando ponto a ponto, por linhas sucessivas, assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície. Os parâmetros mais importantes para a resolução da imagem são a tensão, corrente e a distância de trabalho – que é a distância entre a amostra e a lente objetiva. A tensão controla a energia dos elétrons e a corrente controla a quantidade de elétrons (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HUNT, 2019).

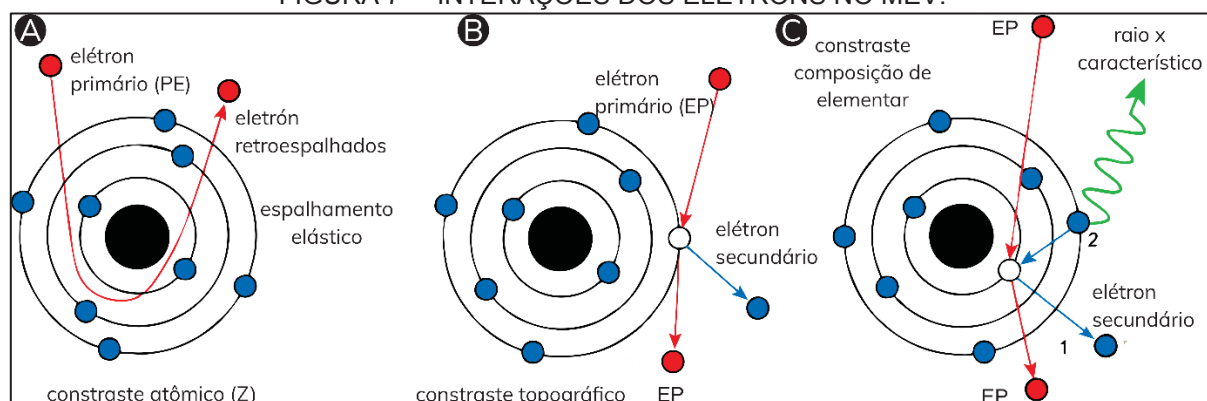
A formação das imagens no MEV (FIGURA 8) pode ser dada de duas formas: através dos elétrons secundários (*secondary electron – SE*) e dos elétrons retroespalhados (*backscattering electron – BSE*). As imagens geradas pelos elétrons secundários, de baixa energia, são formadas quando o elétron primário do feixe atinge a amostra e tem uma interação inelástica, onde o elétron primário é absorvido e outro é expulso – chamado de secundário. Os elétrons secundários são gerados ao longo de todo o volume de interação, mas apenas a superfície da amostra tem energia suficiente para escapar. Quando são detectados, geram imagens fiéis ao relevo da amostra, similar a uma imagem tridimensional (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HUNT, 2019).

Os elétrons retroespalhados de alta energia, de espalhamento elástico provém de níveis mais internos da amostra. Isso significa que a imagem resultante não terá um contraste muito bom em nos mostrar a topografia da superfície, mas sim em mostrar o contraste de Z, (massa atômica) pois o espalhamento elástico é uma função direta do número atômico. Portanto, materiais de peso atômico maior produzem imagens em tons de cinza mais claros, enquanto materiais de baixo peso atômico produzem imagens mais escuras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HUNT, 2019).

Já a dispersão de energia (*Energy Dispersive System – EDS*) tem um princípio de funcionamento similar a fluorescência de raio x. Quando o feixe atinge o átomo

expulsa um elétron da camada interna, para restabelecer o equilíbrio, um elétron de uma camada alta pula para a camada de baixa energia e emitindo um fóton de energia equivalente, que é na ordem de um raio X. Cada elemento tem suas próprias transições de energia características e, portanto, cada elemento emite seus próprios raios X característicos, o que permite a análise química qualitativa e semiquantitativa da amostra com grande precisão possibilitando uma análise pontual (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HUNT, 2019).

FIGURA 7 – INTERAÇÕES DOS ELÉTRONS NO MEV.



Legenda: a) feixe de elétrons interage com os átomos e gera retroespalhamento de elétrons por colisão elástica dos elétrons primários, produzindo imagens de contraste atômico. b) o feixe atinge os átomos da amostra, o elétron primário é absorvido e outro é expelido – o chamado elétron secundário, esse tipo de interação fornece imagens de alta resolução da topografia do espécime. c) o feixe atinge o átomo, a energia expulsa um elétron das camadas de baixa energia (K, L, M), outro elétron de camadas de alta energia substitui o faltante, esse restabelecimento de equilíbrio libera energia na forma de um fóton de comprimento singular para cada elemento, fornecendo a composição elementar da amostra.

FONTE: (HUNT, 2019).

### 3.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA DE RAZÃO ISOTÓPICA

As análises dos isótopos estáveis foram realizadas para obter a distribuição isotópica ao longo das unidades carbonáticas. O fracionamento isotópico que ocorre durante a gênese de minerais carbonáticos está diretamente ligado aos processos físico-químicos que ocorrem durante a precipitação, por consequência, os isótopos fornecem informações que auxiliam nas interpretações paleoambientais (a temperatura e química da água) onde essas rochas foram formadas e, portanto, são amplamente utilizados com *proxy* geoquímicos na quimioestratigrafia.

Os isótopos são átomos de um mesmo elemento que se diferem pela massa, têm o mesmo número de nêutrons e diferente número de prótons. Já os isótopos estáveis são aqueles que não apresentam decaimento radioativo e, portanto, não

decaem formando outros elementos químicos. Elementos com isótopos estáveis como carbono e oxigênio, podem ter sua origem analisada pela abundância isotópica relativa de elementos.

A análise isotópica de forma resumida baseia-se na identificação da razão de isótopos pesados e leves de um elemento, comparados com padrões universais, e é realizada num espectrômetro de massa de razão isotópica, do inglês “*isotope ratio mass spectrometry -IRMS*”. Existem cinco seções principais de um instrumento IRMS: um sistema de introdução de amostra, que são transformadas em gás, purificadas e ionizadas em uma fonte de ionização de elétrons, analisador elementar magnético setorizado, uma matriz de detector de íons (coletor Faraday) e um sistema de aquisição de dados computadorizados (MUCCIO & JACKSON, 2009).

O IRMS mede a abundância de razões isotópicas de elementos leves, tais como  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}/^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  e  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . As razões desses isótopos são sempre medidas em relação a um padrão universal, para eliminar das medições, qualquer viés ou erro sistemático. As razões isotópicas de amostras de interesse são medidas em relação aos padrões universais e são relatadas na notação delta e ao se multiplicar a expressão por 1000, obtém-se a terminologia em per mil ( $\delta$ , ‰).

$$\delta = 1[(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}})/R_{\text{padrão}}] * 1000 \quad (2)$$

O valor R amostra é a razão de abundância do isótopo menos abundante e mais pesado do elemento para o isótopo mais abundante e mais leve (por exemplo,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). As amostras que estabelecem os valores R padrão são normalmente selecionadas porque representam um material estável que é altamente enriquecido em isótopos pesados (MUCCIO & JACKSON, 2009).

Há dois tipos de fracionamentos: o equilíbrio (termodinâmico) e o cinético. O primeiro ocorre em situações de equilíbrio isotópico e varia em função da temperatura, massa e força das ligações. É um fenômeno da mecânica quântica impulsionado principalmente por diferenças nas energias vibracionais das moléculas e relacionam-se com processos atmosféricos e hidrosféricos. O fracionamento cinético está associado a processos unidirecionais incompletos como condensação ou evaporação, cristalização ou fusão, adsorção ou dessorção, reações mediadas biologicamente e difusão (GUSSONE et al., 2016). Portanto o enriquecimento ou

depleção de um isótopo em relação ao outro permite estimar as condições ambientais e os processos biogeoquímicos atuantes na precipitação de carbonatos.

### 3.5 ANÁLISE DO COMPONENTE PRINCIPAL

A análise das componentes principais (*Principal Component Analyses – PCA*) é um método estatístico multivariado que pode ser utilizado para reduzir uma larga base de dados geoquímicos, organizá-la em grupos de características similares, identificar o peso de cada parâmetro, suas intercorrelações e a relevância de cada grupo de variáveis para cada ponto coletado (LEÃO et al., 2019). Pois um dos objetivos de utilizar uma PCA é reduzir a representação dimensional dos dados, organizando-os em uma estrutura simplificada que facilita a visualização de todo o conjunto multivariado de dados e a detecção dos parâmetros mais significativos que descrevem o conjunto de dados com a mínima perda dos dados originais. A técnica consiste em uma transformação de variáveis em combinações lineares onde cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade estando usualmente correlacionada com outras variáveis. A PCA transforma os dados para que eles descrevam a mesma variabilidade com o mesmo número de eixos originais, porém não mais correlacionados entre si. Graficamente pode ser descrita como a rotação de pontos existentes num espaço multidimensional originando eixos, ou componentes principais, que dispostos num espaço a duas dimensões (diagrama biplot) representem variabilidade suficiente para indicar um padrão a ser interpretado (BERNARDI et al., 2012).

A análise foi feita utilizando o software PAST® e baseia-se nos cálculos dos autovalores e seus correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias. Os autovalores, dando uma medida da variância contabilizada pelos autovetores correspondentes (componentes - variáveis hipotéticas), são exibidos junto com as porcentagens de variância contabilizadas por cada um desses componentes. O primeiro autovalor a ser determinado corresponde a maior porcentagem da variabilidade total presente e assim sucessivamente. Os autovetores correspondem às componentes principais sendo o resultado da matriz de correlação das variáveis originais em cada um deles (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001).



A técnica foi empregada nos teores de óxidos maiores todos na mesma unidade (wt%) e transformados para logaritmo natural para obtenção de normalidade. Os valores omissos são um problema que muitas vezes dificulta a análise estatística dos resultados e necessitam de atenção. Na literatura existem várias propostas para analisar dados com omissão, mas não há procedimentos universalmente recomendados (PAES & POLETO, 2013). Na análise com os resultados da fluorescência de raio X quantitativa foi optado por substituir os casos omissos pontuais pela média do óxido faltante. Na semi quantitativa, os valores menores que o limite inferiores de detecção foram arbitrados valores equivalentes à metade do limite de detecção, o que significa atribuir 0,05 mg/L a uma amostra onde a rotina analítica determinou  $< 0,1$  mg/L. E os valores omissos de NaO, onde na maioria das amostras após a limpeza o elemento não foi detectado foi atribuído um valor da metade da média do óxido entre o grupo de amostras limpas.

## 4 CAPÍTULO IV – RESULTADOS

### 4.1 MANUSCRIPT I

#### **A Simple, Inexpensive Method for Cleaning Pre-Salt Well Cuttings**

Joana Caroline de Freitas Rosin <sup>1</sup>Leonardo Fedel Cury<sup>1</sup> Anelize Manuela Bahniuk <sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAMIR Institute, Postgraduate Program of Geology, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná. Brazil

#### 4.1.1 ABSTRACT:

This work investigates methods for obtaining clean and reliable cutting samples. To test it, five cutting cleaning methods are applied. The cleaning methods were tested on samples from the lacustrine carbonate reservoirs in Santos Basin- Brazil. The cleanness performance was verified by measuring the stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ), x-ray diffraction, and x-ray fluorescence in the cuttings. All of such measurements were compared with isotopic data and thin sections of core plugs and sidewall core samples, besides geophysics logs profiles (sonic, density, and gamma-ray). The Principal Component Analysis (PCA) was applied to evaluate the relationships between all the elements. Because of the complexity of such type of samples, we can predict some issues. First, the drilling field has its idiosyncrasies, therefore not all types of well cuttings analyzed are eligible to use. Second, some samples have remnants of effluents with a small size effect on the results and, at last, it is a time and water-consuming procedure. Conversely, samples and cleaning steps are relatively inexpensive and cuttings are widely spread on offshore basin wells. The present work makes use of independent and routine geochemical techniques (e.g., XDR, XRF, stables isotopes) and there is the possibility of applying new techniques as well. Finally, the results have shown the efficiency of the tests in decimating or drastically removing the synthetic contaminants from the samples.

Key-words: drilling data, sidewall samples, ditch cuttings

#### 4.1.2 INTRODUCTION

Performing a chemostratigraphy analysis on well-cuttings might be perceived as a “trade-off” approach, a concept used in the economy to describe a circumstantial decision that involves a balancing of factors, all of which are not attainable. In the trade-off approach, some things are gained and others lost, losing one quality, quantity, or property of a set, in return for gains in other aspects (HIRSCH; BROSIUS, 2013; VAHIDI, 2013). The concept suggests a tactical choice made with full comprehension of the advantages and disadvantages of each setup

Cuttings are small pieces of subsurface rocks cut by the drilling bit and conducted to the surface by circulating a drilling fluid, where they are set apart in the shake sieves on the rig. These samples are clutched as composed samples that reflect the drilled interval. The interval length depends on the detail needed for the lithological description and the drilling rate. When the rate is too fast, the mud logging description is compromised. In contrast, when it is low, it is important to collect a sample that represents the whole interval drilled and not just the final meters. These samples are the size of granule/sand or somewhat small. Additionally, well-cuttings are usually inspected under a magnifying glass. Samples yield valuable data about rock composition, oil shows, and may address questions about wireline log response, lithologic quality, geological correlation, and palynological characterization, besides other regular analyzes in the oil industry (BREUER et al., 1999; WHITTAKER, 2016).

Significant resources are spent by oil and gas companies annually on drilling, and well-cuttings are generally the only source of lithological data recovered in a drilling operation, and are a relatively continuous and low-cost data source. Nevertheless, because of the complexity of drilling operation, besides the cutting being a mix of a certain interval, the samples would have synthetic contaminants by the drill mud and swarf pieces, and even fragments from shallow layers, which could breed uncertainties in the results. If working with cuttings, we should keep in mind that the samples represent general geochemical trends of the sampled interval.

The unconventional properties and quality aspects from such type of samples causes a limited number of peer-review publications relying on these materials. Previous work has focused on sequence stratigraphy, correlations in basin-scale, notwithstanding mineralogical analyses, total organic carbon, pyrolysis, and permeability/porosity analyzes (BUNTORO et al., 2020; COFFEY; READ, 2002;

SANEI et al., 2020; WYNN; READ, 2006), and high-resolution techniques, such as isotopic analysis, have already been used for chronostratigraphic correlations (METZGER; FIKE; SMITH, 2014). Few researchers have addressed the problem of cleaning, but often the papers do not discuss a cleaning method or it could not be applied on carbonate rocks.

High-resolution stratigraphic correlation in offshore basins can be defiant considering the limited number of sidewall cores and core samples available. On top of that, this type of samples is sparse, punctual, expensive, and are normally very confidential. Chemical, mineralogical, and isotopic analyzes on cuttings could be an alternative to help reconstruct depositional environment in a basin depending on space and time in places where the lithological data is not available in the basins.

On the global scale, 50–60% of oil and gas reserves are discovered in carbonate reservoirs (BURCHETTE, 2012). This paper examines samples from two wells in the southern tip of the Pre-Salt polygon, in the Brazilian Margin. This work aimed to evaluate five different cleaning methods based on simple and inexpensive steps, to validate the use of cuttings as an alternative data source to identify geochemical proxies in the carbonate reservoirs. The methods discussed herein are to apply to future chemostratigraphy studies in cuttings to ensure reliably clean, and maximize the coverage of the analyzed sedimentary units.

#### 4.1.3 GEOLOGICAL BACKGROUND

The Santos Basin is one of the most extensive offshore basins on the Brazilian margin, with an area about 352 km<sup>2</sup> in South/Southeast Brazil. It was formed during the breakup of the supercontinent Gondwana in Early Cretaceous. The sedimentation succession of the Santos basin is segmented into three Super Sequences: rift, sag, and drift (MOREIRA et al., 2007).

The sampled interval ranges from the Itapema to the Barra Velha Formation. The Itapema Formation is date as the Brazilian Jequiá Stage, which corresponds to the International Barremian-Aptian age, during the syn-rift phase. The syn-rift period is characterized by faulted and rotated blocks, with half-grabens housing the subsequent sedimentary infill of fluvial-lacustrine deposition (THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

The sampled interval is very heterogeneous, composed of carbonate, magnesian clays, siliciclastic and hybrid rocks. The carbonates are highly fossiliferous lacustrine limestones, with bivalve mollusks, minor ostracods, and rare fish fossils. The magnesian clay facies is characterized by ooidal/peloidal stevensitic arenites. Siliciclastic sediments are composed of quartz, feldspar, and micas, varying from mudstones to conglomerates with tractive to massive structures. Lastly, the hybrid facies are composed of magnesian clays and carbonate shells of bivalve mollusks (DE OLIVEIRA NARDI LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; OLIVITO & SOUZA, 2020).

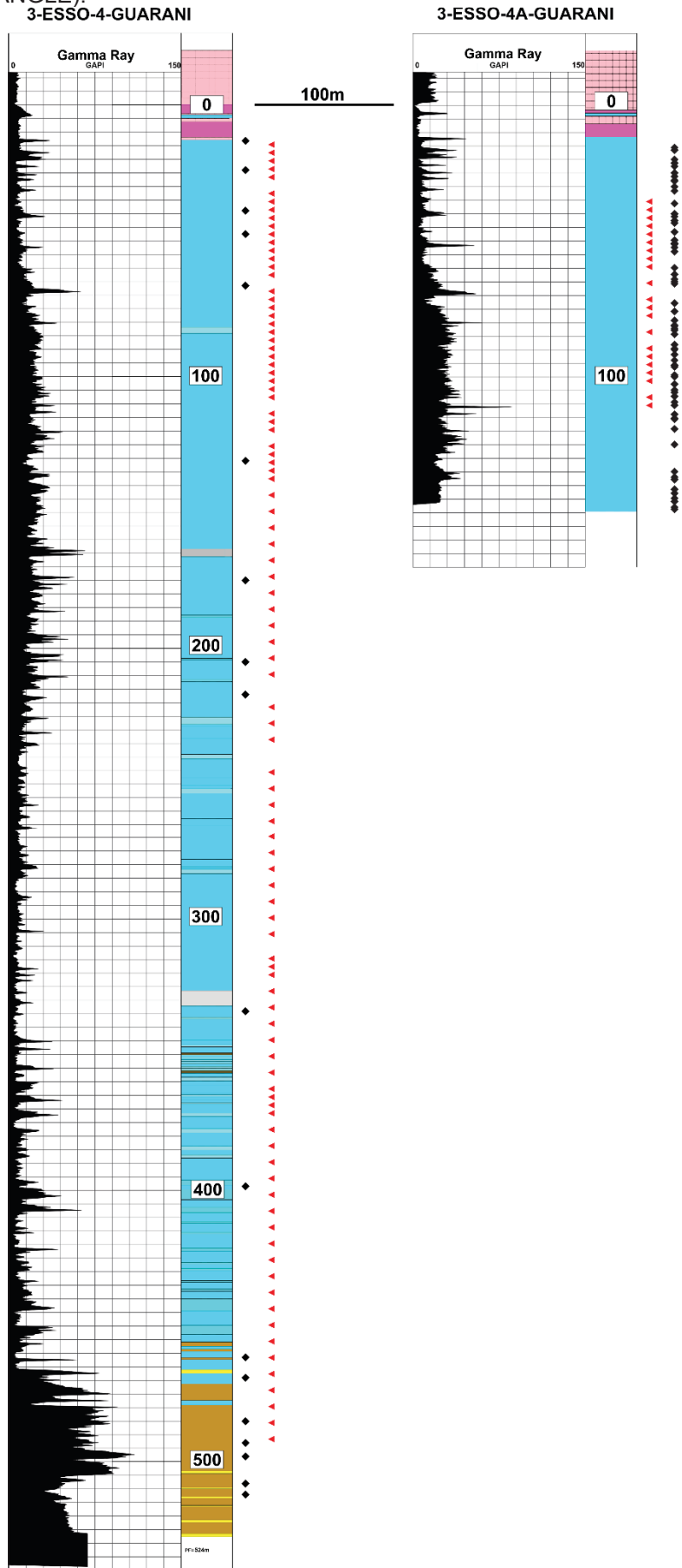
The Barra Velha Formation is Aptian in age and lies within the Brazilian Alagoas Stage. It is underlain by the Pre-Alagoas unconformity that separates the unit from the underlying Itapema Formation. It is overlain by the evaporitic sequence of the Ariri Formation, which would represent the initial influx of marine waters into Santos Basin (CERALDI & GREEN, 2017). Moreover, the Barra Velha Formation presents an internal division, the intra-Alagoas unconformity, which corresponds to the transition between rift and sag phases. The sequence comprises in situ and reworked components of calcitic millimeter-to-centimeter-sized fascicular structures resembling crystal shrub and millimeter-scale spherulites. Further, dolomite and silica are other important phases, along with the widely spread, commonly fine and deformed matrix of magnesian clay (FARIAS et al., 2019; WRIGHT & BARNETT, 2020).

#### 4.1.4 METHODS

Henceforward, both studied wells will be referred to as 3-ESSO-4 and 3-ESSO-4A in the rest of the paper and are separated by a distance of 100 meters (FIGURE 1). The 3-ESSO-4 has samples of both carbonate reservoir formations, 512m total of drilling in the pre-salt units. The 3-ESSO-4A corresponds to a side-track well, with 138 meters of continuous coring and 39 cuttings samples of the Barra Velha Formation. The cuttings (FIGURE 2) were collected in 3 to 9 meters intervals, each package having approximately 30 grams of sample.

FIGURE 1- DEPICTION OF THE DISTANCE BETWEEN THE WELLS AND THE QUANTITY OF SAMPLES AVAILABLE, SIDEWALL CORE SAMPLES (3-ESSO-4) AND PLUG CORES SAMPLES

(3-ESSO-4A) AVAILABLE - BLACK DIAMOND, BESIDES THE ANALYZED CUTTINGS SAMPLES (XRD – RED TRIANGLE).



Both wells have around 400 thin sections produced from sidewall cores and plug cores that were provided by ANP (National Agency for Petroleum of Brazil) /Well Operator. The thin sections were used for qualitative petrographic analysis under a Zeiss microscope Imager A2m model. The thin sections are stained with the hydrochloric solution of alizarin Red-S and potassium ferrocyanide in order to differentiate carbonate mineral phases. The thin sections and the geophysical profiles (gamma-ray, density, and sonic logs) were used to calibrate the data obtained from the cuttings.

Scanning Electron Microscopy analysis was carried out on epoxy mounts of polish fragments in unclean samples, coated with gold and palladium in a JEOL 6010LA microscope, operating at 20 kV with a working distance of 10 mm, coupled with a Joel energy-dispersive spectroscopy (EDS), model EX-94410T1L11 for a finer characterization of the elemental composition and distribution of the components.

In order to evaluate mineralogical distribution along the wells the X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed on 142 bulk, randomly orientated samples (clean and unclean). Furthermore, to identify the nature of the clay mineral in two samples, oriented flat plates were prepared from the fine fraction to three different treatments: air-dried sample (normal run), ethylene-glycol vapor saturation for 8-12h (EG) and heating at 550°C for 2 hours; preparation steps detailed in (DIAS et al., 2020). The mineralogical composition of the bulk materials (randomly oriented samples) and the clay fractions (oriented samples) was carried out by PANalytical X-ray diffractometer, Empyrean model with X-Celerator detector (copper X-ray tube  $K\alpha$   $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ),  $\text{CuK}\alpha$ -radiation produced at 40 kV and 30 mA and scanning interval 3 to 70° 2 $\theta$ , at a step width of 0.02°, and a scan speed of 0.5° per minute. The mineral identification and quantitative phase analyses were made following the method of Rietveld refinement and performed by the PAN-ICDS database of the X'Pert HighScore Plus software.

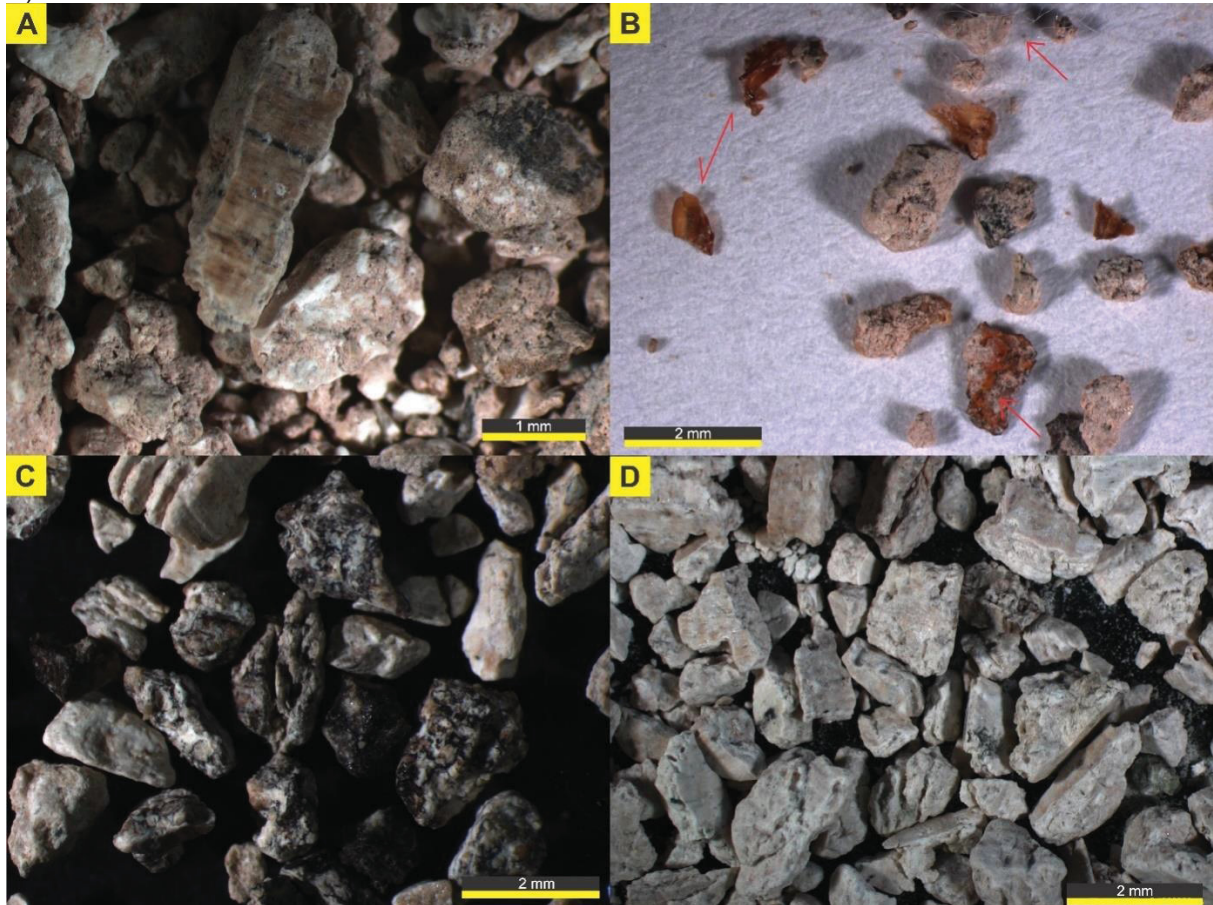
The X-ray fluorescence (XRF) analysis were performed on 62 samples (treated and untreated). The chemical analyses were carried out using a PANalytical X-ray Fluorescence Spectrometer, model AXIOS MAXDY 5297 The semiquantitative chemical analyses by pressed tablet with organic wax (0.5 g of sample + 1.4g of organic wax) is able to quantify elements heavier than fluor above 0,1% in the sample.

Values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  were measured in continuous-flow mode using a DELTA V™ IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer). The IRMS system is interfaced online with a Gasbench II sample preparation/analysis device. The spectrometry was performed on  $\text{CO}_2$  released from orthophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) digestion in the vacuum atmosphere at 72 °C for 3 minutes. The isotopic ratios are reported in the conventional delta notation, in parts per thousand (‰) related to the VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) standard. Analytical reproducibility of the standard (NBS-19) and samples was on average better than 0.09‰ for both carbon- and oxygen-isotope analyses. All the techniques described are housed at LAMIR Institute, Federal Parana University.

The Principal Component Analysis (PCA) was applied to evaluate the relationships between all the elements. The PCA is a dimensionality-reduction method that is often used to reduce the dimensionality of data sets whereby new variables (principal components or factors) are calculated from linear combinations of the original variables. The first principal component accounts for the greatest variability in the data, and of new factors, with each accounting for less data variability than the previous (XUE et al., 2011). In the raw semi quantitative XRF datasets, values often differ in magnitude and present missing values. To ensure that the large differences in measurement magnitude are minimized, the data is standardized by transforming the values to logarithm. The concentrations reported below a detection threshold are assigned values equivalent to half the detection limit. The missing values from the NaO were treaded by taking the mean of the clean samples group and attribute half of value for the missing attribute. In an attempt to extract the isotopic data where tables were not available, it was used the WebPlotDigitizer program which is a semi-automated tool to reverse engineer images of data visualizations to extract the underlying numerical data.



FIGURE 2 – CUTTINGS SAMPLES A) UNCLEAN SAMPLES UNDER THE STEREO-MICROSCOPY COVER BY A ROSE PELLICLE. B) METALLIC AND FIBERS RESIDUES (RED ARROWS); C AND D) SAMPLES AFTER CLEANING.



SOURCE: The author (2021).

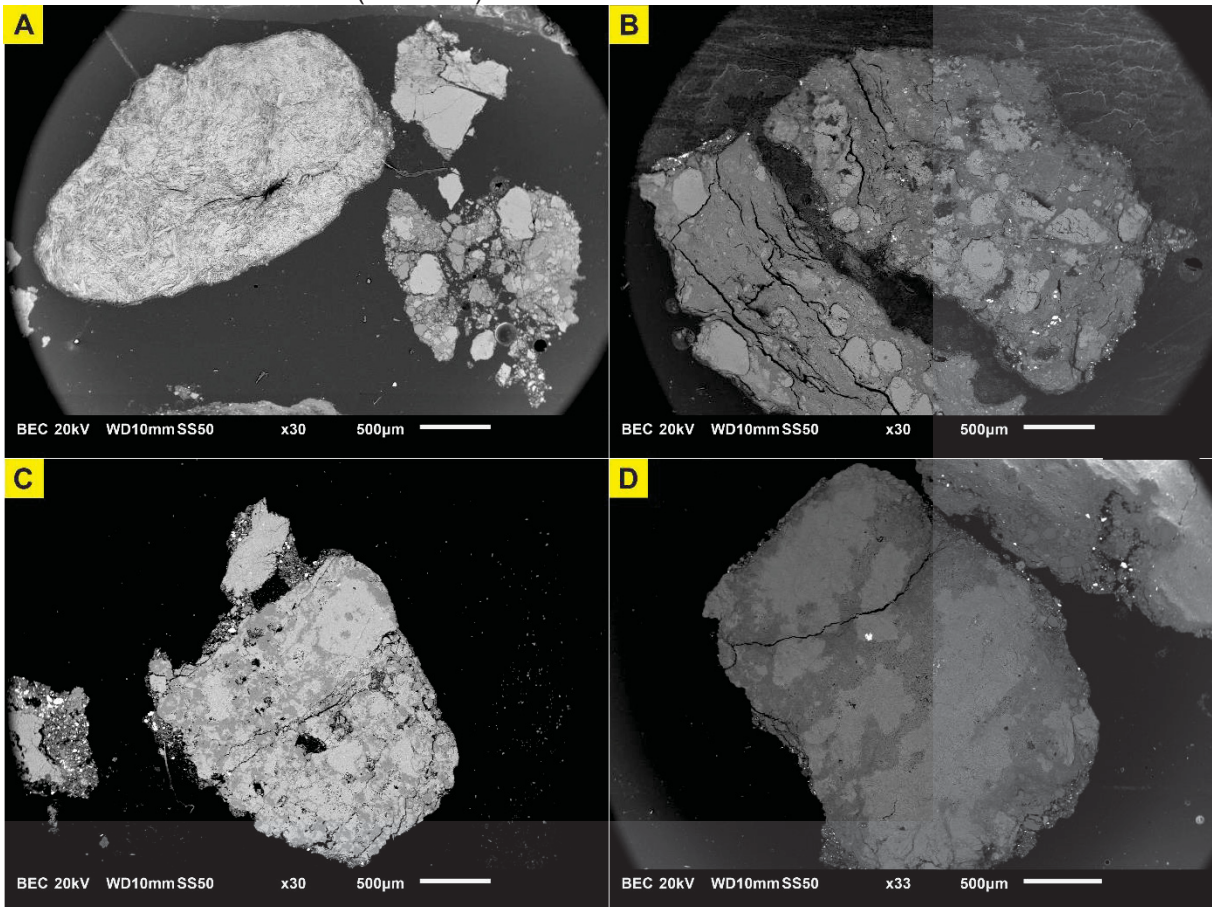
#### 4.1.5 RESULTS AND DISCUSSION

##### 4.1.5.1 PREMISES

The acquired samples from ANP have a “washed sample” label, they are from dry hole, and the drilling fluid used was a synthetic-based fluid, also known as inverted emulsion systems - have an oil or synthetic-based fluid as the continuous (or external) phase and brine as the internal phase, and usually are recycled after use. Further, barite is a common component in the most synthetic-based fluid because of its density. It is also usual to use  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaBr}_2$  and other salts. The emulsification of brine as an internal phase of the synthetic mud is an important use because the brine offers osmotic stability to the well (MEINHOLD, 1999; SCHLUMBERGER).

The cuttings from both wells have uneven grain size, bulk samples on the silt, and clay fraction. The coarse fraction has a heterogeneous constitution, in addition to carbonate chunks, the samples hold fragments of fibers, swarf from the drill bit, and plastic (FIGURE 2B). Under stereomicroscopy and scanning electron microscopy (SEM), it was observed that the larger fragments were covered by this rose thin pellicle (FIGURE 2 and 3). The grains have been heavily fractured, and the porous and fractures commonly were fulfilled by the pellicle – not allowing to perform porosity and pore connectivity analyzes, as holds by Sanei et al. (2020). Besides, there are widespread larger pieces composed of minor fragments connected by the thin coat. The elemental composition of the surface coating was investigated with SEM in backscatter (BSE) mode and had detected peaks of Na, Mg, Al, S, Cl, Fe, Ba, Si, Ca, O and C - Which shows that the bulk of the samples are composed of the powder rocks and of synthetic components. Any successful cleaning method should be able to remove the effluents from the samples causing minimal damage to mineral composition of the rock.

FIGURE 3 – BACKSCATTERED SEM IMAGES SHOWING CARBONATE FRAGMENTS SLIGHTLY TO HEAVILY FRACTURED, ALL SUB-SAMPLE OF CUTTINGS HAVE A COAT AROUND THE GRAIN AT LEAST IN SOME PORTION, OFTEN THIS FILM FILLS THE FRACTURES OR BONDS TWO FRAGMENTS AS ONE (C AND D).

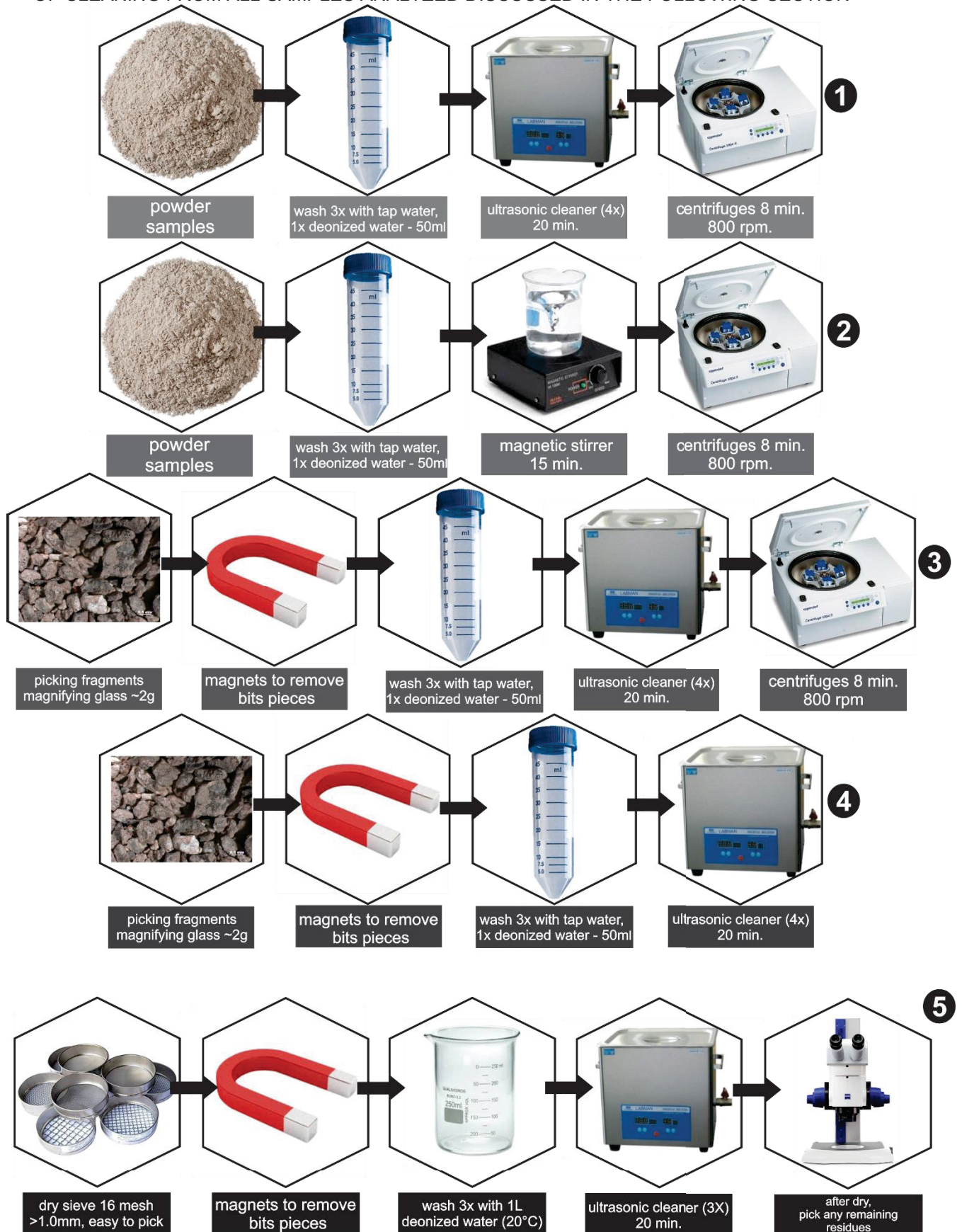


SOURCE: The author (2021).

#### 4.1.5.2 CLEANING PROCEDURES

It was tested five cleaning methods on samples, each cleaning method were applied to at least two to four samples for statistical relevance. The cleaning methods themselves were not individually scrutinized for efficiency but were compared against each other to assess the most effective at removing synthetical components. The treatments applied are described below.

FIGURE 4 – THE DETAILED STEPS FROM TESTS 1 TO 5. TEST 5 IS THE CURRENT METHOD OF CLEANING FROM ALL SAMPLES ANALYZED DISCUSSED IN THE FOLLOWING SECTION



SOURCE: The author (2021).

First, it was separated 10 samples from both wells in depths greater than 100m below the salt where it was expected to have less contaminants. It was analyzed these samples with the current laboratory routine. The results of XRD and XRF showed high concentrations of Cl, SO<sub>3</sub>, BaO, and Na<sub>2</sub>O (halite, barite, and anhydrite). Then, for tests 1 and 2 in both experiments, 5g of the powder extract from the 10 samples was reused and washed. The steps for all tests are shown in Figure 4. In both cases, XRD results showed that contamination from the drilling fluid has not been removed.

In tests 3 and 4 (FIGURE 4) the samples of the 3-ESSO-A were slowly washed before powdering it. Therefore, the first step was carefully picking around 2g of carbonate fragments per sample under the stereomicroscope. Picking consisted of selecting the carbonate fragments with tweezers. It is a time-consuming process and a moderate amount of material ends up being selected. These tests showed that there is no significant difference in terms of salt content between the samples that justify the use of centrifuges, and thus the extra time in another step. In addition, diffractograms showed a substantial amount of anhydrite and barite, the concentrations gradually reduced, but were still higher than it was expected for some samples.

Evaluating the efficiency from the tested cleaning methods (1 a 4) highlighted results less than ideal, the data had a high content of alkaline salts, or a very small amount of sample material was acquired. Alkaline sulfates are poorly soluble, so it was tried some variations in the bulk of sample washed and water volume/temperature. Considering the degree and type of contamination, significant differences were found in the samples submitted to the different procedures. Therefore, to overcome these limitations, the sample preparation methods have been standardized for valid comparison of results and then focused on the geochemical results.

Test number five showed the best results and was adopted for all samples. The test involved four steps. 1) Dry sieving, into a 16-mesh sieve. Most cuttings have 30g total, however, only 1 to 10 g are on fractions larger than sand grain size and pieces of contaminants smaller than 1.0 mm are generally more difficult to remove with tweezers. 2) Magnets to remove swarf from the bit drill; 3) Ultrasonically cleaned for 20 minutes with 1L of deionized water at 20°C. Each bath was repeated three times. 4) After drying, we removed any possible remnant residues, usually fibers and

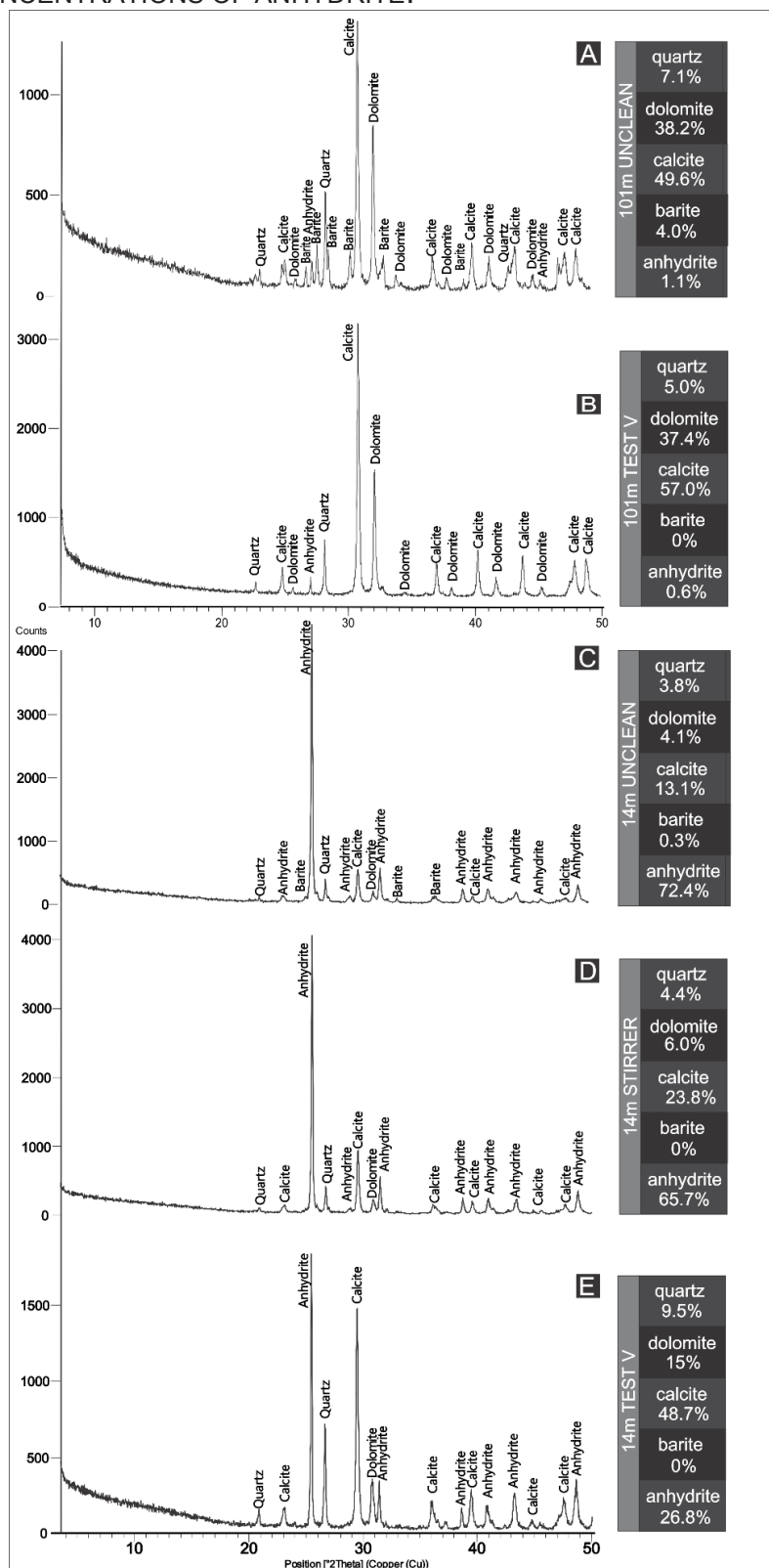
plastic, with the aid of a stereomicroscope. This procedure is similar to the picking process, notwithstanding, at this moment without the thin coat (FIGURE 1 C and D) making it easier to visualize the effluents. Only after these steps the samples were grounded and analyzed. It is important to highlight the volume of deionized water and ultrasonic cleaner used to solubilize the salts and separate the fine material from the fragments, leaving them in suspension as supernatant, ready to be disposed of.

As it was implemented more verification and cleaning steps, in addition to increasing the volume of water, the results had obtained a consistent and statistically significant improvement. In some samples, 100% of the salts (barite, anhydrite, and halite) were removed or were drastically reduced (FIGURE 5). Modest enhancement in the cleaning efficiency of 1 to 4 was recognized indeed, however, the most enhancement was noticed in test 5, in which, among the 105 samples cleaned in well 3-ESSO-A, 46 samples show less than 1% contamination by barite plus anhydrite; 87 up to 5% and 95 below 7%, if it considered that all of the barite is contamination.

It was performed 105 mineralogical analyses in well 3-ESSO-4 and 12 in well B. In well 3-ESSO-4A, the cuttings fraction  $> 1.0$  mm are mainly halite. The well 3-ESSO-4A samples show high concentration of salt, even after cleaning, besides very small amounts of material remaining at the end of the process (less than 1.5g), showing that cuttings from coring wells are not ideal for chemostratigraphic comparisons. This material may not be the most suitable for chemical analysis because of the lack of carbonate fragments, the absence is probably because of the core drilling method itself, therefore, the 3-ESSO-4A well was discarded.

Results from test 5 are presented in the following sections. The first section includes results from mineralogical analyses compared to thin sections from sidewall core samples and log profiles, and next section includes isotopic results compared to rock samples and chemical data from clean and unclean samples.

FIGURE 5 – MINERAL CONCENTRATION AND DIFFRACTOGRAMS OBTAINED BY RIETVELD REFINEMENT ON DIFFERENT CLEANING TESTS. A) UNCLEAN SAMPLE AT 101M, HIGH CONCENTRATION OF ANHYDRITE AND BARITE; B) SAMPLE AFTER CLEANING (TEST 5) WITHOUT BARITE AND VERY LOW ANHYDRITE. C) UNCLEAN SAMPLE AT 14M, HIGH CONCENTRATION OF ANHYDRITE AND BARITE. D) SAMPLE CLEANED BY USING THE MAGNETIC STIRRER AND 5L OF WATER. E) SAMPLE AFTER CLEANING (TEST 5) WITH MODERATE CONCENTRATIONS OF ANHYDRITE.



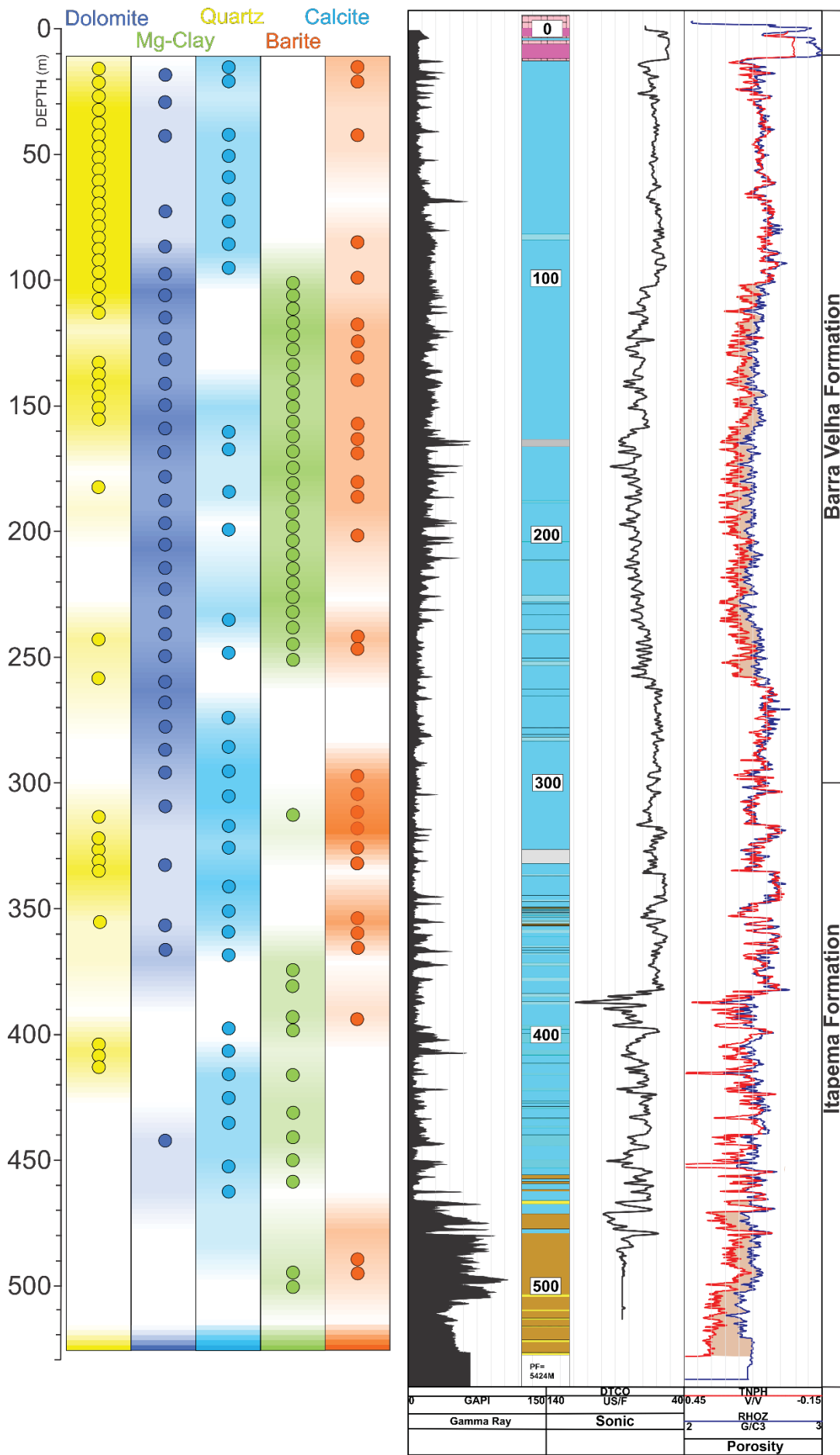
SOURCE: The author (2021).

#### 4.1.5.3 Mineralogical Characterization

The cleaned specimens are composed of calcite, dolomite, quartz, barite, anhydrite, feldspars, and clay minerals. In the 3-ESSO-4 well, the anhydrite content of the 105 samples is 3.33% average (minimum 0, maximum 57.6 %). Anhydrite occurs occasionally as cement traces in thin sections, thus the low-rate alkaline salt observed on the diffractograms is contamination from the fluid that cleaning has not completely removed, perhaps because this fine material infiltrates the pores and fractures of the reservoir rocks. In the first 30m meters of the Barra Velha Formation (14 - 38) the samples have high concentrations of anhydrite and that progressively decrease towards the deep. The closeness to the evaporitic unit shows that the contamination comes from the blending with fragments of evaporites and not just with the fluid.

FIGURE 6 – MINERALOGICAL DISTRIBUTION: IT WAS IDENTIFIED IN THIN-SECTIONS DIFFERENT CEMENT SUCH AS DOLOMITES (DEEP BLUE), QUARTZ (YELLOW), CALCITE (LIGHT BLUE), CLAY MINERALS (GREEN), AND BARITE (ORANGE).AND INTEGRATED SEDIMENTOLOGICAL LOG OF THE STUDIES WELL (A) SHOWING THE SPECTRAL GAMMA-RAY, DENSITY, NEUTRON, AND SONIC LOGS.





SOURCE: The author (2021).

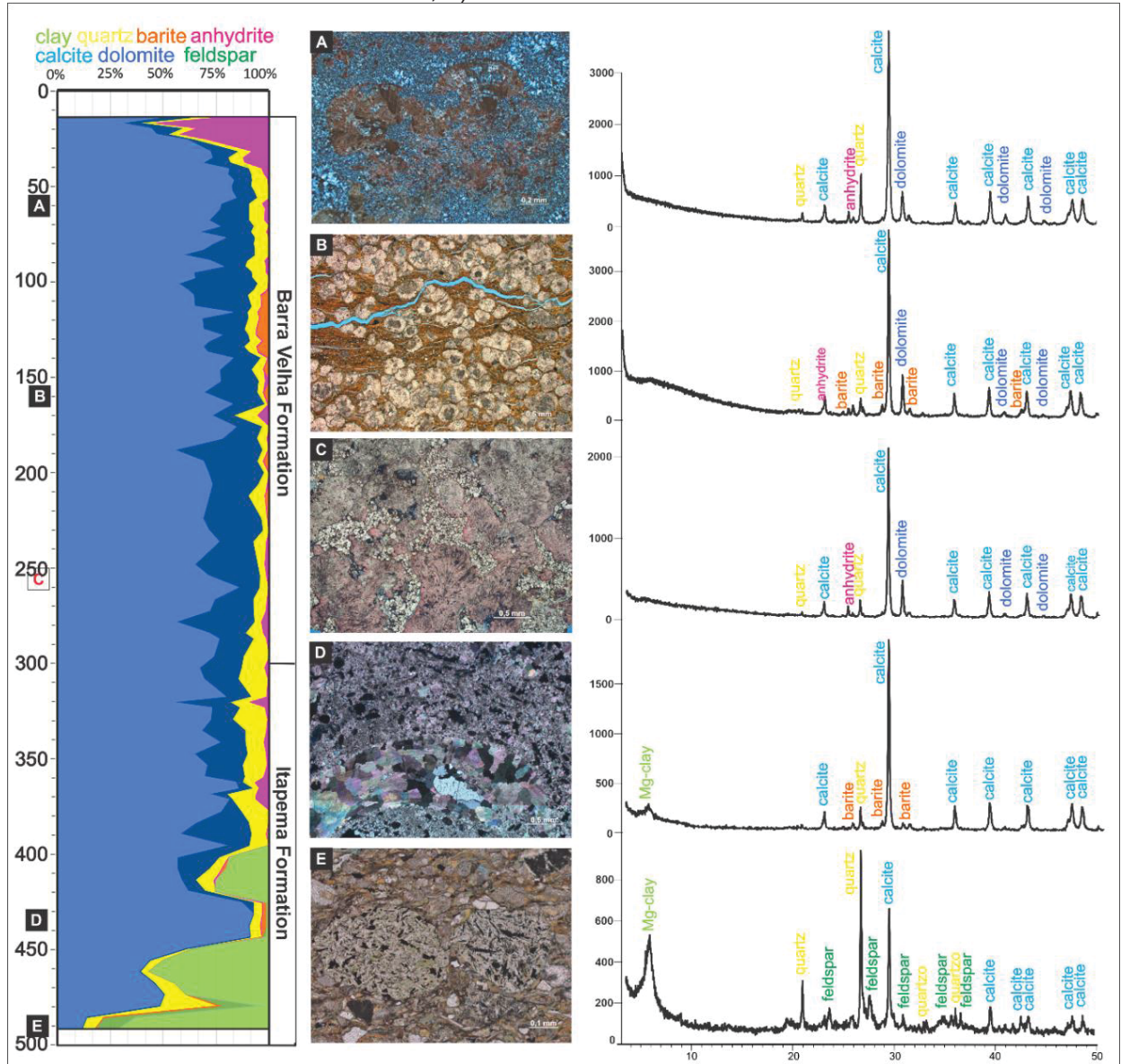
Barite is one of the most common cement observed on the well (FIGURE 6) and a mineral phase widely used in brines the drilling fluid because of its density, hence, it is difficult to determine only by the chemical response if it is a natural occurrence or contamination. The XRD results from the Barra Velha Formation interval, the barite (mean 0.88%, minimum 0, and maximum 5.9%) has a good correlation with the occurrence of this diagenetic phase observed in thin sections (FIGURE. 7), In the Itapema Formation (average 0.29%, minimum 0 and maximum 3.0%) there is no clear correlation with the petrographic analysis though, notwithstanding there is a smaller number of thin sections for this unit. Nonetheless, the two intervals with the most barite content are zones rich in clay minerals, and in addition to the region close to the salt, the other portion full of anhydrite (between 300 to 400 is the interval with the highest porosity in the well, this could indicate differences in the type of brine used in drilling for these intervals or different cleanup responses depending on the rock type.

In the Itapema Formation, the abundance of calcite and quartz vary between 11.75 to 92.8%, (65.05% average) and 3.2 to 27.9% (8.7% average) respectively over the entire interval. Only the 392 to 432m interval displays low quartz abundance, the unit is quartz-rich, and this abundance could be resulting from terrestrial sediments instead of diagenetic phases, notwithstanding in thin sections we observed, in the first hundred meters, bioclasts carbonate replaced by silica and barite. The unit has a progressive increase in the magnesian clay content trend and the gradual disappearance of dolomite towards the deep. In fact, dolomite occurs at low levels throughout the unit (average 9.94; min. 0 and max. 34%). The interval between 380 and 467 m is plentiful of a green magnesian clay mineral.

A red clay-rich interval (467 to 524m) corresponds to a siliciclastic/carbonate sequence, where there is a predominant siliciclastic element and the calcite abundance decreases drastically in these layers. Besides calcite and quartz, there is a massive presence of feldspar and minerals from smectite group. In the few thin sections available at this depth, fragments of volcanic rocks were identified. The interval has typical values of high Gamma ray and typical separation between the density and neutron curves of shaly unit.

In the Barra Velha Formation, the calcite abundance varies between 29.4 to 85.4% (average 70.7%) and the dolomite varies between 3.2 to 41.8% (average 18.3%) and quartz varies between 1.8 to 12% (average 5.75%). The Barra Velha Formation has the highest quartz content at the top of section 14 - 89; (FIGURE 7), this interval has low porosity (log profile) and has a massive presence of silica and traces of dolomite, both observed in the XRD results and thin sections. The interval between 100 to 281 m shows high dolomite and barite values. These layers are enriched in mg-clays, barite, and dolomite in the thin sections, the sonic profile indicates good porosity, but the density and neutron separation indicates a muddy unit.

FIGURE 7 - RELATIVE MINERAL DISTRIBUTION OF WELL 3-ESSO-4, ALONG WITH PHOTOMICROGRAPHS AND DIFFRACTOGRAMS OF THE EQUIVALENT DEPTH. A) SAMPLE IN ~66 M -POROSITY FILLED BY QUARTZ AND QUARTZ REPLACING SHRUBS; B) ~158 M - SPHERULITES IMMERSE IN MAGNESIAN CLAY AND DOLOMITE MATRIX; C) ~254 M - SHRUBS POROSITY FILLED BY RHOMBOHEDRAL DOLOMITES; D) ~431 M; PELECYPODS SHELL REPLACED BY QUARTZ AND BARITE; E) ~491M SAMPLE WITH BASALTIC LITHOCLAST.



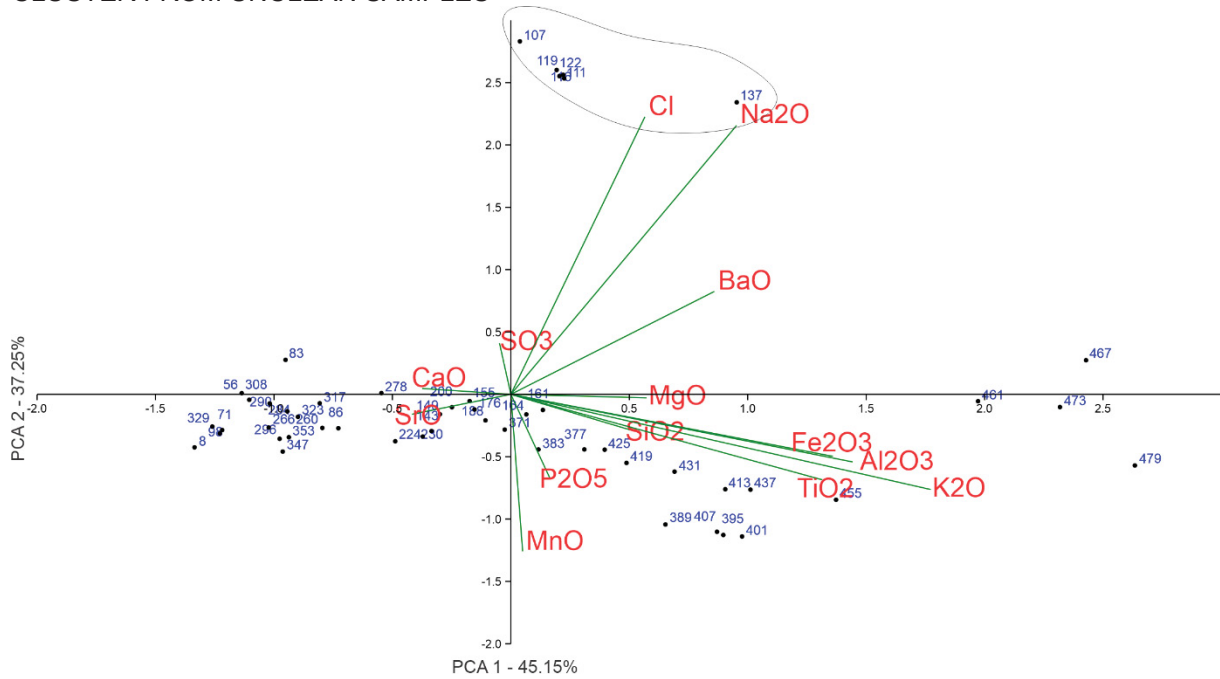
SOURCE: The author (2021).

#### 4.1.5.4 CHEMICAL COMPOSITION

The Table I shows the main oxides concentration of some samples along well 3-ESSO-A. In a comparison on treated and untreated samples it was noted an absence or heavy decrease in the BaO, SO<sub>3</sub>, Cl and Na<sub>2</sub>O concentrations demonstrating the effectiveness of cleaning in reducing and/or eliminating contaminants from the cutting samples. The principal component analysis (FIGURE

8) shows a chemical affinity between these elements of synthetic origin, where the clean and unclean samples create distinct groups.

FIGURE 8 – PRINCIPAL COMPONENT ANALYSES SHOWING THE AFFINITY BETWEEN THE ELEMENTS THE COMPOSE THE SALTS EFFLUENTS. THE BLACK CIRCLE SHOWS THE CLUSTER FROM UNCLEAN SAMPLES



SOURCE: The author (2021).

TABLE 1 – XRF RESULTS: IN BOLD RESULTS FROM ANALYSES WITH LOSS ON FIRE FROM UNCLEAR SAMPLES (107 TO 137M) IN DEPTHS GREATER THAN 100M BELOW THE SALT, OTHERS RESULT FROM SEMI QUANTITATIVE ANALYSES WITH NO LOSS ON IGNITION

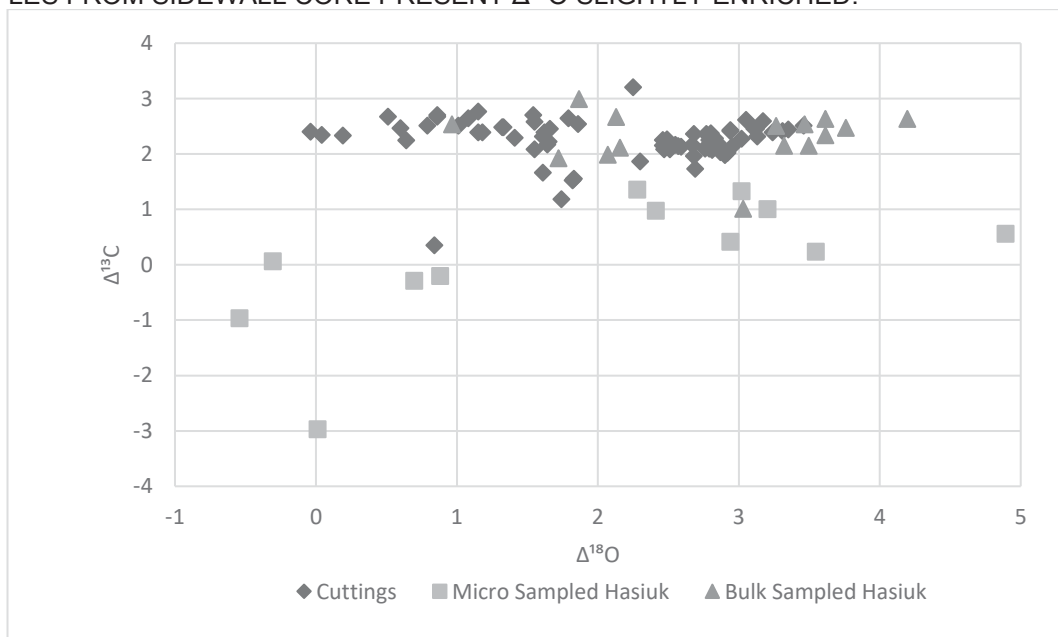
DEPTH	TYPE	CaO (%)	MgO (%)	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	Fe2O3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	MnO (%)	P2O5 (%)	BaO (%)	SO3 (%)	SrO (%)	Cl (%)	PbO (%)
56	Clean	86,2	2,5	6,9	0,2	0,6		0,05	0,1	0,2	0,1	1,6	0,9	0,6	0,1	0,05
71	Clean	83,8	3,9	9,6	0,4	0,5		0,05	0,1	0,1	0,05	0,4	0,6	0,6		0,05
8	Clean	84,2	4,1	9,8	0,4	0,4		0,05	0,1	0,1	0,05	0,2	0,2	0,5		
83	Clean	82,3	4,3	10,5	0,3	0,4		0,1	0,1		0,05	0,9	0,5	0,5	0,1	0,05
86	Clean	80,4	6,2	9,9	0,5	0,6		0,1	0,1	0,1	0,05	1,2	0,5	0,5		
98	Clean	82,9	5,2	9,6	0,4	0,4		0,1		0,1	0,05	0,3	0,6	0,6		
107	Unclean	37,9	5,7	9,8	0,4	0,6	1,5	0,1		0	0	3,3	2,1	0,3	2	0
111	Unclean	37,2	5,9	10,3	0,5	0,7	1,2	0,1	0,1	0	0	3,4	1,9	0,3	1,6	
116	Unclean	36,5	5,9	10,6	0,5	0,7	1,1	0,1	0,1	0	0	3,9	2	0,3	1,5	
119	Unclean	37,3	6	10,6	0,5	0,6	1,2	0,1	0,1	0	0	3,1	1,7	0,3	1,8	
122	Unclean	36,5	6,1	12,2	0,5	0,6	1	0,1	0,1	0	0	3,9	2,1	0,3	1,7	
137	Unclean	51,8	9,8	19,8	0,8	1,4	1,6	0,2	0,1	0,1	0,05	8,4	3,1	0,6	2,2	0,05
143	Clean	66,6	9,6	18,1	0,6	0,8		0,1	0,2	0,1	0,05	2,2	1,1	0,7		
149	Clean	66,9	8,1	16,4	0,7	1,2		0,1	0,1	0,1	0,05	4	1,6	0,7		0,05
155	Clean	69,3	8,3	15,6	0,6	1,1		0,2	0,1	0,1	0,05	2,5	1,3	0,8	0,1	0,05
161	Clean	67,7	8,4	15,5	0,9	1,3		0,2	0,2	0,1	0,05	3,3	1,5	0,7	0,1	0,05
164	Clean	68,5	8,2	16,2	0,9	1,1		0,2	0,2	0,1	0,05	2,5	1,3	0,7	0,1	0,05
176	Clean	70	8,1	16	0,8	1		0,2	0,1	0,1	0,05	2	0,9	0,7	0,1	0,05
188	Clean	69,4	8,2	16,3	0,8	1,2		0,2	0,1	0,1	0,1	1,8	1,1	0,7	0,1	0,05
200	Clean	72	7,6	14,4	0,7	1,1		0,1	0,2	0,1	0,05	1,7	1,3	0,7	0,1	
224	Clean	72,3	7,5	14,9	0,7	1		0,1	0,1	0,1	0,1	1,3	1,2	0,7		
230	Clean	73,3	7,3	13,9	0,7	0,9		0,1	0,2	0,1	0,05	1,6	1,2	0,7		
260	Clean	79,1	5,6	10,5	0,4	0,6		0,1	0,1	0,1	0,1	1,2	1,4	0,7		
266	Clean	80,9	3,8	11,2	0,4	0,6		0,1		0,1	0,1	0,8	1,1	0,7		
278	Clean	77	5,5	11,1	0,5	0,8		0,1	0,1	0,1	0,1	2,1	1,7	0,7	0,1	
284	Clean	78,6	3,9	12,7	0,4	0,5		0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	2,2	0,7	0,1	
290	Clean	75,6	3,8	16,3	0,3	0,5		0,1	0,1	0,1	0,05	0,3	2,4	0,5	0,1	

296	Clean	80,2	3,1	13,1	0,3	0,7		0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	1,1	0,7	0,1	
308	Clean	77,3	3,2	15,4	0,2	0,4		0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	1,9	0,6	0,1	
317	Clean	76,7	3,7	14,9	0,3	0,6		0,1	0,1	0,2	0,05	1,2	1,6	0,6	0,1	
323	Clean	79,3	2,9	13,1	0,4	0,6		0,1	0,1	0,2	0,05	0,5	2,2	0,6	0,1	0,05
329	Clean	74,6	3,2	18,7	0,2	0,4		0,1	0,05	0,3	0,1	0,3	1,7	0,4	0,1	
347	Clean	75,9	3,4	16,9	0,4	0,5		0,1	0,1	0,2	0,05	0,4	1,6	0,4	0,05	
353	Clean	75,9	3,2	17,4	0,4	0,5		0,1	0,1	0,3	0,05	0,3	1,4	0,4	0,1	
371	Clean	71,6	4,1	17,5	1	1		0,3	0,1	0,2	0,05	1,7	2	0,4	0,1	
377	Clean	72,3	3,9	15,5	1	1,4		0,4	0,2	0,3	0,05	2,6	1,9	0,4	0,1	
383	Clean	75	3,9	14,3	1	1,1		0,3	0,2	0,3	0,05	1,7	1,8	0,4	0,1	
389	Clean	56,8	10,8	24,5	1,5	2,3		0,4	0,4	0,3	0,1	1,1	1,6	0,3	0,05	
395	Clean	60,6	8,4	21,9	2	2,4		0,8	0,4	0,3	0,1	1,4	1,4	0,4		
401	Clean	58,5	9,5	22,9	2,2	2,2		0,9	0,4	0,3	0,1	1,5	1,2	0,3		
407	Clean	61,6	8,6	21,4	1,9	2,2		0,7	0,4	0,3	0,1	1,6	1	0,3		
413	Clean	61,3	9	21,2	1,8	2,1		0,7	0,4	0,3	0,05	1,7	1,2	0,3	0,1	
419	Clean	69,4	6,9	16,6	1,3	1,7		0,4	0,3	0,2	0,05	1,6	1	0,4	0,1	
425	Clean	70,4	6,4	15,5	1	1,8		0,3	0,3	0,2	0,05	2,4	1,1	0,5	0,1	
431	Clean	67	7,2	17	1,4	2,2		0,5	0,3	0,2	0,1	2,4	1,2	0,5	0,1	
437	Clean	63,5	7,9	18,9	1,9	2,7		0,8	0,4	0,2	0,1	2,2	1,1	0,4	0,1	
455	Clean	57,7	7,4	21,9	3,2	4,6		1,1	0,6	0,1	0,1	1,5	1,2	0,4	0,1	
461	Clean	49,2	9,1	27,2	3,2	4,8	0,3	1,5	0,8	0,1	0,1	2,2	0,8	0,3	0,2	
467	Clean	37,2	10,7	33,5	4,5	6,2	0,5	2	1	0,1	0,1	2,6	1	0,3	0,4	
473	Clean	38,5	10,5	33,2	4,6	6,2	0,4	2	1,1	0,1	0,1	2	0,8	0,3	0,2	
479	Clean	23,1	11	43,4	6,7	8,5	0,5	3,5	1,4	0,1	0,1	0,9	0,4	0,2	0,1	0,05

#### 4.1.5.5 ISOTOPES

The Figure 9 shows the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotope values of sidewall cores and cuttings samples from the 3-ESSO-4 well. The isotopic results are from (HASIUK & KACZMAREK, 2015), and were obtained from samples in the same well. Values of  $\delta^{18}\text{O}$  vary from 0.96 to 4.19 ‰ and  $\delta^{13}\text{C}$  vary from 1.0 to 2.98 ‰ for bulk samples and  $\delta^{18}\text{O}$  vary from -0.54 to 4.89 ‰ and  $\delta^{13}\text{C}$  vary from -2.35 to 1.35 ‰ for microdrill samples. The isotopes on the well-cuttings vary from  $\delta^{18}\text{O}$  -0.04 to 3.46 ‰ and  $\delta^{13}\text{C}$  -0.38 to 3.20 ‰. Bulk and the well-cutting samples have the same trend of more constant carbon values and oxygen varying towards enriched values for (HASIUK & KACZMAREK, 2015) samples. The alkaline salts in small amounts do not seem to affect the result of the carbon and oxygen isotopes.

FIGURE 9 – ISOTOPE DATA FROM WELL 3-ESSO-4 – SIDEWALL CORE SAMPLES X CUTTINGS. COMPARISON OF ISOTOPIIC RESULTS OF BULK MATERIAL FROM CUTTINGS (GRAY DIAMOND SYMBOLS), SIDEWALL CORES (GRAY TRIANGLE SYMBOLS), AND MICRODRILL SAMPLES (GRAY SQUARE SYMBOLS). ISOTOPE VALUES ARE REPORTED IN PER MIL (‰) RELATIVE TO VPDB. BULK MATERIAL VALUES ARE CONNECTED BY A STRAIGHT LINE, WHERE THE BULK SAMPLES FROM SIDEWALL CORE PRESENT  $\Delta^{18}\text{O}$  SLIGHTLY ENRICHED.



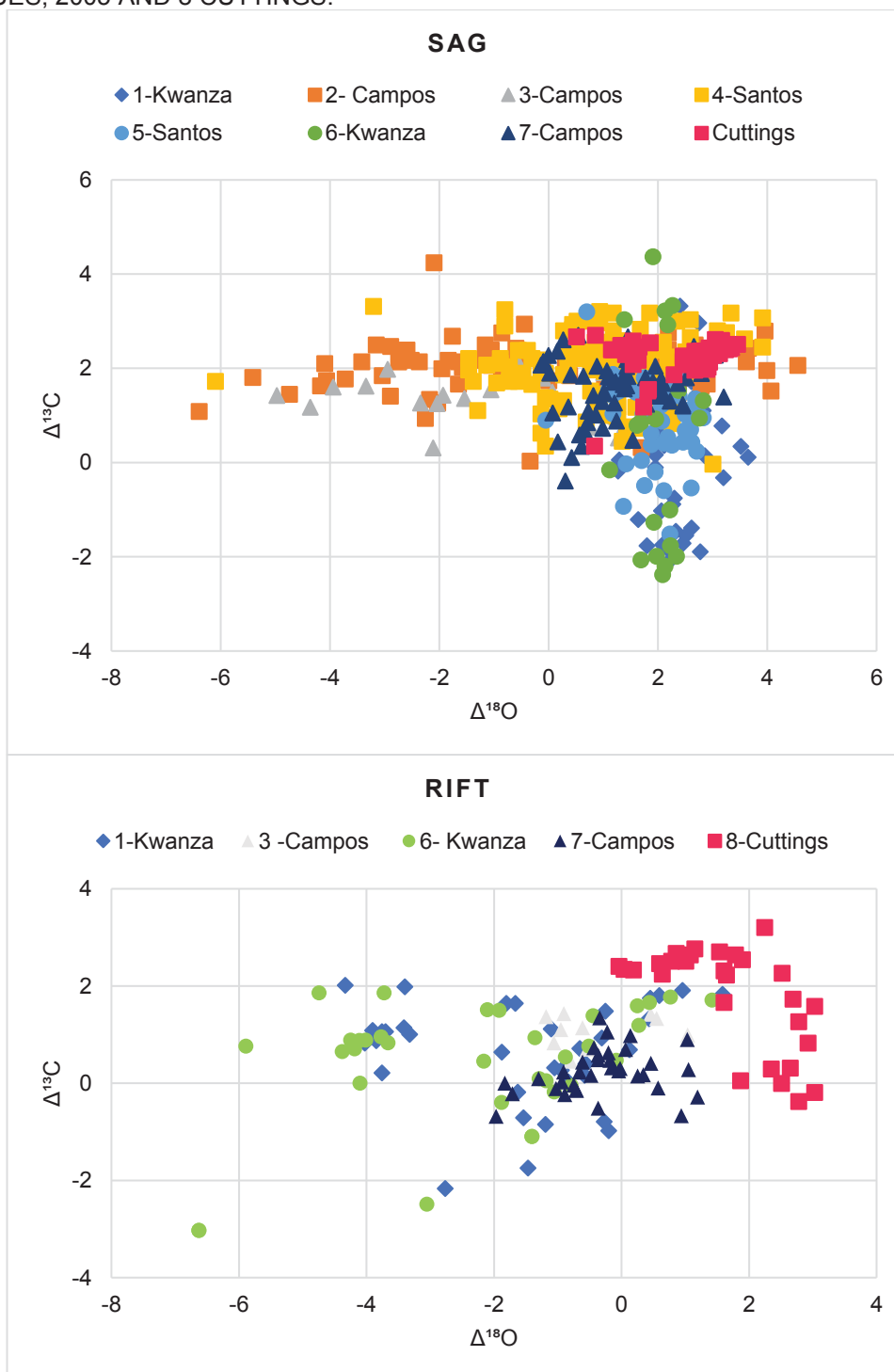
SOURCE: The author (2021).

Consistent  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  patterns across multiple locations in a region are expected, thereby this is another factor to be evaluated in the cleaning efficiency. The Figure 10 shows the isotopes from the cuttings compared to other datasets in the pre-salt interval. Nonetheless, the following points need to be addressed: 1) the



data were obtained from tables and using the WebPlotDigitizer program. 2) most of the papers do not provide depth or gamma profiles to know where the analyzed samples are in succession, probably because of the data confidentiality, 3) some analyses are performed in micro drill and/or bulk samples, and different standard procedures and different equipment in different laboratories are also likely to vary to some degree. Although it was observed the data obtained from cuttings to Sag Unit (FIGURE 10A) varies within the published for Santos Basin, being the basin with the heaviest values since the Kwanza Basin has more depleted  $\delta^{13}\text{C}$  values and the Campos Basin more depleted values of  $\delta^{18}\text{O}$  respectively. So far, there is no published isotopic data on carbonates from the rift section of the Santos Basin and the cuttings show (FIGURE 10B) enriched values compared to equivalent units in other marginal basins.

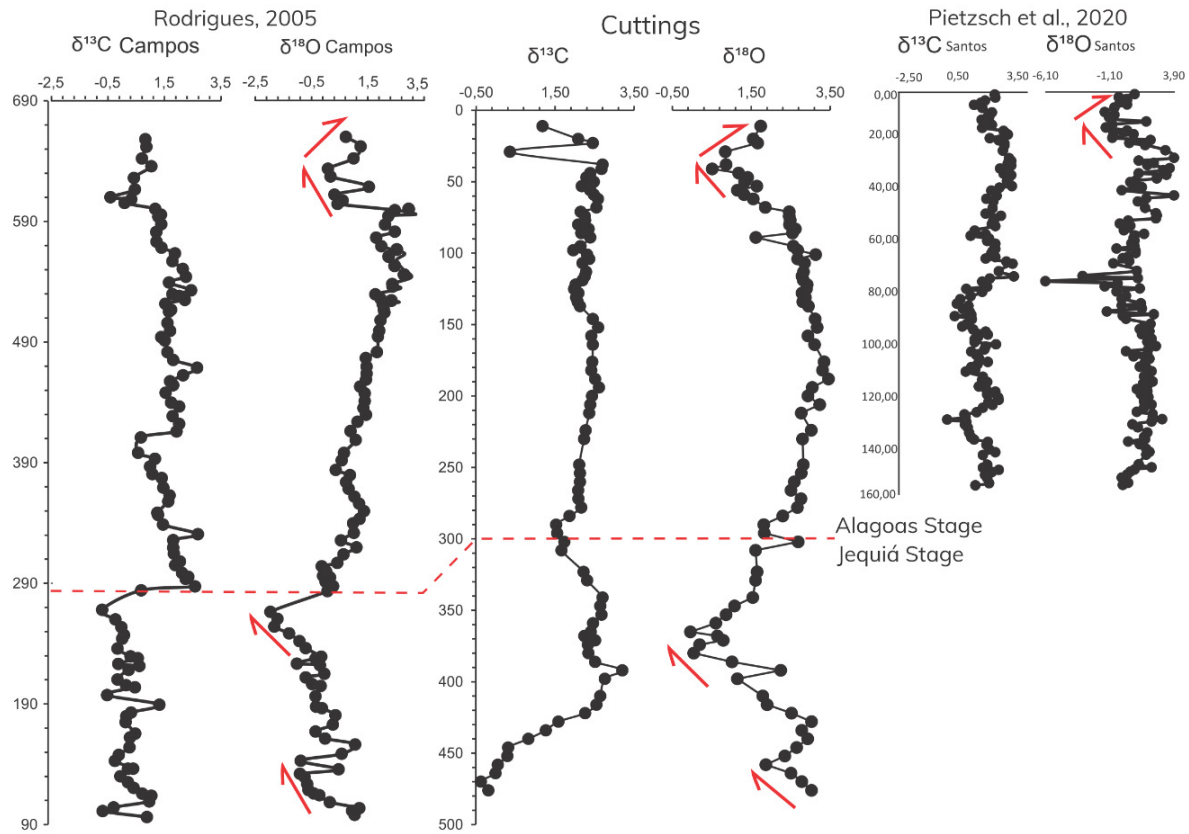
FIGURE 10 - ISOTOPIC RESULTS FROM PRE SAL – A) SAG UNITS; B) RIFT UNITS. DATA SOURCE FROM PEER REVIEW PAPERS AND BOOK CHAPTER. THE ISOTOPE VALUES ARE IN PER MIL (‰) RELATIVE TO VPDB. THE ISOTOPE LEGEND REFERS TO  $\Delta^{13}\text{C}$  AND  $\Delta^{18}\text{O}$  IN WHICH COLORS REFER TO SPECIFIC DATASET. 1 AND 2: CERELDI & GREEN, 2017; 3) LIMA ET AL., 2019; 4) PIETZSCH ET AL., 2020; 5) FARIAS ET AL., 2019; 6) SALLER ET AL., 2016; 7) RODRIGUES, 2005 AND 8 CUTTINGS.



SOURCE: The author (2021).

Some studies have isotopic profiles available (PIETZSCH et al., 2020; RODRIGUES, 2005) – FIGURE 11), and it was observed a similar trend towards more depleted values at the top of the Barra Velha Formation and close to the top in the Itapema Formation. Cuttings typically represent the average from a metric interval, whereas core and sidewall cores studies represent the average over the width of the drill bit used for sampling. For this reason, at a given sampling resolution, chemostratigraphic profiles from cuttings will be smoother than the equivalent profiles from cores. Low sampling resolution also obscures the stratigraphic position of distinct isotopic tie points (METZGER; FIKE; SMITH, 2014). As the units have great variability in thickness, without the Gamma-ray profile, further interpretations are limited. The thickness of the Barra Velha Formation, for instance, varies significantly across the basin from > 500 meters to < 55 meters in high fault blocks, along which it may be locally absent (WRIGHT; BARNETT, 2015). The cleaning procedures might play a significant role in reducing or/and removing chemical contaminants. Hence, improving the isotopic resolution since there are a huge number of samples in closest and continuous intervals, allowing a better cover to understanding the isotopic distribution along the well.

FIGURE 11 - ISOTOPIC PROFILES FROM RODRIGUES, 2005 AND PIETZSCH ET AL., 2020 COMPARE TO CUTTINGS AND SHOWING THE TENDENCIES WITHIN THE SEQUENCES. ALAGOAS UNCONFORMITY MARKED BY DASHED RED LINE. RED ARROWS MARKED THE SIMILAR TENDENCIES OBSERVED IN THE PROFILES. THE ISOTOPE VALUES ARE IN PER MIL (‰) RELATIVE TO VPDB.



SOURCE: The author (2021).

#### 4.1.5.6 EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF THE TEST 5

The correlation of the XRD and XRF results with thin sections and geophysical profiles show that, although not all contaminants were completely removed from the samples, the cleaning significantly reduces the problem, allowing to work with samples and obtain information on chemical trends in the well. However, test 5 has limitations, the time used (2 to 3 hours per sample - not counting the drying period) and the volume of deionized water used, 118 samples were washed by the final cleaning method, totaling about 354L of water disposed of at the sink.

The effluents are not constant in the well, some regions have one predominant type of contamination, there are areas with more anhydrite, whose solubility is 0.06 to 0.07 mol/kg H<sub>2</sub>O at 25 to 50°C and density 2.97g/cm<sup>3</sup>, and others have more barite, whose solubility is 1.E-05 to 1.4.E-05 mol/kg H<sub>2</sub>O at 25 to 50°C and density 4.48

g/cm<sup>3</sup> (KRUMGALZ, 2018). It is clear from figure 6 (D and E) that the amount of water reduces the alkaline salts, but the use of the ultrasonic cleaner is essential to shake and suspend the material to be ready to discard. Complications arise from the effluents that not only cover the fragments, but filling the fractures and pores; thus, in areas of high porosity, such as intervals with a lot of clay minerals tend to have more remaining contamination, especially barite, which is dense and practically insoluble in water, and carbonate-rich intervals with high pore connectivity present more anhydrite contamination.

The halite has a solubility of 6,135 mol/kg H<sub>2</sub>O at 25°C and density 2,163 g/cm<sup>3</sup>, and therefore it is easily removed, nevertheless in samples rich clay minerals present Cl<sup>-</sup> between 0.05 to 0.4% (semi q). Clay minerals seem to absorb a small part of the anions during the cleaning since Na is completely removed. The only exception is the bottom of the well that presents sodium and chlorine. However, the samples do not have traces of halite identified in the x-ray diffraction, and it is an interval rich in feldspars and clay minerals.

In the present research, we count on a wide number of thin sections from sidewall cores. In wells with no sidewall samples, it may be interesting to produce thin sections using cuttings to identify facies and mineral characterization. In addition, SEM-EDS analysis helps the parameterization, and it is possible to identify the type of sample facies in the fragments (FIGURE 3).

During step four, “the picking step”, it is possible to describe and evaluate the quality of the average lithology, such as grain size and composition. As previously discussed, not all wells have cuttings suitable for these analyses. Besides, in the 3-ESSO-A well, in a small group of samples, punctual fragments of shallow layers were identified and removed, such as sandstones and black shales, and one interval was not recovered. Similar problems will need specific responses from the observer.

Future studies with more samples will help to confirm and support our current findings and establish maximum acceptable levels of contamination, notwithstanding in our study the mineralogical and isotopic chemical results after cleaning, show the potential of well-cuttings to obtain geochemical profiles that help to discriminate different events and geological processes in carbonates reservoirs.

#### 4.1.6 CONCLUSIONS

The cleanness of the well-cuttings has herein been proven a valid, robust, and cost-effective tool to get reliable samples and a useful aid for maximizing the coverage of the analyzed sedimentary units in the absence of conventional core data. Clean well-cuttings provide an alternative means of (semi) quantitatively determining chemical, isotopic and mineralogical distribution, which could provide many applications. Cuttings cannot provide all the answers, however, can provide an additional, valuable source of information that, when combined with all other available data sources, may help assess local variabilities within a basin.

## 4.2 MANUSCRIPT II

### **Well cuttings and their potential for characterizing Pre-Salt chemostratigraphy: Santos Basin**

Joana Caroline de Freitas Rosin <sup>1</sup>Anelize Manuela Bahniuk <sup>1</sup>

<sup>1</sup> LAMIR Institute, Postgraduate Program of Geology, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná.  
Brazil

#### 4.2.1 ABSTRACT

Sidewall and core samples are relatively costly to obtain, and cuttings often are the only lithological data that is recovered from a well, the latter is a ubiquitous source of data that can offer a relatively low-cost data source that can be used to generate thick and vertically continuous chemostratigraphic profiles. This research provides a unique study on well cuttings samples obtained from a well drilled in Barra Velha and Itapema Formations, in Santos Basin, to evaluate the fittingness of cuttings for a wide range of geochemical analyses. Published geochemical data of the pre-salt record from the Santos Basin have remained relatively sparse, therefore a cutting-based approach could be an alternative to obtain continuous data from the chemical framework from the reservoirs and therefore leave to a better understanding of controls on the distribution and stacking of reservoirs in places where core samples are not available. The results show the data of stable isotopes, mineralogical (XRD), and chemical (XRF) content measured in cuttings. The relationships between stable isotopes and chemical proxies in lacustrine carbonates have been used to distinguish between nine stratigraphic zones each reflecting different limnic conditions. Further, it shows that it is possible to create representative geochemical profiles that allow to differentiate different processes and events in geological time.

Keywords: Lacustrine carbonates, Lower Cretaceous; Isotope geochemistry.

#### 4.2.2 INTRODUCTION

The Cretaceous lacustrine carbonate succession from deep-water in the Brazilian southeastern continental margin hosts huge hydrocarbon reserves that are currently responsible for approximately 60% of the Brazilian oil and gas production (ANP, 2018). Despite the economic importance, most of previous studies in the Santos basin, for instance, are focused on petrography and/or geophysical techniques (ARMELENTI et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; TERRA et al., 2010; WRIGHT & BARNETT, 2015, 2020) and several interpretations are furnished from datasets from other marginal basins. A few studies have used geochemical data, and they are focused on the Barra Velha Formation and are limited to dozens of meters in the succession (FARIAS et al., 2019; GOMES et al., 2020; PIETZSCH et al., 2018, 2020). Such studies rarely have a sampling dense enough to engender chemostratigraphic baselines, which makes it difficult, for instance, to assess local variability within the basin. In the present work, we use chemical data from cuttings of a well in the Southern portion of Pre-Salt polygon to encourage the broad application of these types of samples in chemostratigraphy analyses, to ensure a reliable dataset and maximize the coverage of the analyzed sedimentary units.

Dealing with in-depth chemostratigraphic analyzes in offshore basins is defiant because of the limited number of cores and sidewall core samples. Especially in ultra-deepwater environment like the Santos Basin where it is drilled often through over 1.5 km of salt, is hugely expensive and technically challenging (RODRIGUEZ et al., 2018). Cores and sidewall samples are sparse, punctual, expensive, and are usually very confidential. Well cuttings could be used as surrogate to chemical analyses with proper evaluation of attained material and rightly cleaned and prepared.

Cuttings are fragments of subsurface rocks cut by the drilling bit and conducted to the surface by the drilling fluid where they are set apart onto the shake screens on the rig. Well cuttings are generally the only source of lithological data recovered into a drilling operation and they are a relatively continuous and low-cost data source. Chemical, mineralogical and isotopic analyzes on cuttings could be an alternative to help reconstruct how sedimentation varies in a basin where other lithological data is not available.

Samples yield valuable data about rock composition and are widely used in standard analyzes of the oil industry (wireline logs response, lithologic quality,



geological correlation, and palynological characterization, besides others (BREUER et al., 1999; WHITTAKER, 2016). To assess the unconventional properties and quality aspects from these types of samples (size, interval length, distribution) it is necessary to clean the cuttings properly. It was discussed in detail the advantages and disadvantages of the method of cleaning used in this research in Rosin et al. (not released).

This work aimed to validate the use of cuttings to identify geochemical proxies in the Santos basin's carbonate lacustrine interval, through the development of a process for cleaning the samples and understanding of the cuttings sample resolution in assessing the paleoenvironmental conditions of precipitation and contribute to stratigraphic correlation.

#### 4.2.3 GEOLOGICAL CONTEXT

The South Atlantic marginal basins were formed during the breakup of the supercontinent Gondwana in the Late Hauterivian–Early Barremian. The Santos Basin (FIGURE 12) is one of the most extensive offshore basins on the Brazilian margin and the most oil-prone until now (ABELHA & PETERSOHN, 2018). It covers an area of about 350,000 km<sup>2</sup>, width about 500 km and has a water depth up to 3,000 m (MOREIRA et al., 2007; RODRIGUEZ et al., 2018). It is bound to the west by the Brazilian mainland and structural features such as the Florianópolis Platform to the southwest, the Cabo Frio High to the northeast, the São Paulo plateau to the east, and the Santos hinge line to the west, which marks the external (western) limit of the salt (GOMES et al., 2020; RODRIGUEZ et al., 2018).

The breakup of Western Gondwana set in motion in the southern part of the South American Continent and progressed towards the north. The basement structures were preferably reactivated during the rifting, but the ENE-WSW orientation of the Precambrian belts contrasted with the east-west orientation of crustal extension, resulting in an oblique margin (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; CHANG et al., 2008). Early rifting was marked by intense volcanic activity, which formed the basaltic rocks of the Camboriú Formation at the base of the succession (MOREIRA et al., 2007).

The exploration in the Pre-Salt section of the Santos Basin has been centered in the São Paulo Plateau, which is characterized by deep waters and by a prominent

intrabasinal structural elevation, the Outer High; an uplifted basement structure with a distal location that provided an isolated clastic-starved environment, in which carbonate deposition could flourish during the initial stages of deposition (BUCKLEY; BOSENCE; ELDERS, 2015; RODRIGUEZ et al., 2018).

The stratigraphy of the Basin (Fig.12B) can be divided into three mega sequences: rift, sag, and drift. The sub-salt interval corresponds to the Guaratiba Group that ends with the deposition of the evaporites of the Ariri Formation. The post-salt corresponds to the sequence by the Camburi, Frade, and Itamambuca group (MOREIRA et al., 2007).

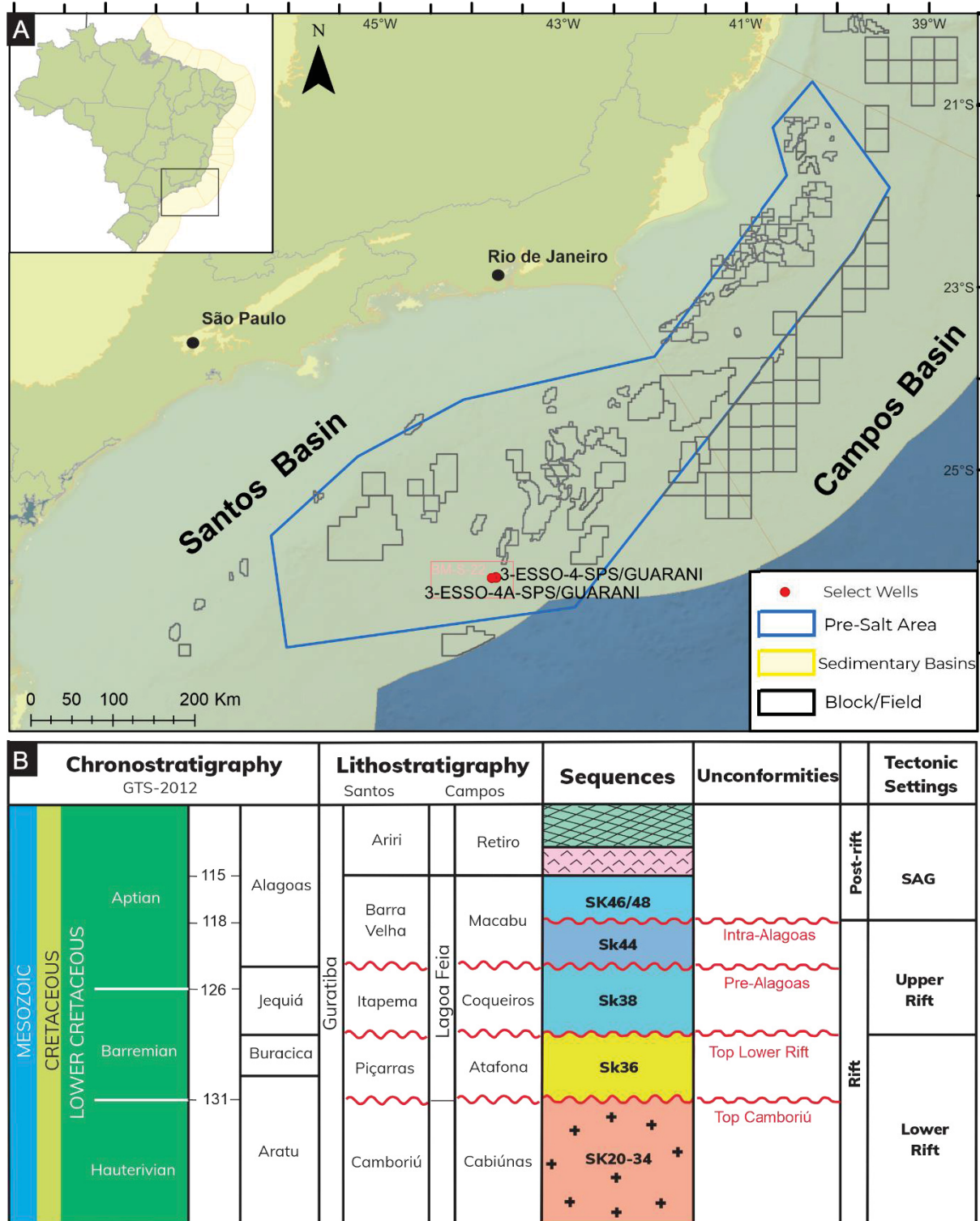
The sampled interval corresponds to Itapema and Barra Velha formations. The Itapema Formation is dated as the Brazilian Jequiá Stage, which corresponds to the International late Barremian-early Aptian interval. The syn-rift period is characterized by faulted and rotated blocks, with half-grabens housing the subsequent sedimentary infill of fluvial-lacustrine deposition. During this period would have been established in the basin a complex system of interconnected freshwater and brackish lakes, periodically isolated because of fluctuation changes in lake(s) levels. This inherent asymmetric architecture produced the significant thickness and wide variety of facies of Itapema Formation (CERALDI & GREEN, 2017; THOMPSON; STILWELL; HALL, 2015).

The unit is very heterogeneous, it is composed of carbonate, siliciclastic and hybrid rocks. The main carbonatic component is the highly fossiliferous lacustrine limestones (with bivalve mollusks, minor ostracods, and rare fish fossils). The magnesian clay facies ensemble is characterized by mudstones and sandstones, often comprising ooids and peloids, with massive to slightly laminated structures. Siliciclastic sediments are composed of quartz, feldspar, and micas, varying from lamites to conglomerates with tractive to massive structures. Lastly, the hybrid facies are composed of magnesian clays and carbonate shells bivalve mollusks (DE OLIVEIRA NARDI LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; OLIVITO & SOUZA, 2020).

The Barra Velha Formation (upper rift/sag) is Aptian in age and lies within the Alagoas Stage. It is underlain by the Pre-Alagoas unconformity and is overlain by the evaporitic sequence of the Ariri Formation which was formed by episodic marine incursions and basin desiccation events that led to the deposition of as much as 2.5 km of Aptian salt (RODRIGUEZ et al., 2018). The Barra Velha Formation also

presents an internal division, the intra-Alagoas unconformity, that corresponds to the transition between the rift and sag phases. The regional discordance was identified in seismic sections and is synchronous to basaltic rocks. (MOREIRA et al., 2007). The thickness of the Barra Velha Formation varies significantly across the basin from > 500 meters to <55 meters in high fault blocks along which it may be locally absent (WRIGHT & BARNETT, 2015).

FIGURE 12 - A) LOCATION MAP OF SANTOS BASIN, OFFSHORE SOUTHEASTERN BRAZIL. B) STRATIGRAPHIC CHART FOR THE LOWER CRETACEOUS OF THE SANTOS BASIN



Source: A) the author; B) Barnett et. al. (2018).

The Barra Velha Formation comprises in situ and reworked components of calcitic millimeter-to-centimeter-sized fascicular structures resembling crystal shrub and millimeter-scale spherulites. Further dolomite and silica are important phases, along with a commonly fine and deformed matrix of magnesian clay. Recent studies

have reevaluated the role of microbial organisms in the precipitation of carbonate minerals (FARIAS et al., 2019; WRIGHT & BARNETT, 2015); points to secondary or nonexistent biological influence, according to (WRIGHT & BARNETT, 2020) microbial facies represent less than 5% in the unit.

#### 4.2.4 METHODS

Henceforward, the studied well will be referred to as A. The A well has 105 samples from both lacustrine carbonate reservoirs, ~500m total of drilling in the pre-salt units. The cuttings were collected from 3 to 9 meters intervals, each package having approximately 30 grams of sample.

The cuttings were cleaned by these four steps. 1) Dry sieving, into a 16-mesh sieve. These fractions were selected because pieces of contaminants smaller than 1.0 mm are generally more difficult to remove with tweezers - one of the next steps. 2) Magnets to remove swarf from the bit drill; 3) Ultrasonically cleaned by rinsing the samples for 20 minutes with 1L of deionized water at 20°C. Each sample was bathed three times. 4) After drying, we removed any possible remnant residues, usually fibers and plastic, with the aid of a stereomicroscope and tweezers. Only after these steps, powder the samples and analyze them (Rosin et al., note released).

The X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on 105 bulk, non-orientated samples. Mineralogical characterization was used to evaluate mineralogical distribution along the well. Furthermore, to identify the nature of the clay mineral in two samples, oriented flat plates were prepared from the fine fraction to three different treatments: air-dried sample (normal run), ethylene-glycol vapor saturation for 8-12h (EG) and heating at 550°C for 2 hours (preparation steps according to DIAS et al. 2020). For both bulk and oriented samples were done on a PANalytical X-ray diffractometer, Empyrean model with X-Celerator detector (copper X-ray tube  $K\alpha$   $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ),  $\text{CuK}\alpha$ -radiation produced at 40 kV and 30 mA and scanning interval 3 to 70° 2 $\theta$ , at a step width of 0.02°, and a scan speed of 0.5° per minute. The mineral identification and quantitative phase analyses were made following the method of Rietveld refinement and performed by the PAN-ICDS database of the X'Pert HighScore Plus software.

Isotopic analyses of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  were performed on 85 samples on DELTA V™ IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) in continuous-flow mode. The

IRMS system is interfaced online with a Gasbench II sample preparation/analysis device. The spectrometry was performed on CO<sub>2</sub> released from orthophosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) digestion in the vacuum atmosphere at 72 °C for 3 minutes. The isotopic ratios are reported in the conventional delta notation, in parts per thousand (‰) related to the VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) standard. Analytical reproducibility of the standard (NBS-19) and samples was on average better than 0.09‰ for both carbon- and oxygen-isotope analyses.

The elemental composition characterization of samples was performed using SEM-EDS and XRF. Scanning electron microscopy analysis was carried out on epoxy mounts of polish fragments (60 subsamples) coated with gold and palladium in a JEOL 6010LA microscope, operating at 20 kV with a working distance of 10 mm, coupled with a Joel energy-dispersive spectroscopy (EDS), model EX-94410T1L11 for a finer characterization of the elemental composition and distribution of the constituents. The XRF analyses were carried out using a PANalytical X-ray Fluorescence Spectrometer, model AXIOS MAXDY 5297. The quantitative chemical analysis in was performed 45 samples in fused tablet with lithium tetraborate. This analysis allows the quantification of the main oxides including CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, SrO.

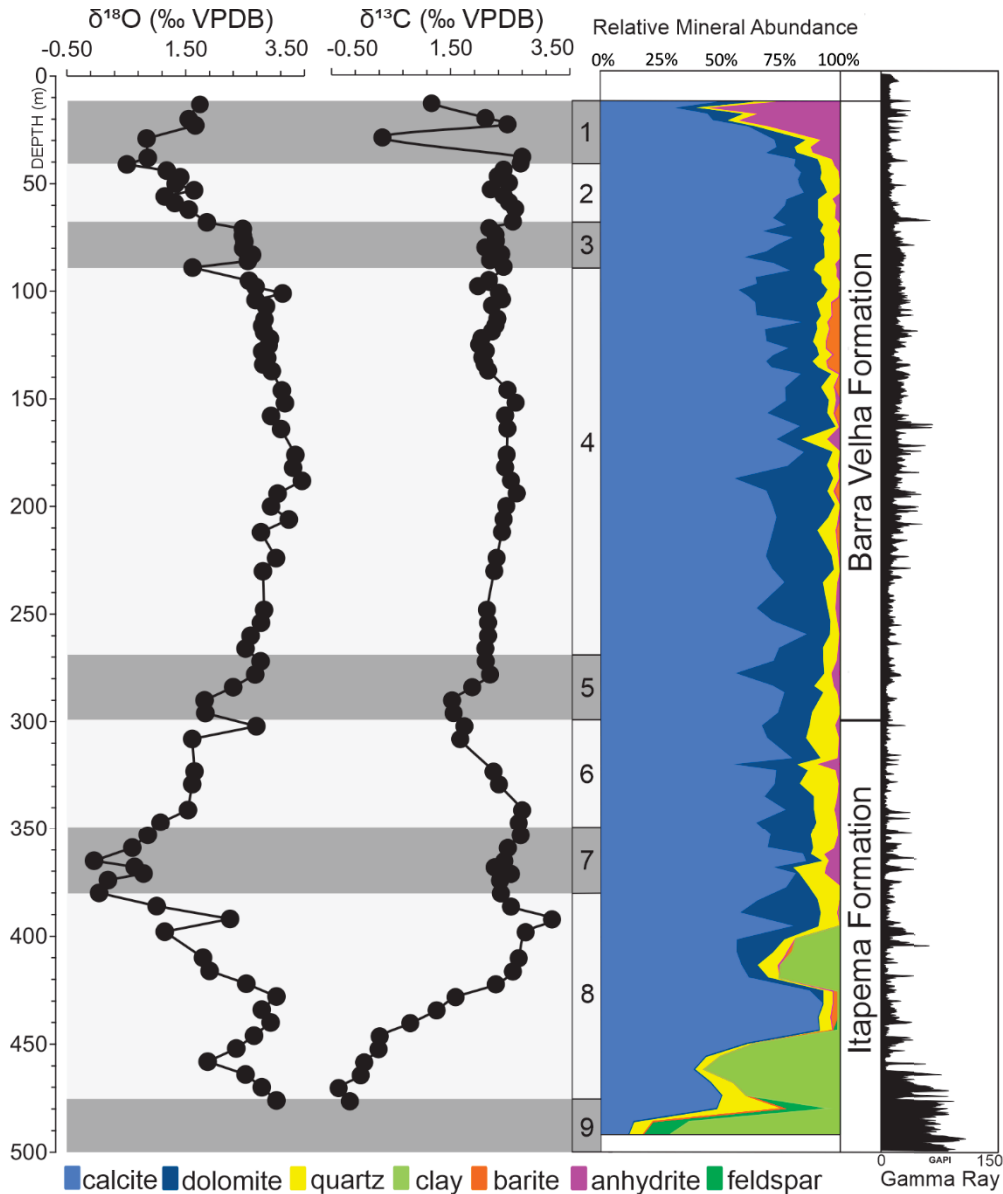
Principal Component Analysis (PCA) was employed to evaluate the relationship among all the elements. PCA is a technique for reducing the dimensionality of large datasets, increasing interpretability but at the same time minimizing information loss and usually can be used to explore the relationships among geochemical samples (XUE et al., 2011). The technique is used to asset similarities amidst samples and to produce a graphic display of how the samples are clustered in a two-dimension plot. In the raw XRF datasets, values often differ in magnitude and present missing values. To ensure that the large differences in measurement magnitude are minimized, the data was standardized by transforming the values to logarithm and the couple missing values were solved by filling in missing data with the mean of the other measurements for the variable in question.

## 4.2.5 RESULTS AND DISCUSSION

### 4.2.5.1 RELATIVE MINERAL ABUNDANCE

Vertical distribution of minerals through the pre-salt interval are illustrated in figure 13. Calcite (avg. 68.68 % - min 11.7 max 92.8%) is the predominant mineral in both units, followed by dolomite (15.31% -min 0 max 41.8 %), quartz (avg. 6.8%- - min 1.8 max 27.9%), clay minerals (avg. 4.68%- min 0 max 71.2%) and feldspar (avg. 0.47% - min 0 max 19%). Barite (avg. 0.67%- min 0 max 5.9%) and anhydrite (avg. 3.33% - min 0 max 57.6%) are effluents from the drilled fluids not completely removed from the cleaning.

FIGURE 13 – ISOTOPIC AND MINERALOGICAL RESULTS FOR WELL A. ISOTOPE VALUES ARE IN PER MIL (‰) RELATIVE TO VPDB. XRD LEGEND REFERS TO MINERALOGICAL DISTRIBUTION ALONG THE WELL. THE GREY RECTANGLES SEPARATE DIFFERENT CHEMOSZONES OBSERVED IN THE WELL DISCUSSED IN THE FOLLOWING SECTIONS.



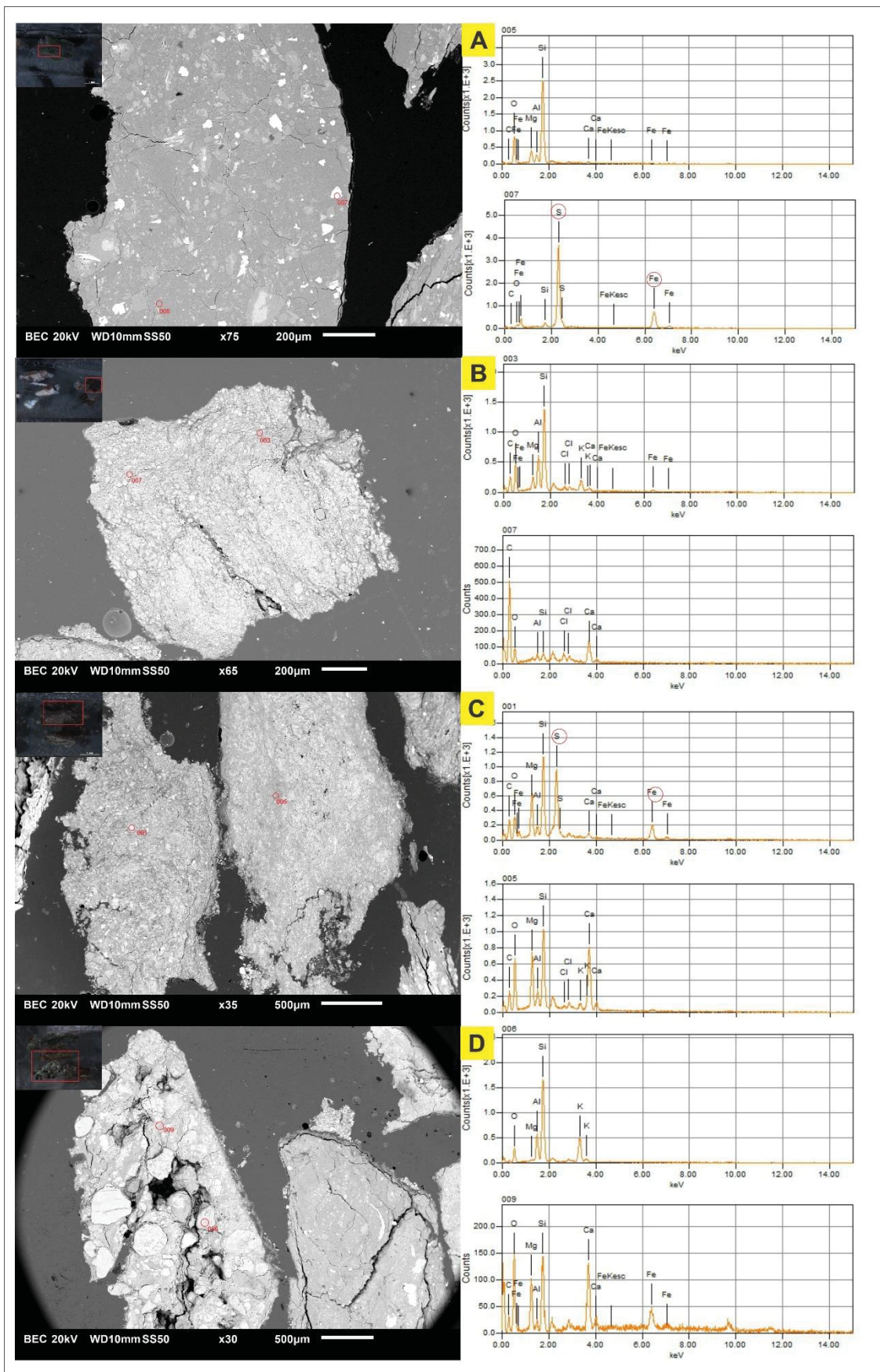
SOURCE: The author (2021).

The Itapema Formation has two clay-rich intervals. The first one is located between 380 to 467m and the fragments are composed of abundant green clay mineral and carbonates. XRD patterns of the green clay samples show change in d-spacing of (001) reflection with sample treatment. Swelling from 15.11 Å to 17.60 Å upon ethylene glycol saturation, and subsequent collapse to lower d-spacings (10.0 Å) upon heating, indicates presence of a smectite group. In addition, SEM-EDS spectrum shows a magnesian composition with traces of Fe, K and Cl (FIGURE 14).

A second red clay-rich interval (467 to 524m) corresponds to a siliciclastic /carbonate sequence, where there is a siliciclastic element predominance and the calcite abundance decreases drastically in these layers. The XRD patterns of dominantly red clay samples show change in d-spacing of (001) reflection with sample treatment. Swelling from 14.97 Å to 17.10 Å upon ethylene glycol saturation, and subsequent collapse to lower d-spacings (10 and 12 Å) upon heating and with a very weak 5Å peak indicates presence of a mineral from the smectite group.

FIGURE 14 – SEM IMAGES AND EDS SPECTRA OF FOUR (SUB)SAMPLES IN FRAGMENT OF CLAY MINERALS (A) ~374M (B) ~398M; (C) ~422M; AND (D) ~440M. THE ELEMENTAL COMPOSITION AND PEAK INTENSITY SHOWS THAT IS A MAGNESIAN CLAY WITH PEAKS OF FE, K AND CL. IN THE SAMPLES A AND C SHOWS THE SPECTRUM OF PYRITE, AND IN D THE SPECTRUM OF A POTASSIUM FELDSPAR.





SOURCE: The author (2021).

#### 4.2.5.2 Stratigraphic Trends

Stable oxygen ( $\delta^{18}\text{O}$ ) and carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) isotope ratios of bulk carbonates are common proxies in paleolimnological studies, used for reconstructing various climatic and environmental parameters including precipitation, temperature, evaporation, and productivity. In the present study, the isotopes in the Barra Velha Formation ranging from 0.35 to 2.7‰ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and from 0.51 to 3.46‰ ( $\delta^{18}\text{O}$  n=57- chemozone1 to 5), within the ranges observed by the previous studies in the Santos basins (FARIAS et al., 2019; PIETZSCH et al., 2020) In the Itapema Formation  $\delta^{13}\text{C}$  varies from -0.62 to 3.2‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  varies from -0.04 to 3.03‰ (n=28 - chemozones 6 to 9),). There is no published isotopic data for the coquina unit in the Santos Basin, but the values vary within the data published about the corresponding unit in the Campos Basin (CERALDI & GREEN, 2017; RODRIGUEZ et al., 2018). The results of this study are plotted in profiles (FIGURE 13) that show the variations with respect to depth. Cuttings are caught as composite samples that reflect the various lithologies drilled at a metric interval, whilst core samples only average over the width of the drill bit used for sampling. Consequently, at a certain sampling resolution isotopic profile from cuttings will be smoother than the equivalent profiles obtained from cores. Low sampling resolution also obscures the stratigraphic position of distinct isotopic tie points (METZGER; FIKE; SMITH, 2014).

It was subdivided the Barra Velha Formation into 5 chemozones based on the isotopic distribution. The isotope data does not have a strong correlation ( $r = 0.17$ ). Notwithstanding, the juxtaposition between the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values to the mineralogical distribution along the profile shows a link between the diagenetic phases and  $\delta^{18}\text{O}$ , in which the depleted values are related to calcite or quartz-rich zones, and enriched values are related to high dolomite, mg-clay and barite zones. The carbon exhibits three main “cycles” with a persisting trend of nearly constant within each cycle. The delta ranges will be displayed for each zone following the pattern " $\delta^{13}\text{C}$ : X to Y‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : X to Y‰".

In the Barra Velha Formation, the calcite abundance varies between 29.4 to 85.4% (average of 70.69%) and the dolomite varies between 3.2 to 41.8% (average of 18.30%) and quartz varies between 1.8 to 12% (average of 5.75%).

**Chemozone I** – (11 to 41 m - " $\delta^{13}\text{C}$ : 0.35 to 2.70 ‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 0.51 to 1.74‰): it is the zone mostly affected by the effluents and fragments of evaporites. However,

the isotopic results exhibit a similar tendency to isotopic profiles from other previous peer review papers (PIETZSCH et al., 2020; RODRIGUES, 2005) in which both the carbon and oxygen have more depleted values in the first meters into the Barra Velha Formation. The geophysical profile pattern in this zone indicates a quartz rich zone; also, thin sections show quartz as a pervasive diagenetic phase.

**Chemozone II** – (41 to 68 m -  $\delta^{13}\text{C}$ : 2.17 to 2.54‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 1.15 to 1.86‰) exhibits a trend towards depleted values of  $\delta^{18}\text{O}$  to the top and slightly heavier values of  $\delta^{13}\text{C}$ . This interval has moderate quartz and low dolomite concentrations compared to the rest of the unit (XRD); a few thin sections show intense replacement of the original carbonate grains to quartz cement. The sonic and other porosity profiles show a distinctive pattern indicative of a possible quartz rich zone as well.

**Chemozone III** – (68 to 95 m  $\delta^{13}\text{C}$ :1.96 to 2.39‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 1.62 to 2.80‰). The  $\delta^{13}\text{C}$  has slightly light values and trend with low variation and oxygen has more enriched values compared with the above-mentioned intervals. The mineralogical content varies diversely, with high and low concentrations to all the minerals.

**Chemozone IV** – (95 to 263 m  $\delta^{13}\text{C}$ :1.98 to 2.61‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 2.77 to 3.46‰) this zone has the most enriched values in the sequence to oxygen and the carbon shows slightly heavier values. Zone IV has two important aspects concerning log evaluation: 1) the sonic log indicates good porosity; 2) the separation between density and neutron logs indicates otherwise a shaly unit. This interval is dolomite and magnesium clay rich (thin sections). Despite the barite being a common component in the fluid, the comparison with the thin section shows that this interval has a high natural occurrence of barite, as well.

**Chemozone V** – (263 to 299 m  $\delta^{13}\text{C}$ :1.52 to 2.16‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 1.82 to 2.76‰). This zone has high calcite values and thin sections reveal that peloidal micrites are rare and totally absent below 200m.

We subdivided the Itapema Formation into four chemozones based on type of clays - mineral and isotopic distribution. The stable isotope data has a moderate negative correlation ( $r = -0.62$ ). This interval is mainly composed of a mix of carbonate minerals, quartz and clay minerals, and also includes other minerals such as feldspar and sulfide minerals (SEM-EDS -FIGURE 14). Zones VII and IX in the Itapema Formation represent the two clay-rich intervals described in the XRD section.

In the Itapema Formation, calcite and quartz abundance vary between 11.75 to 92.8%, (65.05% on average) and 3.2 to 27.9% (8.73% on average) respectively over the entire sequence. Only the 392 to 432 m interval has low quartz abundance. It was observed in thin sections that on the first meters on the unit, the bioclasts carbonate framework is replaced by silica and barite. The unit has a trend of progressive increase in the magnesian clay content and the gradual disappearance of dolomite towards greater depth. In fact, dolomite occurs at low levels throughout the unit (average 9.94; min. 0 and max. 34.0%). The 380 to 473 m interval is magnesian clay-rich and probably is related to mixed facies. In SEM images (FIGURE 14) it was observed the mix between these two components and the presence of pyrite and potassium feldspar in these fragments.

**Chemozone VI** - (299- 350 m -  $\delta^{13}\text{C}$ :1.55 to 2.70‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 1.08 to 2.69‰) The interval has the highest content of quartz for the entire section (7.3 to 16.3%), and dolomite is also abundant. The thin sections have a similar tendency to mineralogical content obtained by XRD; in addition, barite was also observed.

**Chemozone VII** - (350 - 380 m -  $\delta^{13}\text{C}$ : 2.24 to 2.67‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : -0.04 to 0.86‰). This interval has high quartz and dolomite content. Both zones (6 and 7) have punctual green fragments.

**Chemozone VIII** - (380 - 467 m -  $\delta^{13}\text{C}$ : 1.55 to 2.70‰ |  $\delta^{18}\text{O}$ : 1.08 to 2.69‰). The fragments are composed of abundant green magnesian clay mineral, but carbonate is still the main component. The unit has a relative decrease in quartz content. Below 431 m, dolomite is absent.

**Chemozone IX** - (467 to 524 m) corresponds to predominant siliciclastic sequence, where calcite abundance decreases drastically in these layers. There is only one isotopic result  $\delta^{13}\text{C}$  -0.19‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  3.03‰. Besides calcite and quartz, there is a massive presence of feldspar and a red mineral from the smectite group. In the few thin sections available at this depth, fragments of volcanic rocks were identified. The interval has typical values of high gamma rays and typical separation between the density and neutron curves of shaly units.

#### 4.2.5.3 ELEMENTAL COMPOSITION

Element concentrations (in Weight Oxide %) from a select group of samples are shown in Table 1, including the basic statistics such as the mean, median, and

standard deviation values. The studied successions are predominantly composed of carbonate rocks, and therefore the CaO concentrations are high, ranging from 29.81 to 46.36% (mean 41.63 %) in the Barra Velha Formation and from 10.73 to 44.26% (mean 37.63%) in the Itapema Formation. The samples were selected according to possibly a small content of contaminants (XRD semiq) and stratigraphic relevance. The results of the principal component analysis (PCA – FIGURE 15) from the whole dataset shows the principal components 1 and 2 together explain > 82% of the total variability. The NaO has high positive values in PCA1 and high negative values in PCA2, due to the low concentrations and this anomaly behavior, it was assumed that reflect in remanent influence of effluents from drilled fluid.

FIGURE 15 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF THE 45 SAMPLES

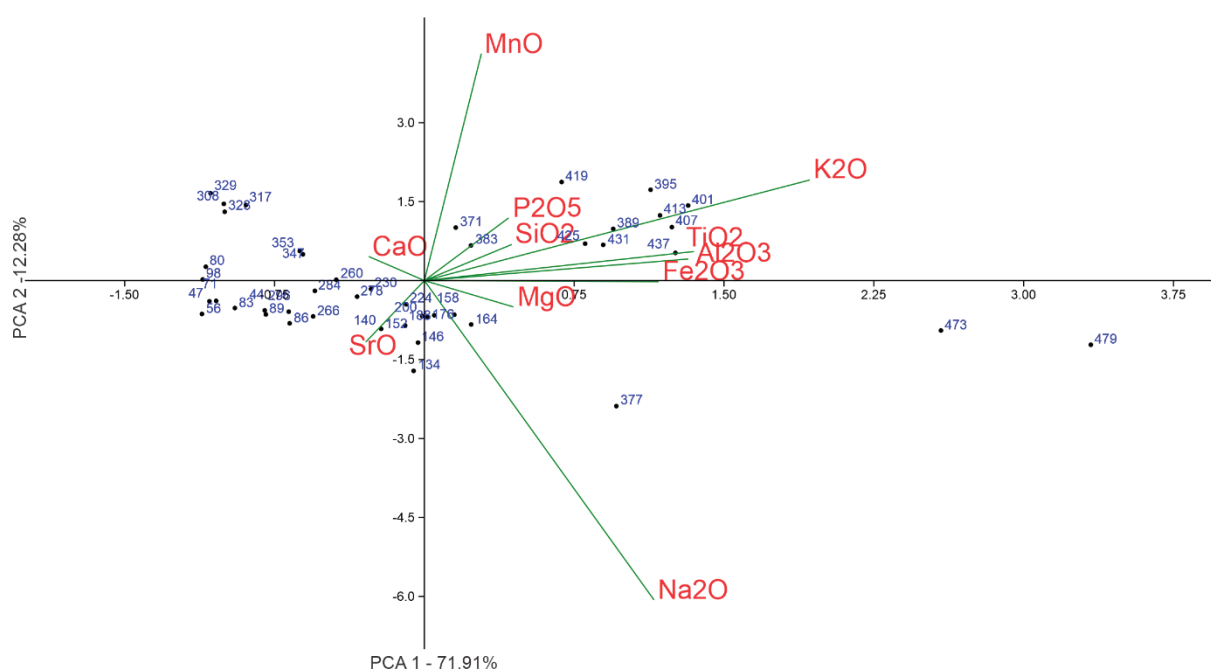


TABLE 2 – MAJOR OXIDES (%) OF THE BULK SAMPLES, MEASURED BY XRF

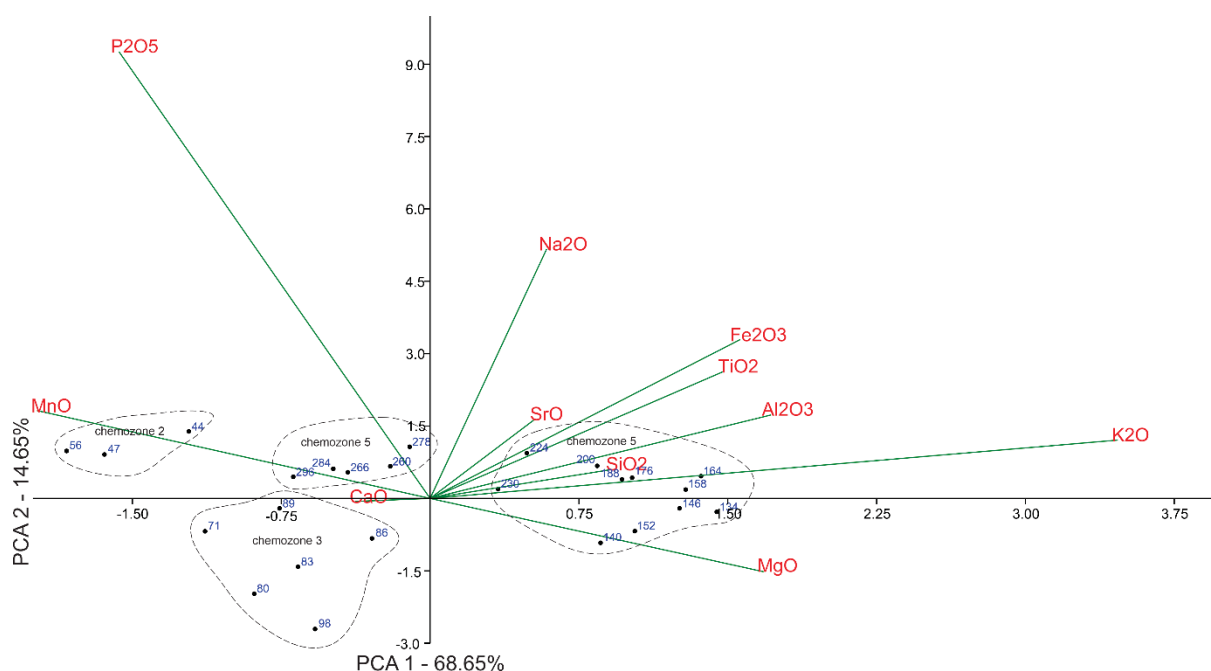
Depth (meters)	CaO (%)	MgO (%)	SiO2 (%)	Al2O3 (%)	Fe2O3 (%)	Na2O (%)	K2O (%)	TiO2 (%)	MnO (%)	P2O5 (%)	SrO (%)	LOI (%)
44	43,59	2,51	7,89	0,28	0,28	0,03	0,02	0,04	0,04	0,13	0,24	39,01
47	43,60	2,49	7,81	0,26	0,29	0,02	0,01	0,04	0,04	0,13	0,23	39,44
56	46,36	2,19	7,19	0,25	0,23	0,03	0,01	0,03	0,05	0,12	0,22	40,64
71	45,90	3,42	8,72	0,25	0,19	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,22	40,43
80	45,55	3,56	8,77	0,27	0,15	0,01	0,03	0,03	0,04	0,03	0,21	40,54
83	44,11	3,81	10,05	0,25	0,19	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,21	39,99
86	44,11	4,53	8,67	0,31	0,23	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,22	40,21
89	43,41	4,08	9,31	0,27	0,23	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,22	38,80
98	45,10	4,40	8,09	0,24	0,19	0,01	0,04	0,02	0,03	0,02	0,22	40,92
134	29,81	8,28	17,21	0,57	0,66	0,03	0,08	0,07	0,00	0,03	0,29	31,16
140	37,53	7,43	14,15	0,48	0,38	0,03	0,09	0,05	0,02	0,02	0,28	36,02
146	36,97	6,91	14,02	0,58	0,48	0,03	0,12	0,06	0,01	0,03	0,30	35,00
152	38,98	6,62	12,68	0,55	0,43	0,03	0,11	0,06	0,02	0,02	0,31	36,26
158	37,51	6,85	13,39	0,68	0,53	0,03	0,16	0,07	0,02	0,03	0,30	35,73
164	39,34	6,00	12,81	0,68	0,52	0,04	0,19	0,07	0,02	0,03	0,30	36,21
176	39,48	6,49	12,77	0,62	0,44	0,03	0,13	0,07	0,02	0,04	0,30	36,24
188	39,33	6,37	13,21	0,65	0,46	0,03	0,12	0,06	0,02	0,04	0,30	35,99
200	39,70	6,29	12,89	0,62	0,45	0,03	0,11	0,06	0,02	0,05	0,30	36,53
224	40,64	5,96	12,43	0,52	0,42	0,03	0,09	0,06	0,03	0,06	0,30	
230	40,94	5,93	11,88	0,50	0,38	0,02	0,08	0,05	0,03	0,05	0,29	37,02
260	43,73	4,46	9,05	0,36	0,31	0,02	0,07	0,04	0,04	0,08	0,30	38,66
266	44,60	3,29	11,38	0,27	0,23	0,04	0,06	0,03	0,04	0,06	0,30	38,11
278	43,09	4,05	10,67	0,34	0,33	0,03	0,08	0,04	0,04	0,08	0,31	37,71
284	43,84	3,06	12,78	0,27	0,21	0,03	0,07	0,03	0,05	0,07	0,29	37,05
296	43,41	2,95	13,66	0,24	0,25	0,04	0,05	0,02	0,05	0,06	0,28	37,44
308	43,70	2,83	17,24	0,21	0,17	0,00	0,05	0,03	0,06	0,07	0,25	35,75

317	44,26	3,13	15,18	0,26	0,27	0,00	0,05	0,03	0,06	0,06	0,06	0,23	37,11
323	41,56	2,49	13,13	0,24	0,19	0,00	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	0,20	41,44
329	42,18	2,84	20,26	0,19	0,17	0,00	0,05	0,02	0,08	0,06	0,06	0,16	34,91
347	41,12	3,02	17,85	0,24	0,24	0,02	0,06	0,03	0,08	0,06	0,06	0,17	34,99
353	41,55	2,85	17,64	0,25	0,22	0,02	0,06	0,03	0,09	0,05	0,05	0,16	35,49
371	39,41	3,55	17,24	0,57	0,45	0,02	0,20	0,06	0,09	0,06	0,06	0,16	35,77
377	40,71	3,75	16,60	0,69	0,50	0,00	0,25	0,07	0,09	0,06	0,06	0,17	35,41
383	40,57	3,40	15,03	0,58	0,48	0,03	0,22	0,06	0,10	0,04	0,04	0,15	35,96
389	33,69	8,77	21,99	1,22	1,01	0,03	0,29	0,18	0,10	0,09	0,09	0,14	31,36
395	36,15	6,92	19,05	1,71	1,02	0,02	0,59	0,19	0,13	0,09	0,09	0,15	32,83
401	35,86	7,39	19,07	1,97	1,07	0,03	0,73	0,20	0,12	0,10	0,10	0,13	32,34
407	37,34	6,85	18,93	1,72	1,04	0,04	0,56	0,19	0,11	0,09	0,09	0,14	32,38
413	36,81	7,36	18,69	1,72	0,95	0,03	0,57	0,19	0,11	0,08	0,08	0,14	32,41
419	41,00	5,75	15,06	1,27	0,82	0,01	0,39	0,15	0,09	0,07	0,07	0,19	34,56
425	41,77	5,20	13,90	1,15	0,84	0,03	0,34	0,16	0,07	0,07	0,07	0,20	34,93
431	40,71	5,58	14,13	1,26	0,94	0,03	0,39	0,16	0,06	0,09	0,09	0,20	34,59
437	39,35	5,66	15,49	1,82	1,19	0,04	0,64	0,21	0,05	0,09	0,09	0,18	34,23
473	24,06	7,56	30,55	4,17	2,94	0,41	1,85	0,58	0,05	0,16	0,16	0,14	23,40
479	10,73	8,36	45,53	7,43	5,06	0,89	3,64	1,03	0,05	0,25	0,25	0,08	13,64
Mean	39,85	5,00	14,76	0,87	0,62	0,05	0,28	0,11	0,05	0,07	0,07	0,22	
Median	40,94	4,53	13,66	0,52	0,42	0,03	0,09	0,06	0,05	0,06	0,06	0,22	
Sd	6,13	1,91	6,49	1,24	0,82	0,14	0,60	0,17	0,03	0,04	0,04	0,06	
Minimum	10,73	2,19	7,19	0,19	0,15	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,08	
Maximum	46,36	8,77	45,53	7,43	5,06	0,89	3,64	1,03	0,13	0,25	0,25	0,31	

The results of the principal component analysis (PCA) in the Barra Velha Formation shows the relative structure of the element composition. The principal components 1 and 2 together explain > 83% of the total variability (FIGURE 16).

The CaO, MnO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have negative scores on PC1 and moderately negative scores on PC2, in contrast to MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O, which have highly positive scores on PC1 and SiO and SrO have moderately positive scores. Thus, it was assumed that PC1 largely explains the effects of carbonate precipitation and bioproductivity diluted by the presence of magnesian clay interval. The listed elements probably have a pH control, since magnesian clays require a pH above 9 to precipitate (WRIGHT & BARNETT, 2015) but at the same time, their distribution might be controlled by additional factors, for example, detrital input or redox conditions.

FIGURE 16 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF 25 SAMPLES FROM THE FOUR CHEMOZONES FROM BARRA VELHA FORMATION



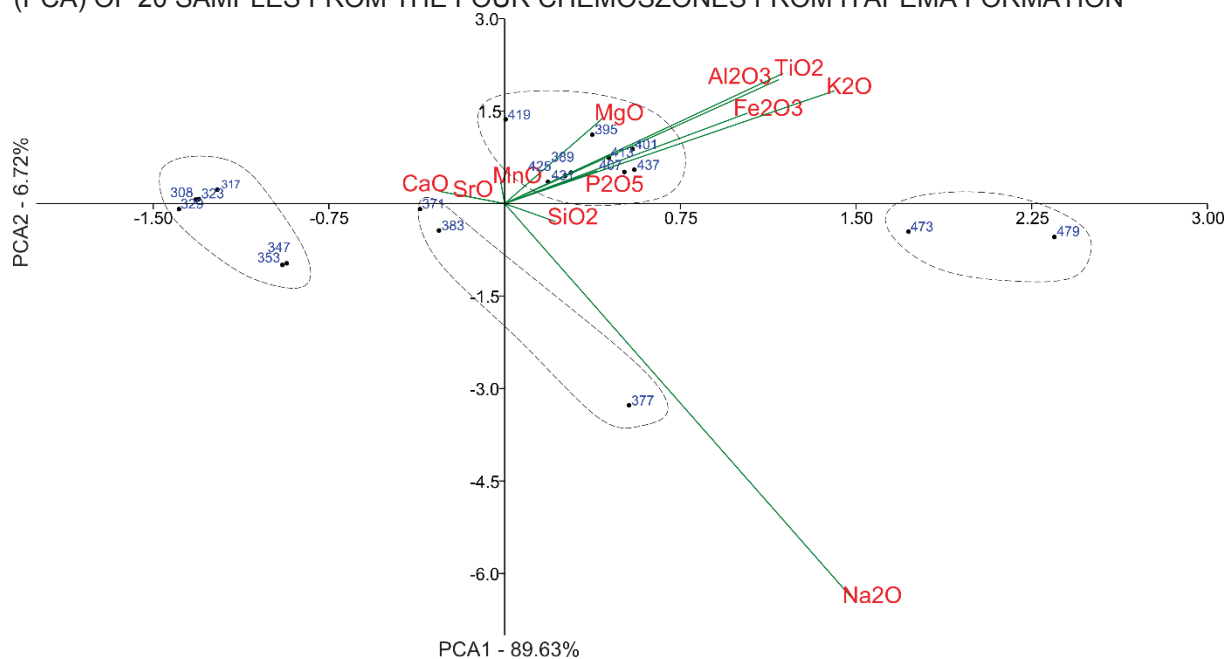
SOURCE: The author (2021).

The results of the principal component analysis (PCA) in the Itapema Formation shows the principal components 1 and 2 together explain > 96% of the total variability (FIGURE 18). The CaO, SrO and MnO have negative scores on PC1 and moderately negative scores on PC2, in contrast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O, which have highly positive scores on PC1 and MgO, SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have



moderately positive scores. Thus, it was assumed that PC1 largely explains the effects of carbonate precipitation diluted by the detrital siliciclastic input and the moderate values may reflect the diagenesis.

FIGURE 17 – BI-PLOT OF AXIS 2 AGAINST AXIS 1 FOR PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS (PCA) OF 20 SAMPLES FROM THE FOUR CHEMOSZONES FROM ITAPEMA FORMATION



SOURCE: The author (2021).

#### 4.2.5.4 Proxies

We juxtapose changes in mineralogical composition and variability in oxygen ( $\delta^{18}O$ ) and carbon ( $\delta^{13}C$ ) isotopic composition with chemical proxies such as Sr/Ca; Mg/Ca; Mn/Sr; Mn/Fe and P/Al (FIGURE 18) to demonstrate the quality of the material to assess the local variability of paleoenvironmental changes.

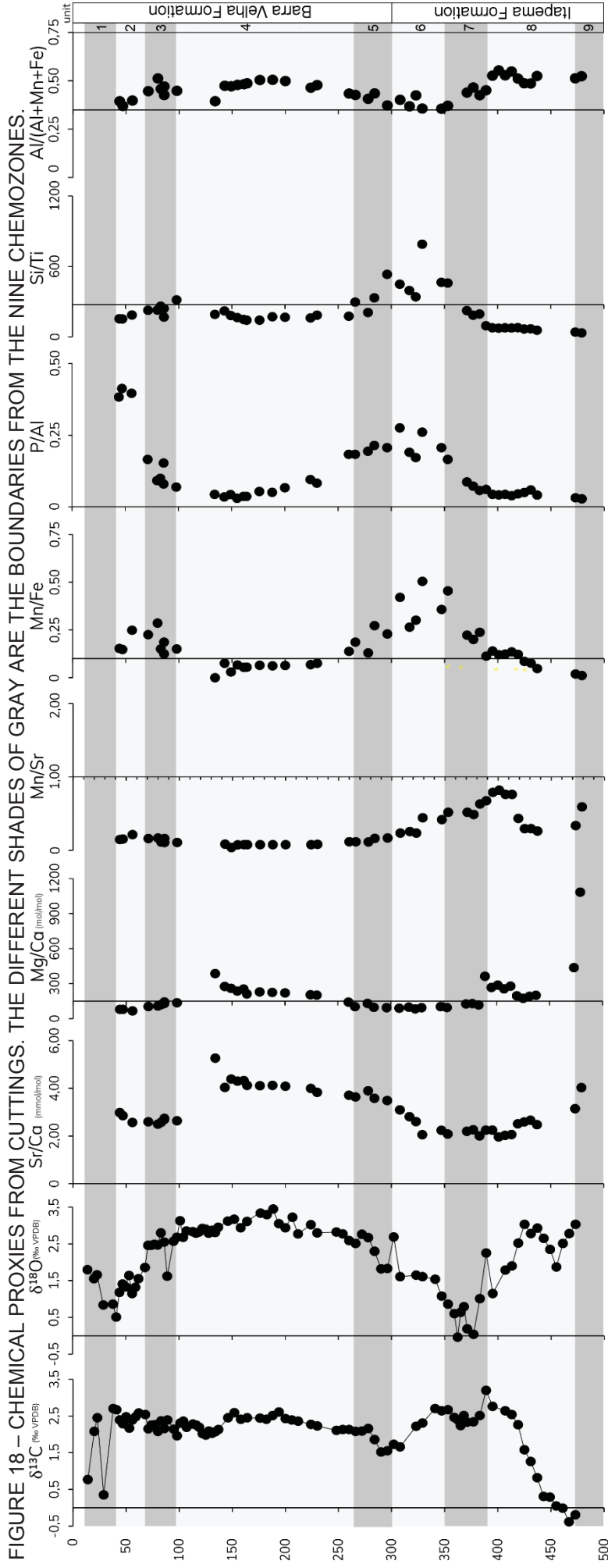


FIGURE 18 – CHEMICAL PROXIES FROM CUTTINGS. THE DIFFERENT SHADES OF GRAY ARE THE BOUNDARIES FROM THE NINE CHEMOZONES.

SOURCE: The author (2021).

## Diagenesis

The oxygen isotopic composition of carbonates is much prone to alteration during diagenesis. Depletion and enrichment in  $\delta^{18}\text{O}$  observed in quartz-rich and dolomite-rich intervals respectively, detected in the succession may reflect this susceptibility to alteration in oxygen isotopes during burial. Nevertheless, according to (PIETZSCH et al., 2020) the trend observed in the Barra Velha Formation of nearly constant  $\delta^{13}\text{C}$  and a fluctuation in the  $\delta^{18}\text{O}$  values in each cycle in isotopic values shows a long period of water residence and  $\text{CO}_2$  equilibrium between the water pools and atmosphere, also a significant water evaporation and therefore reflect more the primary signal.

Oxygen isotopes values of carbonate rocks are sensitive diagenetic indicators because the fluid-rock interactions during the burial tend to decrease the primary  $\delta^{18}\text{O}$  values (JAMALIAN & ADABI, 2015). A criterion to identify modifications in the primary isotopic values is covariance relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values. A significant positive correlation between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values is a possible indicator of alterations in the signal, which is not observed in both units ( $r = 0.17$  and  $-0.62$  respectively). Conversely, (TALBOT, 1990) attributed a positive covariance to a probe for open/closed lake hydrology, where carbon and oxygen strong/moderate  $r$  ( $= < 6$ ) is related to closed basin lakes and the covariance is often absent or weak in hydrologically open lakes. It has been showed that covariance is as a paleohydrological indicator under the condition of hydrological closure for time periods of the order of 5000yr or longer and may not be identified in very alkaline lakes because of the lack of susceptibility of  $\delta^{13}\text{C}$  to increase or decrease of lake volume (LI & KU, 1997). Therefore, only the carbon-oxygen covariance is a limited guideline to determine post-depositional alteration in carbonate rocks.

During diagenetic alteration, Mn may be incorporated and Sr may be expelled from the carbonate system, hence, due to their distinctive behavior, Mn/Sr ratio is an alternative of a reliable indicator of the degree of alteration. Many studies (JAMALIAN & ADABI, 2015; KAUFMAN & JACOBSEN; KNOLL, 1993; NAGARAJAN et al., 2011) reveal that the carbonates with  $\text{Mn/Sr} < 2$  or  $\text{Mn/Sr} \leq 1$  are considered held the primary and display unaltered isotopic signature. The absence of covariance and the Mn/Sr ratio (FIGURE 18) show that the values reported carbon and oxygen record

the primary isotopic signal, noting that the rift unit has values close to 1 in chemozone 8.

### **Mn/Fe ratio - Redox-sensitive elements**

Mn/Fe ratios have been used repeatedly to reconstruct changing redox conditions in lakes (MAKRI et al., 2021; NAEHER et al., 2013; RIZZI et al., 2020). The studies concluded that lower Mn/Fe ratios indicated lower O<sub>2</sub> concentrations in the water column, whereas higher ratios suggested higher O<sub>2</sub> levels. Water column oxygenation can be inferred by the different behavior of those elements under oxic and anoxic conditions because of changes in the solubility of their oxyanions. The oxygenation of the water column can be inferred based on the fact that Mn is reduced more rapidly than Fe under anoxic conditions, which leads to preferential Mn release and therefore low Mn/Fe ratios (NAEHER et al., 2013; RIZZI et al., 2020).

The redox proxies are variable (FIGURE 18), chemozones with low values, between 0.01 to 0.10 suggested suboxic to anoxic conditions. This occurs in the zones **IV** and **VIII** (Barra Velha e Itapema respectively) with increases toward the top of these zones points to increasing oxygenation. Zone **IX** has the lowest values (0.01 to 0.02) in the section pointing towards a nearly anoxic to anoxic episode. The redox proxy data from the others zones suggest more oxygenated intervals with emphasis on the interval at the top of the sequence (**zone VI**) of the Itapema Formation, with the highest values in the section.

Due to the complexity of the redox process the Mn/Fe proxy is not always diagnostic and conclusive. Besides redox changes in Mn/Fe ratio can be controlled by biochemical processes in the lake water, clastic inputs, diagenetic alterations and lake hydrodynamics (current and waves) and bottom morphology (MAKRI et al., 2021). To more conclusive results it will be necessary to couple the Mn/Fe proxy with other redox sensitive indicators such as total organic carbon and others elements.

### **P/Al ratio – bioproductivity**

P/Al and Ba/Al have been used as a proxy primary productivity in paleolakes (CALVERT & PEDERSEN, 2007; RIZZI et al., 2020), since phosphorus is basic components of many biomolecules and essential for biochemical reactions, so after

the death of organisms it is released and can be deposited in the sediments as precipitates. Barite has a similar behavior and also forms as precipitates in the sediments following organic matter decay, however due to the contaminations we only used the P/Al ratio. Limitations of this proxy include that accumulation of P is dependent on the redox conditions and that of Ba on organic matter degradation (RIZZI et al., 2020).

Chemoszones **II** (0.38 to 0.41) and **VI** (0.17 to 0.27) have the highest values of the P/Al ratio in their respective units (FIGURE 18), which could suggest moderate nutrient recycling and productivity. Chemoszones **IV**, **VIII** and **IX** have the lowest values (0.03 to 0.08). Chemoszones **III** and **VII** have moderate values, which point to increased productivity at these intervals.

### **Si/Ti and Al/(Al+Fe\_Mn) - hydrothermal activity**

The elements like Si, Al, Zr and Ti are used as proxies of detrital influence, since Zr and Ti are components of heavy minerals (e.g., zircons, titanites, and rutiles) and Aluminum is often bound in phyllosilicate minerals, including clay minerals. While Si may reflect the detrital siliciclastic inputs, hydrothermal activity or biomineralization (diatoms, radiolarians, etc - (CALVERT & PEDERSEN, 2007). The samples show highest Si/Ti ratio ~200 to ~500 in the **chemozone III, V, VI and VII** (FIGURE 18), between ~30 to ~195 in the **chemozones VII and IX**. These enriched zones in silica in these zones may be related to hydrothermal, biogenic, diagenetic and detrital sources.

A biogenic source of silica has been considered unlikely for the Pre-Salt, forasmuch as it has not been observed fossil with siliceous skeletons (radiolaria and silicoflagellate silica sponges) and the lacustrine carbonates are too old to use frustules of diatoms as source (TEBOUL et al., 2019). It is discussed that the sequence is not siliciclastic grains prone and point out the most likely sources are alteration of magnesian clay minerals and bimodal extensional volcanism associated with springs that fed the lake systems, which would have induced high CO<sub>2</sub> input, high alkalinity and high dissolved silica concentrations (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; TEBOUL et al., 2019).

In high alkalinity systems silica does not precipitate unless a reduction in the pH occurs, which is inconsistent with CaCO<sub>3</sub> precipitation. Decomposition of organic

matter during burial would cause a decrease in pH by the increase of the partial pressure of CO<sub>2</sub> through the oxidation of organic matter, leads to a simultaneous increase in carbonate and a decrease in silica solubility (KIRKHAM & TUCKER, 2018; TEBOUL et al., 2019). Another possibility of lowering the pH would be because of increases in the lake's levels. This would reduce the pH, which could lead to silica precipitation and the development of silica nodules in association with anoxic mud from the bottom of the lakes (CERALDI & GREEN, 2017; WRIGHT & BARNETT, 2015).

Studies use the Al/(Al+Fe+Mn) proxy as an indicator of hydrothermal activity (KUMPAN et al., 2019; LIU et al., 2019) or values < 0.35 and some use the upper threshold > 0.60 to show a possible biogenic origin for silica. However, the section in general has moderate Al/(Al+Fe+Mn) (0.36 to 0.55) ratio, and coupled with the PCA analyses it suggest an exclusive detrital and diagenetic source to this specific well.

### **Sr/Ca and Mg/Ca**

Hasiuk & Kaczmarek (2015) used sidewall cores from the same well in Santos Basin used in this research and concluded that the samples presented a linear covariance between Mg/Ca and Sr/Ca as well as Sr enrichment, which they concluded that suggest a biotic influence on carbonatic precipitation. The same concentrations were obtained from the cuttings.

Studies use these ratios as paleoclimatic indicator a proxy for lake temperature and salinity (CHENGJUN et al., 2020; FRITZ et al., 2018). Mg/Ca and Sr/Ca ratio have high values in zones IV, VIII and IX which may indicate high evaporation effect. The lowest values in zones II, VI and VII may indicate desalinization, which points to a lake level rise with increasing freshwater input.

### **Discussion**

Chemozone IX, is a predominantly siliciclastic interval composed of clays, feldspar and clasts of basaltic rocks. The top of this interval marks the beginning of carbonate precipitation. The anoxia proxy all point to anoxic or near-anoxic environment (0.01 to 0.02) with low bioproductivity. Chemozone VIII – consist of a mix of carbonates grains and magnesian clays, and pyrite and potassium feldspar,

observed in SEM-EDS. The proxies indicated high salinity, low bioproductivity in an anoxic/suboxic environment with oxygenation increasing towards the top. The  $\delta^{18}\text{O}$  values also get lighter towards the top. The  $\delta^{13}\text{C}$  values start very negative and switch to heavier towards the top, the zone has a negative correlation. The decreasing trend of  $\delta^{13}\text{C}$  values coupled with low Mn/Fe ratios (0.05 to 0.24) could imply a contribution of isotopically light carbon that was sourced from organic matter degradation. Degradation of organic matter results in enrichment of light carbon isotopes in DIC (dissolved inorganic carbon) in the water, and the accumulation of this promotes carbonate precipitation and leads to depleted  $\delta^{13}\text{C}$  signatures in the carbonates.

This range may represent the range of hybrid rocks in rift units, due to the high pH required to precipitate magnesium clays, high alkalinity would affect the life and reproduction of bivalves, which would make an inhospitable environment, therefore mutually exclusive (DE OLIVEIRA NARDI LEITE; DE ASSIS SILVA; DE ROS, 2020; GOLDBERG et al., 2017; OLIVITO & SOUZA, 2020). Goldberg et al. (2017) proposed an origin of the reworking of facies by gravitational processes caused by tectonic events and Olivito & Souza, 2020 argue that the predominant process that formed these facies is the re-sedimentation by reworking during storms. These episodic inputs may reflect the shift in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  and the decoupling of the Mg/Ca and Sr/Ca, where Ca ratios indicate authigenic carbonate production similar to other zones but the Mg/Ca ratio shows a possible high salinity.

Chemozones VI and VII are characterized by the presence of bivalve shells, the intervals show high Mn/Fe ratio, which suggest more oxygenated intervals and the P/Al ratio indicates high bioproductivity. The Mn/Sr ratio has the highest values in this range, suggesting special attention to interpret the isotopes and quartz content, since it has the most enriched quartz content and depleted values of  $\delta^{18}\text{O}$  in the section. Nonetheless, the depleted  $\delta^{18}\text{O}$  incursion, with calcite and silica predominance could be related flooding (pluvial) event and a resulting increase in lake level. A freshening of lake waters is indicated by the presence of silica precipitation is favored by a lowering of alkalinity and an abundance of P remains, including well-preserved whole fossils, and therefore more bioproductivity. (CERALDI & GREEN, 2017) point out that the rift stage in terms of paleogeography would be composed of several lakes (from fresh to brackish waters) that would be isolated and periodically, in moments of large fluxes in water levels, these light isotopes may

reflect the fresh lake moment. The results imply an evolution of paleoenvironment from anoxic-suboxic, saline to dysoxic-oxic, freshwater lake, which is caused by an increased freshwater influx.

Chemoszone V and III characteristically consist of intermediary units, present ratios and concentrations far from the thresholds in all parameters analyzed.

Chemoszone IV is the range rich in magnesian clay, dolomite and barite of the Barra Velha Formation. The range has the highest ratios of  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Mg/Ca, Sr/Ca, which indicates the most evaporative stage of the Barra Velha section. The P/Al and Mn/Fe ratios indicate low bioproductivity and poorly oxygenated water. The widespread presence of Mg clay in the Barra Velha Formation has been interpreted to represent evaporation cycles of the shallow water-body and a concomitant decrease in lake level, and probably related to precipitation driven by abiotic process, at low-energy, alkaline lacustrine environment (GOMES et al., 2020; PIETZSCH et al., 2020; WRIGHT & BARNETT, 2020). These conditions be proxy for less hospitable, higher pH conditions, which is supported by the rarity of well-preserved vertebrates and their stratigraphic restriction (WRIGHT & BARNETT, 2020).

The progressive increased in the P/Al and Mn/Fe and decreased of Mg/Ca and Sr/Ca achieve the maximum at chemoszone II, and despites the absence of elemental analysis at chemoszone I, the depleted isotopic data suggest this tendency remains towards the top of the Formation. This trend of heavier  $\delta^{18}\text{O}$  followed by decreasing and lights  $\delta^{18}\text{O}$  values has been interpreted as an early regressive trend shows increasingly positive  $\delta^{18}\text{O}$  values changing to a transgressive trend shows decreasing  $\delta^{18}\text{O}$  values (MUNIZ & BOSENCE, 2015). Wright & Barnett (2020) discussed that the indubitably microbial facies only occur immediately below the salt in the other marginal basins counterparts and appear almost exclusively in the uppermost 20-30 m of the Barra Velha Formation. The carbonates in this interval contain a series of very distinctive cycles, including all the typical Barra Velha rock types as well as clear microbial carbonates and reliable water depth indicators proving a very shallow water origin (WRIGHT, 2020). These more depleted values could reflect a biological influence on the carbonatic precipitation.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A combinação de diferentes técnicas analíticas foi essencial para a conclusão desse trabalho, a rotina de limpeza somada a rotina analítica, propiciou a reprodutibilidade e segurança necessária para afirmar que o uso de amostras de calha não só é viável, como tem grande potencial na quimioestratigrafia.

O resultado da análise química por fluorescência de raios X, bem como os resultados dos isótopos estáveis, proporcionaram um melhor entendimento da distribuição dos principais óxidos e razões isotópicas presentes nas amostras de calha ao longo do poço, permitindo assim a identificação de possíveis proxies geoquímicos, o que foi importante para o entendimento da evolução geológica das rochas reservatório do poço analisado. O recurso estatístico de análise por agrupamento mostrou-se eficiente, sendo possível diferenciar e associar grupos semelhantes, retratando tanto variações de assembleias químicas quanto refletindo as diferentes quimiozonas do perfil.

A rotina de limpeza desenvolvida e aplicada nas amostras foi fundamental, pois assim a determinação da composição química, isotópica e mineralógica das mesmas demonstraram o potencial das amostras de calha para obtenção de perfis geoquímicos confiáveis e comparáveis com amostras de testemunhos tradicionais, podendo auxiliar a discriminar diferentes eventos e processos geológicos.

Apesar da importância econômica, trabalhos com revisão paritária que apresentam dados geoquímicos publicados, e que utilizam amostras de carbonatos do Pré-Sal da Bacia de Santos permaneceram relativamente escassos e focados principalmente na unidade Barra Velha. Portanto, essa abordagem baseada em amostras de calha, poderia ser uma alternativa para obter perfis para os reservatórios e contribuir para um melhor entendimento dos controles sobre a distribuição e empilhamento dos carbonatos, em locais onde as amostras de rocha não estão disponíveis.

## 6 REFERÊNCIAS

ABELHA, Marina; PETERSOHN, Eliane. The State of the Art of the Brazilian Pre-Salt Exploration. *[S. l.]*, v. 30586, p. 531–549, 2018. DOI: 10.1306/30586Abelha2018.

ARMELENTI, G.; GOLDBERG, K.; KUCHLE, J.; DE ROS, L. F. Deposition, diagenesis and reservoir potential of non-carbonate sedimentary rocks from the rift section of Campos Basin, Brazil. **Petroleum Geoscience**, *[S. l.]*, v. 22, n. 3, p. 223–239, 2016. ISSN: 13540793. DOI: 10.1144/petgeo2015-035.

BARNETT, Andrew J.; OBERMAIER, Michael; AMTHOR, Joachim; JUK, Kaluan; CAMARA, Raphael. Origin and significance of thick carbonate grainstone packages in non-marine successions: a case study from the Barra Velha Formation, Santos Basin. **AAPG 2018 Annual Convention and Exhibition, Salt Lake City**, *[S. l.]*, p. 1–5, 2018.

BECKHOFF, Burkhard; KANNGIESSER, Birgit; LANGHOFF, Norbert; WEDELL, Reiner; WOLFF, Helmut. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. [s.l.] : Springer Science & Business Media, 2007. ISBN: 3540367225.

BERNARDI, J. V. E.; LACERDA, L. D.; DÓREA, J. G.; LANDIM, P. M. B.; GOMES, J. P. O.; ALMEIDA, R.; MANZATTO, A. G.; BASTOS, W. R. Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no alto Rio Madeira e afluentes, Amazônia Ocidental. **Geochimica Brasiliensis**, *[S. l.]*, v. 23, n. 1, p. 79–90, 2012. ISSN: 2358-2812.

BREUER, E.; HOWE, JA; SHIMMIELD, GB; CUMMINGS, D.; CARROLL, Jolynn. Contaminant Leaching from Drill Cuttings Piles of the Northern and Central North Sea: A Review. **Centre for Coastal & Marine Sciences and Scottish Association for Marine Science, Dunstaffnage Marine Laboratory, Scotland, UK**, *[S. l.]*, p. 55, 1999.

BUCKLEY, J. P.; BOSENCE, D.; ELDERS, C. Tectonic setting and stratigraphic architecture of an Early Cretaceous lacustrine carbonate platform, Sugar Loaf High,

Santos Basin, Brazil. **Geological Society Special Publication**, [S. l.], v. 418, n. 1, p. 175–191, 2015. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP418.13.

BUNACIU, Andrei A.; UDRIȘTIOIU, Elena gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. ISSN: 15476510. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.

BUNTORO, Aris; PRASETYADI, Carolus; WIBOWO, Ricky Adi; SURANTO, . Shale Hydrocarbon Development Based on Drill Cuttings & TOC Analysis: Case Study of Brownshale Drill Cuttings of Well BS-03, Pematang Formation, Bengkalis Trough, Central Sumatra Basin. **Open Journal of Yangtze Oil and Gas**, [S. l.], v. 05, n. 03, p. 87–102, 2020. ISSN: 2473-1889. DOI: 10.4236/ojogas.2020.53008.

BURCHETTE, Trevor P. Carbonate rocks and petroleum reservoirs: A geological perspective from the industry. **Geological Society Special Publication**, [S. l.], v. 370, n. 1, p. 17–37, 2012. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP370.14.

CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Chapter fourteen elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. **Developments in marine geology**, [S. l.], v. 1, p. 567–644, 2007. ISSN: 1572-5480.

CERALDI, Teresa Sabato; GREEN, Darryl. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. **Geological Society Special Publication**, [S. l.], v. 438, n. 1, p. 77–98, 2017. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP438.10.

CHAFETZ, Henry; BARTH, Jennifer; COOK, Megan; GUO, Xuan; ZHOU, Jie. Origins of carbonate spherulites: Implications for Brazilian Aptian pre-salt reservoir. **Sedimentary Geology**, [S. l.], v. 365, p. 21–33, 2018. ISSN: 00370738. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2017.12.024.

CHANG, Hung Kiang; ASSINE, Mario Luis; CORRÊA, Fernando Santos; TINEN,

Julio Setsuo; VIDAL, Alexandre Campane; KOIKE, Luzia. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 29–46, 2008. ISSN: 0375-7536. DOI: 10.25249/0375-7536.2008382s2946.

CHENGJUN, Zhang; LI, Zhang; WANYI, Zhang; YUNHAN, Tao; YANG, Liu; XIANGLING, Wan; ZHEN, Zhang; KHOMID, Safarov. Lake-Level Oscillation Based on Sediment Strata and Geochemical Proxies Since 11,000 Year From Tengger Nuur, Inner Mongolia, China. **Frontiers in Earth Science**, [S. l.], v. 8, p. 314, 2020. ISSN: 2296-6463.

COFFEY, Brian P.; READ, J. Fred. stratigraphy in Tertiary thin-sectioned well cuttings. **AAPG Bulletin**, [S. l.], v. 86, n. 8, p. 1407–1415, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1306/61EEDCB0-173E-11D7-8645000102C1865D>. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/aapgbull/article-abstract/86/8/1407/40019/High-Resolution-Sequence-Stratigraphy-in-Tertiary>.

DE OLIVEIRA NARDI LEITE, Caroline; DE ASSIS SILVA, Carlos Manuel; DE ROS, Luiz Fernando. Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin Area, SE Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, [S. l.], v. 90, n. 6, p. 584–608, 2020. ISSN: 15271404. ISBN: 1527140490. DOI: 10.2110/JSR.2020.27.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l.] : EdiPUCRS, 2007. ISBN: 8574307025.

DIAS, Isis Armstrong; CURY, Leonardo Fadel; TITON, Bruno Guimarães; ATHAYDE, Gustavo Barbosa; FEDALTO, Guilherme; SANTOS, Larissa da Rocha; SOARES, Ana Paula; ATHAYDE, Camila de Vasconcelos Müller; RUMBESLPERGER, Anelize Manuela Bahniuk. The occurrence of authigenic clay minerals in Alkaline-Saline lakes, pantanal wetland (Nhecolândia region, Brazil). **Minerals**, [S. l.], v. 10, n. 8, p. 1–26, 2020. ISSN: 2075163X. DOI: 10.3390/min10080718.

FARIAS, Felipe; SZATMARI, Peter; BAHNIUK, Anelize; FRANÇA, Almério Barros. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 105, n. April, p. 251–272, 2019. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020.

FOURNIER, François; PELLERIN, Matthieu; VILLENEUVE, Quentin; TEILLET, Thomas; HONG, Fei; POLI, Emmanuelle; BORGOMANO, Jean; LÉONIDE, Philippe; HAIRABIAN, Alex. The equivalent pore aspect ratio as a tool for pore type prediction in carbonate reservoirs. **AAPG Bulletin**, [S. l.], v. 102, n. 7, p. 1343–1377, 2018. ISSN: 01491423. DOI: 10.1306/10181717058.

FRITZ, Michael; UNKEL, Ingmar; LENZ, Josefina; GAJEWSKI, Konrad; FRENZEL, Peter; PAQUETTE, Nathalie; LANTUIT, Hugues; KÖRTE, Lisa; WETTERICH, Sebastian. Regional environmental change versus local signal preservation in Holocene thermokarst lake sediments: A case study from Herschel Island, Yukon (Canada). **Journal of Paleolimnology**, [S. l.], v. 60, n. 1, p. 77–96, 2018. ISSN: 1573-0417.

GOLDBERG, Karin; KUCHLE, Juliano; SCHERER, Claiton; ALVARENGA, Renata; ENE, Patricia L.; ARMELENTI, Garibaldi; DE ROS, Luiz Fernando. Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 80, p. 412–431, 2017. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2016.11.022.

GOMES, J. P.; BUNEVICH, R. B.; TEDESCHI, L. R.; TUCKER, M. E.; WHITAKER, F. F. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 113, p. 104176, 2020. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2019.104176.

GUSSONE, Nikolaus; SCHMITT, Anne-Desiree; HEUSER, Alexander; WOMBACHER, Frank; DIETZEL, Martin; TIPPER, Edward; SCHILLER, Martin; BOHM, Florian. **Calcium stable isotope geochemistry**. [s.l.] : Springer, 2016. ISBN: 3540689486.

HAMMER, Øyvind; HARPER, David A. T.; RYAN, Paul D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 9, 2001.

HASIUK, Franciszek J.; KACZMAREK, Stephen E. Geochemical Evidence of Biotic Influence in Brazilian Pre-Salt Carbonates. **AAPG Annual Conference and Exhibition**, [S. l.], v. 51190, p. 2015, 2015.

HERLINGER, Ronaldo; ZAMBONATO, Eveline Ellen; DE ROS, Luiz Fernando. Influence of Diagenesis On the Quality of Lower Cretaceous Pre-salt Lacustrine Carbonate Reservoirs from Northern Campos Basin, Offshore Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, [S. l.], v. 87, n. 12, p. 1285–1313, 2017. ISSN: 1527-1404. DOI: 10.2110/jsr.2017.70.

HIRSCH, Paul D.; BROSIUS, J. Peter. NAVIGATING COMPLEX TRADE-OFFS IN CONSERVATION AND DEVELOPMENT: An Integrative Framework doc- Centre for Natural Resources and Environmental Studies in Vietnam, and doctoral stu- and fellow participants in the Advancing Conservation in a Social Context Ini. **Issues in Interdisciplinary Studies**, [S. l.], v. 122, n. 31, p. 99–122, 2013.

HUNT, Matthew Sullivan. **Scanning Electron Microscopy (SEM) Concepts**. 2019. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=eOyfoMRHfgE&t=10s>. Acesso em: 4 mar. 2021.

JAMALIAN, Maryam; ADABI, Mohammad H. Geochemistry, microfacies and diagenetic evidences for original aragonite mineralogy and open diagenetic system of Lower Cretaceous carbonates Fahliyan Formation (Kuh-e Siah area, Zagros Basin, South Iran). **Carbonates and Evaporites**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 77–98, 2015. ISSN: 0891-2556.

KAUFMAN, Alan J.; JACOBSEN, Stein B.; KNOLL, Andrew H. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 120, n. 3–4, p. 409–430, 1993.

ISSN: 0012-821X.

KIRKHAM, Anthony; TUCKER, Maurice E. Thrombolites, spherulites and fibrous crusts (Holkerian, Purbeckian, Aptian): Context, fabrics and origins. **Sedimentary Geology**, [S. l.], v. 374, p. 69–84, 2018. ISSN: 00370738. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2018.07.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.07.002>.

KOEHLER, Michael. **Introduction to X ray Diffraction**. 2019. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=n5qZMgOnsAs&t=234s>. Acesso em: 19 fev. 2021.

KRUMGALZ, B. S. **Temperature Dependence of Mineral Solubility in Water. Part 3. Alkaline and Alkaline Earth Sulfates**. [s.l: s.n.]. v. 47 ISSN: 00472689. ISBN: 9724821072. DOI: 10.1063/1.5031951. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5031951>.

KUMPAN, Tomáš; KALVODA, Jiří; BÁBEK, Ondřej; HOLÁ, Markéta; KANICKÝ, Viktor. Tracing paleoredox conditions across the Devonian–Carboniferous boundary event: a case study from carbonate-dominated settings of Belgium, the Czech Republic, and northern France. **Sedimentary geology**, [S. l.], v. 380, p. 143–157, 2019. ISSN: 0037-0738.

LEÃO, Lucas Pereira; DA COSTA, Raphael de Vicq Ferreira; LEITE, Mariângela Garcia Praça; JÚNIOR, Hermínio Arias Nalini. Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 444–455, 2019.

LI, H. C.; KU, T. L.  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  covariance as a paleohydrological indicator for closed-basin lakes. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 133, n. 1–2, p. 69–80, 1997. ISSN: 00310182. DOI: 10.1016/S0031-0182(96)00153-8.

LIECHOSCKI DE PAULA FARIA, Desiree; TADEU DOS REIS, Antonio; GOMES DE SOUZA, Olinto. Three-dimensional stratigraphic-sedimentological forward modeling of an Aptian carbonate reservoir deposited during the sag stage in the Santos basin, Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 88, p. 676–695, 2017. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2017.09.013.

LIMA, Bruno Eustáquio Moreira; TEDESCHI, Leonardo Ribeiro; PESTILHO, André Luiz Silva; SANTOS, Roberto Ventura; VAZQUEZ, Joselito Cabral; GUZZO, Jarbas Vicente Poley; DE ROS, Luiz Fernando. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 113, n. November 2019, p. 104143, 2020. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2019.104143.

LIU, Guoheng et al. A comparative discussion of the evidence for biogenic silica in Wufeng-Longmaxi siliceous shale reservoir in the Sichuan basin, China. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 109, n. June, p. 70–87, 2019. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2019.06.016.

MAKRI, Stamatina; WIENHUES, Giulia; BIGALKE, Moritz; GILLI, Adrian; REY, Fabian; TINNER, Willy; VOGEL, Hendrik; GROSJEAN, Martin. Variations of sedimentary Fe and Mn fractions under changing lake mixing regimes, oxygenation and land surface processes during Late-glacial and Holocene times. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 755, p. 143418, 2021. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143418.

MEINHOLD, Anne F. Framework for a comparative environmental assessment of drilling fluids used offshore. *In*: SPE/EPA EXPLORATION AND PRODUCTION ENVIRONMENTAL CONFERENCE 1999, **Anais** [...]. : OnePetro, 1999 DOI: <https://doi.org/10.2118/52746-MS>.

MERCEDES-MARTÍN, R.; ROGERSON, M. R.; BRASIER, A. T.; VONHOF, H. B.; PRIOR, T. J.; FELLOWS, S. M.; REIJMER, J. J. G.; BILLING, I.; PEDLEY, H. M. Growing spherulitic calcite grains in saline, hyperalkaline lakes: Experimental



evaluation of the effects of Mg-clays and organic acids. **Sedimentary Geology**, [S. l.], v. 335, p. 93–102, 2016. ISSN: 00370738. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2016.02.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.02.008>.

MERCEDES-MARTÍN, Ramon; AYORA, Carlos; TRITLLA, Jordi; SÁNCHEZ-ROMÁN, Mónica. The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages. **Earth-Science Reviews**, [S. l.], v. 198, n. December 2018, p. 102938, 2019. ISSN: 00128252. DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.102938.

METZGER, J. Garrecht; FIKE, David A.; SMITH, L. B. Applying carbon-isotope stratigraphy using well cuttings for high-resolution chemostratigraphic correlation of the subsurface. **AAPG Bulletin**, [S. l.], v. 98, n. 8, p. 1551–1576, 2014. ISSN: 01491423. DOI: 10.1306/04011412231.

MIZUNO, T. A.; MIZUSAKI, A. M. P.; LYKAWKA, R. Facies and paleoenvironments of the Coqueiros Formation (Lower Cretaceous, Campos Basin): A high frequency stratigraphic model to support pre-salt “coquinas” reservoir development in the Brazilian continental margin. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 88, n. July, p. 107–117, 2018. ISSN: 08959811. DOI: 10.1016/j.jsames.2018.07.007.

MOREIRA, Jobel Lourenço Pinheiro; VALDETARO, Claudio; GIL, João Alexandre; MACHADO, Marco Antônio Pinheiro. Superseqüência Pós-Rifte. **Boletim de Geociencias da Petrobras**, [S. l.], p. 531–549, 2007.

MUCCIO, Zeland; JACKSON, Glen P. Isotope ratio mass spectrometry. **Analyst**, [S. l.], v. 134, n. 2, p. 213–222, 2009.

MUNIZ, M. C.; BOSENCE, D. W. J. Pre-salt microbialites from the Campos Basin (offshore Brazil): Image log facies, facies model and cyclicity in lacustrine carbonates. **Geological Society Special Publication**, [S. l.], v. 418, n. 1, p. 221–242, 2015. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP418.10.

NAEHER, Sebastian; GILLI, Adrian; NORTH, Ryan P.; HAMANN, Yvonne;

SCHUBERT, Carsten J. Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 352, p. 125–133, 2013. ISSN: 0009-2541.

NAGARAJAN, Ramasamy; MADHAVARAJU, Jayagopal; ARMSTRONG-ALTRIN, John S.; NAGENDRA, Raghavendra. Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India. **Geosciences Journal**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 9–25, 2011. ISSN: 12264806. DOI: 10.1007/s12303-011-0005-0.

NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, [S. l.], 1999.

OLIVITO, J. P. R.; SOUZA, F. J. Depositional model of early Cretaceous lacustrine carbonate reservoirs of the Coqueiros formation - Northern Campos Basin, southeastern Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, [S. l.], v. 111, n. August 2019, p. 414–439, 2020. ISSN: 02648172. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2019.07.013.

PAES, A. T.; POLETO, Frederico Zanqueta. O problema de dados omissos (missing data). **Educação continuada em saúde: Einstein**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 5–7, 2013.

PIETZSCH, Raphael; OLIVEIRA, Daniel M.; TEDESCHI, Leonardo R.; QUEIROZ NETO, João V.; FIGUEIREDO, Milene F.; VAZQUEZ, Joselito C.; DE SOUZA, Rogério Schiffer. Palaeohydrology of the Lower Cretaceous pre-salt lacustrine system, from rift to post-rift phase, Santos Basin, Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S. l.], v. 507, p. 60–80, 2018. ISSN: 00310182. DOI: 10.1016/j.palaeo.2018.06.043.

PIETZSCH, Raphael; TEDESCHI, Leonardo R.; OLIVEIRA, Daniel M.; DOS ANJOS, Camila Wense Dias; VAZQUEZ, Joselito C.; FIGUEIREDO, Milene F. Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO<sub>2</sub> during the onset of the Oceanic Anoxic Event.

**Chemical Geology**, [S. l.], v. 535, 2020. ISSN: 00092541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119457.

RIZZI, M. et al. Factors controlling accumulation of organic carbon in a rift-lake, Oligocene Vietnam. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020. ISSN: 20452322. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1038/s41598-020-71829-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71829-7>.

RODRIGUES. **Chemostratigraphy**. [s.l.] : Springer Netherlands, 2005. ISBN: 978-1-4020-2632-4. DOI: 10.1007/1-4020-2763-X. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9781402026324>.

RODRIGUEZ, C. R.; JACKSON, C. A. L.; ROTEVATN, A.; BELL, R. E.; FRANCIS, M. Dual tectonic-climatic controls on salt giant deposition in the Santos Basin, offshore Brazil. **Geosphere**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 215–242, 2018. ISSN: 1553040X. DOI: 10.1130/GES01434.1.

SALLER, Arthur; RUSHTON, Shawn; BUAMBUA, Lino; INMAN, Kerry; MCNEIL, Ross; DICKSON, J. A. D. Ton. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. **AAPG Bulletin**, [S. l.], v. 100, n. 7, p. 1135–1164, 2016. ISSN: 01491423. DOI: 10.1306/02111615216.

SANEI, Hamed; ARDAKANI, Omid H.; AKAI, Takashi; AKIHISA, Kunio; JIANG, Chunqing; WOOD, James M. Core versus cuttings samples for geochemical and petrophysical analysis of unconventional reservoir rocks. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/s41598-020-64936-y. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-64936-y>.

**Schlumberger**. [s.d.]. Disponível em: [https://glossary.oilfield.slb.com/en/terms/c/calcium\\_chloride](https://glossary.oilfield.slb.com/en/terms/c/calcium_chloride). Acesso em: 23 abr. 2021.

TALBOT, M. R. A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. **Chemical Geology: Isotope**

**Geoscience Section**, [S. l.], v. 80, n. 4, p. 261–279, 1990. ISSN: 0168-9622.

TEBOUL, Pierre Alexandre; DURLET, Christophe; GIRARD, Jean Pierre; DUBOIS, Ludivine; SAN MIGUEL, Galo; VIRGONE, Aurélien; GAUCHER, Eric C.; CAMOIN, Gilbert. Diversity and origin of quartz cements in continental carbonates: Example from the Lower Cretaceous rift deposits of the South Atlantic margin. **Applied Geochemistry**, [S. l.], v. 100, p. 22–41, 2019. ISSN: 18729134. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.10.019.

TEDESCHI, Leonardo R.; JENKYNS, Hugh C.; ROBINSON, Stuart A.; SANJINÉS, Antonio E. S.; VIVIERS, Marta Claudia; QUINTAES, Cláudia M. S. P.; VAZQUEZ, Joselito C. New age constraints on Aptian evaporites and carbonates from the South Atlantic: Implications for Oceanic Anoxic Event 1a. **Geology**, [S. l.], v. 45, n. 6, p. 543–546, 2017. ISSN: 19432682. DOI: 10.1130/G38886.1.

TERRA, José Gerson Salamoni et al. Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas. **B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 9–29, 2010.

THOMPSON, Daniel L.; STILWELL, Jeffrey D.; HALL, Mike. Lacustrine carbonate reservoirs from Early Cretaceous rift lakes of Western Gondwana: Pre-Salt coquinas of Brazil and West Africa. **Gondwana Research**, [S. l.], v. 28, n. 1, p. 26–51, 2015. ISSN: 1342937X. DOI: 10.1016/j.gr.2014.12.005.

TOSCA, Nicholas J.; WRIGHT, V. Paul. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *In*: **Geological Society Special Publication**. [s.l.] : Geological Society of London, 2018. v. 435p. 33–46. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP435.1.

VAHIDI, Ramesh. Do Tradeoff Models have what it Takes to Make a Real Tradeoff? **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, [S. l.], v. 74, n. March 2013, p. 71–80, 2013. ISSN: 18770428. DOI: 10.1016/j.sbspro.2013.03.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.03.020>.

WHITTAKER, Alun Diana Morton-Thompson. **AAPG wiki**. 2016. Disponível em: [https://wiki.aapg.org/Mudlogging:\\_drill\\_cuttings\\_analysis](https://wiki.aapg.org/Mudlogging:_drill_cuttings_analysis). Acesso em: 1 jul. 2021.

WRIGHT, V. Paul. The mantle, CO<sub>2</sub> and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born. **Sedimentology**, [S. l.], p. 0–3, 2020. ISSN: 13653091. DOI: 10.1111/sed.12835.

WRIGHT, V. Paul; BARNETT, Andrew J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. **Geological Society Special Publication**, [S. l.], v. 418, n. 1, p. 209–219, 2015. ISSN: 03058719. DOI: 10.1144/SP418.3.

WRIGHT, V. Paul; BARNETT, Andrew J. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. **Facies**, [S. l.], v. 66, n. 1, p. 1–18, 2020. ISSN: 16124820. ISBN: 1034701905912. DOI: 10.1007/s10347-019-0591-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0591-2>.

WYNN, Thomas C.; READ, J. Fred. Sequence-stratigraphic analysis using well cuttings, Mississippian greenbrier group, West Virginia. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, [S. l.], v. 90, n. 12, p. 1869–1882, 2006. ISSN: 01491423. DOI: 10.1306/06140605099.

XUE, Jianhong; LEE, Cindy; WAKEHAM, Stuart G.; ARMSTRONG, Robert A. Using principal components analysis (PCA) with cluster analysis to study the organic geochemistry of sinking particles in the ocean. **Organic Geochemistry**, [S. l.], v. 42, n. 4, p. 356–367, 2011. ISSN: 01466380. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.01.012.

ZHURAVLEVA, Anastasia. **Paleoceanographic and climatic teleconnections between the subarctic and subtropical North Atlantic during the last interglacial (MIS 5e)**. 2018.