UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PALEOAMBIENTAL DO CRETÁCEO INFERIOR DA BACIA DE CAMAMU, BAHIA

Félix Thadeu Teixeira Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Ismar de Souza Carvalho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

RIO DE JANEIRO

ABRIL DE 1997

452

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PALEOAMBIENTAL DO CRETÁCEO INFERIOR DA BACIA DE CAMAMU, BAHIA

FÉLIX THADEU TEIXEIRA GONÇALVES

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ESTRATIGRAFIA E PALEONTOLOGIA

ORIENTADOR: PROF. DR. ISMAR DE SOUZA CARVALHO

APROVADA POR:

Prof. Dr. Ismar de Souza Carvalho (UFRJ)

Prof. Dr. Ignacio Machado Brito (UFRJ)

Prof. Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade

Prof. Dr. René Rodrigues

RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL

ABRIL DE 1997

FICHA CATALOGRÁFICA

GONÇALVES, FÉLIX THADEU TEIXEIRA

Caracterização geoquímica e paleoambiental do Cretáceo inferior da Bacia de Camamu, Bahia [Rio de Janeiro] 1997
VIII, 93 p. 29,7cm (Instituto de Geociências - UFRJ, Msc., Programa de Pós-Graduação em Geologia, 1997)
Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, realizada no Instituto de Geociências.
1. Geoquímica e sua aplicação na interpretação de ambientes deposicionais.
I- IG/UFRJ II- Título (série)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma apoiaram, incentivaram e colaboraram na realização deste trabalho. Nesta oportunidade, dedico um especial agradecimento:

- aos técnicos Jussara M. D. Cortes, Jorge T. da Silva, Iranita S. J. de Araújo, Ligia J. L. de Aquino e Maria Gorete Moreira, do CENPES/DIVEX/CEGEQ, pelo empenho na preparação das amostras e na realização das análises químicas empregadas neste estudo;

- à química Tikae Takaki, pelo apoio na execução das análises isotópicas, e aos geólogos Gilberto I. Henz e Carla V. Araújo, pela realização das análises organopetrográficas e fotomicrografias;

- aos colegas Ricardo M. P. da Silva, Francisco E. Saracchini, Ralph L. L. Peixoto e Ronaldo C. S. Gonçalves, pela confecção das figuras;

- ao Prof. Dr. Ismar de Souza Carvalho, pelo incentivo e orientação;

- à geóloga e colega do E&P Bahia, Jeanine Grillo, pela colaboração na coleta de amostras e no fornecimento de dados geológicos e paleontológicos;

- aos geólogos e colegas do CEGEQ, Henrique L. B. Penteado e Elisdiney S. T. da Frota, pelo companheirismo durante a realização do mestrado;

- ao geólogo da DIVEX/SEBIPE, Jarbas V. P. Guzzo, pelas proveitosas discussões sobre a dinâmica dos sistemas lacustres;

- ao geólogo e grande colega, Ricardo P. Bedregal, por todo o apoio;

- ao Dr. Marcio Rocha Mello, pelo incentivo para a realização do mestrado e pela leitura crítica da dissertação;

- à Dra. Maria Helena R. Hessel, pela minuciosa leitura crítica da dissertação e pelas sugestões propostas;

- ao Drs. René Rodrigues e Luiz Antonio F. Trindade, pelas valiosas discussões sobre o tema da dissertação, pelo incentivo à realização do trabalho e por sua participação na banca;

- ao Dr. Ignacio M. Brito, pela participação na banca de tese;

- à Petrobras, pelo suporte na área analítica e pela permissão para publicação dos dados;

- à UFRJ, pela minha formação de geólogo e pela oportunidade de realizar o mestrado;

- Aos meus pais Félix e Vilma, por me mostrarem o valor do estudo e do trabalho, e a minha irmã Vânia, pelo incentivo;

- A Mara, Ricardo, Mariana e Juliana, meus amados esposa e filhos, um agradecimento especial pela paciência e apoio durante todo o mestrado.

RESUMO DA TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA/UFRJ COMO REQUISITO PARCIAL NECESSÁRIO À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E PALEOAMBIENTAL DO CRETÁCEO INFERIOR DA BACIA DE CAMAMU

FÉLIX THADEU TEIXEIRA GONÇALVES

ABRIL DE 1997

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ESTRATIGRAFIA E PALEONTOLOGIA
ORIENTADOR: PROF. DR. ISMAR DE SOUZA CARVALHO

Com o objetivo de reconstituir a evolução paleoambiental da sequência *rift* da Bacia de Camamu, 94 amostras de um poço perfurado na plataforma continental foram submetidas à análises geoquímicas. Os dados de pirólise e petrografia orgânica sugerem que a matéria orgânica presente na sequência *rift* é essencialmente de origem fitoplanctônica e/ou bacteriana, bem como as variações nos índices de hidrogênio e oxigênio refletem a alternância entre condições anóxicas (redutoras) e óxicas durante a sedimentação. A integração dos dados de palinologia e de isótopos de oxigênio dos carbonatos indicam que o clima na região caracterizou-se por condições de aridez e evaporação crescentes (balanço hídrico negativo) durante a deposição dos andares Rio da Serra e Aratu, e por condições de umidade e influxo de água crescentes (balanço hídrico positivo) do Buracica ao Jiquiá. A reconstituição paleolimnológica indica que a seção de idade Rio da Serra depositou-se num lago profundo, de águas doces a salobras, estratificado, e com uma termoclina estável e relativamente rasa. A maior parte da coluna d'água era anóxica, o que favorecia a preservação da matéria orgânica e a atividade de bactérias metanogênicas, resultando na formação de rochas com altos índices de hidrogênio (IH), teores de COT moderados a altos, e matéria orgânica depletada em ^{13}C. Já os sedimentos de idade Aratu e Buracica depositaram-se num lago mais raso e amplo, de águas doces a salgadas, e termoclina mais profunda. Estas condições proporcionaram uma melhor reciclagem dos nutrientes e oxigenação da coluna d'água, resultando no aumento significativo da produtividade primária e na formação de rochas geradoras com altos teores de COT, índices de hidrogênio moderados a altos, e matéria orgânica enriquecida em ^{13}C.

ABSTRACT OF THE THESIS PRESENTED TO THE GRADUATE PROGRAMME OF GEOLOGY/UFRJ AS PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

GEOCHEMICAL AND PALEOENVIRONMENTAL CHARACTERIZATION OF THE LOWER CRETACEOUS FROM CAMAMU BASIN, BAHIA

FÉLIX THADEU TEIXEIRA GONÇALVES

APRIL 1997

CONCENTRATION AREA: STRATIGRAPHY AND PALEONTOLOGY
THESIS SUPERVISOR: PROF. DR. ISMAR DE SOUZA CARVALHO

The Camamu basin is located in the eastern Brazilian continental margin. In this study, 94 rock samples from a single offshore well were submitted to geochemical analyses in order to assess the depositional palaeoenvironments of the rift sequence from Camamu Basin. Pyrolysis and organic petrography data suggest that the organic matter from the rift section was mainly composed by phytoplankton and bacterial biomass. Observed variatons of the hydrogen and oxygen indices reflect changes from oxic to anoxic conditions of deposition. The integration of palinology and oxygen isotope data indicates climate conditions of increasing aridity and water evaporation (negative water balance) during the deposition of the sediments from Rio da Serra and Aratu stages (local stages), and increasing humidity and water inflow (positive water balance) during the Buracica to Jiquiá stages. The paleolimnological reconstruction suggests that the Rio da Serra sediments were deposited in a fault-bounded deep lake with fresh to brackish water. Organic preservation was greatly enhanced by the stable water column stratification and bottom anoxia. High organic carbon contents and hydrogen indices, together with the strong ^{13}C isotopic depletion reflect a medium to low primary productivity and a intense recycling of carbon through the degradation of organic matter by anaerobic bacteria. Aratu e Buracica sediments were deposited in a broad and shalower lake with fresh to saline water. The high organic carbon contents and the strong ^{12}C isotopic enrichment is interpreted as the result of the enhancement of primary productivity due to increased input and recycling of nutrients favoured by the lake morphology and a humid climate.

SUMÁRIO

Folha de Assinaturas i
Ficha Catalográfica ii
Agradecimentos iii
Resumo iv
Abstract v
Sumário vi
Relação de tabelas e figuras vii

Capítulo 1: Introdução 1

Capítulo 2: Materiais e Métodos 4
2.1. Coleta, descrição e preparação das amostras 4
2.2. Determinação dos teores de carbono orgânico e de carbonato 6
2.3. Pirólise *Rock-Eval* 7
2.4. Determinação do teor de enxofre 9
2.5. Petrografia orgânica 9
2.6. Análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio 10

Capítulo 3: Geologia da área estudada 12
3.1. Evolução tectono-sedimentar 12
3.2. Estratigrafia 16
3.3. Paleoambiente deposicional da sequência *rift*: trabalhos anteriores 19
3.4. Estratigrafia da seção *rift* no poço 1-BAS-64 22

Capítulo 4: Apresentação e discussão dos resultados 24
4.1. Teores de carbono orgânico, carbonato e enxofre totais 24
4.2. Pirólise *Rock-Eval* 32
4.3. Petrografia Orgânica 40
4.4. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio dos carbonatos 46
4.5. Isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica 52

Capítulo 5: Reconstituição paleolimnológica e sua implicação sobre a formação das rochas ricas em matéria orgânica 59
5.1 Aspectos geológicos, físicos e químicos dos sistemas lacustres 59
5.2. O ciclo do carbono em lagos: produção e preservação da matéria orgânica 67
5.3. Paleolimnologia do "*rift* Camamu" 71
5.4. Formação de rochas geradoras de petróleo da Bacia de Camamu 79

Capítulo 6: Conclusões 84

Referências Bibliográficas 87

RELAÇÃO DE TABELAS E FIGURAS

Tabela 1 - Dados geoquímicos das amostra analisadas do poço 1-BAS-64 26

Figura 1 - Localização da Bacia de Camamu e do poço estudado 2
Figura 2 - Fluxograma simplificado das etapas de análise das amostras 5
Figura 3 - Mapa geológico do litoral sul da Bahia 13
Figura 4 - Seção geológica esquemática da Bacia de Camamu 14
Figura 5 - Carta estratigráfica da Bacia de Camamu 15
Figura 6 - Esquema da evolução paleoclimática das bacias do Recôncavo, Tucano e Camamu com base em dados micropaleontológicos 21
Figura 7 - Coluna estratigráfica do poço 1-BAS-64 23
Figura 8 - Variação do teor de carbono orgânico total e do teor de carbonatos em função da profundidade no poço 1-BAS-64 25
Figura 9 - Comparação entre o teor de carbono orgânico total e a taxa de sedimentação calculada no poço 1-BAS-64 28
Figura 10 - Variação do teor de enxofre total e da razão entre carbono orgânico total e enxofre total em função da profundidade, no poço 1-BAS-64 30
Figura 11 - Gráfico do teor de carbono orgânico total *versus* o teor de enxofre total encontrados nas amostras do poço 1-BAS-64 31
Figura 12 - Variação, em função da profundidade, dos parâmetros S_1, S_2 e S_3 obtidos a partir das análises de pirólise *Rock-Eval* em amostra do poço 1-BAS-64 33
Figura 13 - Variação dos parâmetros índice de produção, razão entre a quantidade de hidrocarbonetos livres e o teor de carbono orgânico total, e temperatura máxima de pirólise no poço 1-BAS-64 34
Figura 14 - Gráfico do teor de carbono orgânico total *versus* potencial gerador para amostras do poço 1-BAS-64 36
Figura 15 - Gráfico do teor de carbono orgânico total *versus* quantidade de CO_2 liberado na pirólise, para amostras do poço 1-BAS-64 36
Figura 16 - Variação dos índices de hidrogênio e de oxigênio em função da profundidade no poço 1-BAS-64 38
Figura 17 - Diagrama do tipo *Van Krevelen* mostrando os valores de IH e IO das amostras do poço 1-BAS-64 39
Figura 18 - Variação da reflectância da vitrinita, índice de coloração de esporos, e da composição da matéria orgânica, obtidos a partir de análises petrográficas das amostras do poço 1-BAS-64 41
Figura 19 - Fotomicrografia em luz branca transmitida de matéria orgânica amorfa com aspecto disperso (a) e agragado (b) 43
Figura 20 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente de matéria orgânica amorfa sem fluorescência e com fluorescência variando de laranja clara a escura 44
Figura 21 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente de fitoclasto de cutícula com fluorescência laranja clara intensa 44

Figura 22 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente de colônia de algas *Botryococcus* com fluorescência amarela intensa 45
Figura 23 - Fotomicrografia em luz branca transmitida de fitoclasto de matéria orgânica lenhosa com forma alongada 45
Figura 24 - Variação das razões isotópicas de carbono e oxigênio da fração carbonática de amostras selecionadas do poço 1-BAS-64 48
Figura 25 - Gráficos da razão isotópica do oxigênio *versus* razão isotópica do carbono da fração carbonática de cada andar analisado, com os respectivos coeficientes de correlação obtidos na regressão linear 51
Figura 26 - Variação das razões isotópicas do carbono da matéria orgânica e da fração carbonática nas amostras do poço 1-BAS-64 53
Figura 27 - Gráfico do diferencial entre as razões isotópicas do carbonato e da matéria orgânica *versus* índice de hidrogênio 58
Figura 28 - Estratificação térmica da coluna d'água em lagos 61
Figura 29 - Diagrama esquemático mostrando o padrão de circulação e de estratificação da coluna d'água ao longo do ano, num lago de região de clima temperado 62
Figura 30 - Variação da solubilidade do oxigênio em função da salinidade e temperatura 64
Figura 31 - Concentração de oxigênio dissolvido ao longo da coluna d'água em lagos com alta e baixa produtividade primária 65
Figura 32 - Concentração de oxigênio dissolvido ao longo da coluna d'água num lago meromítico 66
Figura 33 - Representação esquemática do ciclo do carbono em lagos 68
Figura 34 - Esquema mostrando os processos de degradação da matéria orgânica em condições óxicas e anóxicas 70
Figura 35 - Evolução do balanço hídrico do paleolago de Camamu, inferido a partir da razão isotópica do oxigênio dos carbonatos, e do clima no Eocretáceo 72
Figura 36 - Variação da razão COT/S e do teor de carbonatos no poço 1-BAS-64 74
Figura 37 - Grau de oxigenação da coluna d'água do paleolago da Bacia de Camamu, inferido a partir da variação dos índices de hidrogênio no poço 1-BAS-64 76
Figura 38 - Padrão de estratificação e circulação da coluna d'água do paleolago de Camamu, inferido a partir da variação dos índices de hidrogênio no poço 1-BAS-64 e no modelo de evolução do *rift* 77
Figura 39 - Evolução do nível trófico (produtividade primária) do paleolago da Bacia de Camamu, inferido a partir da variação do índice de hidrogênio e da razão isotópica do carbono da matéria orgânica no poço 1-BAS-64 78
Figura 40 - Representação esquemática da relação entre os fatores que, direta ou indiretamente, controlam a formação de rochas geradoras de petróleo em sistemas lacustres 80
Figura 41 - Correlação dos teores médios de carbono orgânico de sedimentos recentes com o padrão de circulação e estratificação da coluna d'água em lagos africanos 81
Figura 42 - Modelos esquemáticos representando as condições limnológicas vigentes quando da formação das rochas geradoras de idade Rio da Serra e Aratu/Buracica 83

Capítulo 1

Introdução

Mesmo compreendendo apenas uma pequena parte do registro sedimentar preservado, sequências de origem lacustre têm se mostrado de grande importância tanto do ponto de vista científico, auxiliando no desenvolvimento de estudos em diversas áreas do conhecimento geológico, quanto do ponto de vista econômico, uma vez que sedimentos lacustres podem ser portadores de jazidas de minerais evaporíticos, urânio, ferro, folhelhos oleígenos e petróleo (Allen & Collinson, 1986). A origem de uma parcela significativa das reservas de petróleo em várias regiões do mundo (Indonésia, China, Brasil, Sumatra, Oeste da África e Austrália; Katz, 1990 e Mello & Maxwell, 1990) tem sido associada a rochas de origem lacustre. No Brasil, o estudo de sequências lacustres possui particular importância, visto que são responsáveis por cerca de 85% das reservas de petróleo descobertas até o momento (Mello & Maxwell, 1990).

A Bacia de Camamu está situada na costa do Estado da Bahia, aproximadamente entre os paralelos 13 e 14°S (Figura 1). Sua origem está relacionada ao processo de estiramento crustal que culminou com a formação do Oceano Atlântico e sua evolução tectono-sedimentar carateriza-se pela superposição de três grandes sequências: a depressão afro-brasileira, preenchida pelos sedimentos continentais de idade permiana a jurássica do Grupo Brotas; a seção *rift*, constituída pelos sedimentos eocretáceos do Grupo Almada; e a seção marinha, representada pelos grupos Camamu e Espírito Santo, de idade eocretácea a terciária. O desenvolvimento da seção *rift* na Bacia de Camamu resultou na implantação de um sistema lacustre caracterizado pela sedimentação dos arenitos, folhelhos e, secundariamente, calcáreos das formações Morro do Barro e Rio de Contas (Grupo Almada). Os folhelhos presentes nestas formações mostram em geral um elevado conteúdo de matéria orgânica rica em hidrogênio, sendo responsáveis pela geração do petróleo descoberto até o momento na bacia (Mello *et al.*, 1995).

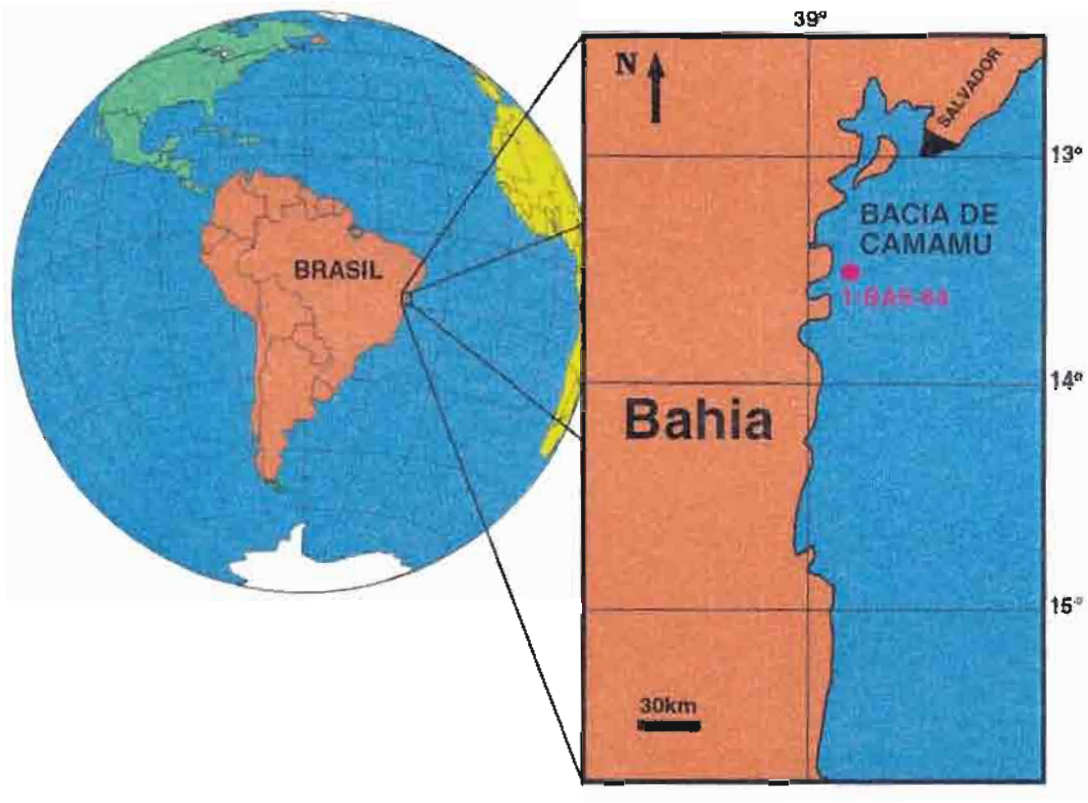


Figura 1 - Localização da Bacia de Camamu e do poço estudado (1-BAS-64).

A implantação de uma bacia lacustre depende basicamente da formação de uma depressão topográfica e de condições hidrográficas e climáticas favoráveis. As evoluções paleogeográfica, fisiográfica, hidrográfica e climática da bacia condicionam o padrão de preenchimento sedimentar do lago e suas características físico-químicas, as quais, por sua vez, controlam a natureza da biota, o nível de produtividade primária e o grau de preservação da matéria orgânica.

Na Bacia de Camamu, a seção *rift* é representada em alguns locais por folhelhos com centenas de metros de espessura. Neste caso, onde a aplicação da sedimentologia tradicional é limitada, a utilização de análises geoquímicas tem se mostrado como um poderoso instrumento na reconstrução da evolução paleoambiental. Em especial, o emprego de análises elementares e de dados isotópicos em sequências lacustres tem sido de grande utilidade na reconstituição das condições ambientais, hidrológicas e tróficas de lagos antigos (Talbot & Kelts, 1990 e Hollander *et al.*, 1993), fornecendo subsídios para a compreensão da influência destas condições sobre a química do corpo aquoso (salinidade, pH, EH), o balanço entre produção e preservação da matéria orgânica e a formação de rochas geradoras de petróleo.

O presente estudo concentrou-se na investigação do poço 1-BAS-64-BA, perfurado pela PECTEN em 1981 (Figura 1) e do qual foram selecionadas amostras previamente analisadas para a tese de doutorado de Mello (1988). A presente dissertação tem como objetivos principais caracterizar o comportamento de diversos parâmetros geoquímicos ao longo da seção *rift* da Bacia de Camamu, reconstituir (com base em dados geoquímicos) as condições paleoambientais sob as quais ocorreu a deposição desta seção, correlacionando-as com com a evolução tectono-sedimentar, paleogeográfica e paleoclimática eocretácea da bacia, e identificar o conjunto de condições que favoreceram a deposição de espessas camada de rochas ricas em matéria orgânica. A sequência *rift* da Bacia de Camamu foi selecionada como alvo deste estudo por se tratar de uma típica seção lacustre, com espessas camadas de folhelhos ricos em matéria orgânica e dispor de amostragem contínua de poço.

No próximo capítulo (2) são apresentadas a descrição das amostras analisadas e os métodos de análise empregados. Também são discutidos de modo sumarizado os princípios de interpretação dos resultados analíticos. No capítulo 3 é apresentada a geologia da área estudada e a estratigrafia da coluna sedimentar analisada. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados das análises efetuadas e de que modo os diversos parâmetros variam ao longo da coluna sedimentar investigada. No capítulo 5 são resumidos alguns dos conceitos básicos da limnologia com ênfase nos fatores que influenciam a produção, acumulação e preservação da matéria orgânica. Neste contexto, os diversos resultados e interpretações são integrados de modo a reconstituir as condições paleolimnológicas que controlaram a deposição dos sedimentos ricos em matéria orgânica da seção *rift*. No capítulo 6 estão reunidas as principais conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Materiais e métodos

Para a realização do presente estudo foi selecionado o intervalo correspondente à seção *rift* da Bacia de Camamu no poço 1-BAS-64-BA, perfurado na plataforma continental do estado da Bahia, a cerca de 90km ao sul da cidade de Salvador e sobre uma lâmina d'água de 24m (Figura 1). Um total de 94 amostras de calha, no intervalo de 665,0 a 2177.5m de profundidade, foram submetidas a análises para a determinação dos teores de carbono orgânico total, de enxofre total e de carbonatos, e análises de pirólise *Rock-Eval*, petrografia orgânica e de isótopos estáveis de oxigênio dos carbonatos e de isótopos estáveis de carbono dos carbonatos e da matéria orgânica. Todas as análises foram efetuadas por técnicos da PETROBRAS nos laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), de acordo com o fluxograma mostrado na figura 2.

2.1 - Coleta, descrição e preparação das amostras

Amostras de calha são fragmentos milimétricos de rocha cortada pela rotação da broca no fundo poço, trazidos à superfície pela circulação do fluido de perfuração e recolhidos em peneiras ligadas a esse sistema de circulação. No poço selecionado foram utilizadas amostras de calha compostas, representando intervalos de 5 ou 2,5m. As amostras foram coletadas de 10 em 10m, com detalhamento de 5 em 5m em parte da seção (Anexo). As profundidades das amostras têm como origem a superfície da plataforma de perfuração e, portanto, caso se deseje obter a profundidade em relação ao nível do mar é necessário subtrair a altura da plataforma perfuração (7m) do poço 1-BAS-64. As amostras passaram por uma descrição sob lupa binocular (aumento de 10x) sendo constatada a presença predominante de folhelhos cinza-escuro a cinza-esverdeado, com intercalações secundárias de arenitos finos de

coloração branca e/ou cinza, e um nível com cerca de 90m de espessura (aproximadamente entre 1073 e 1160m de profundidade) com predomínio de calcilutitos e margas de coloração creme e cinza-claro (Anexo).

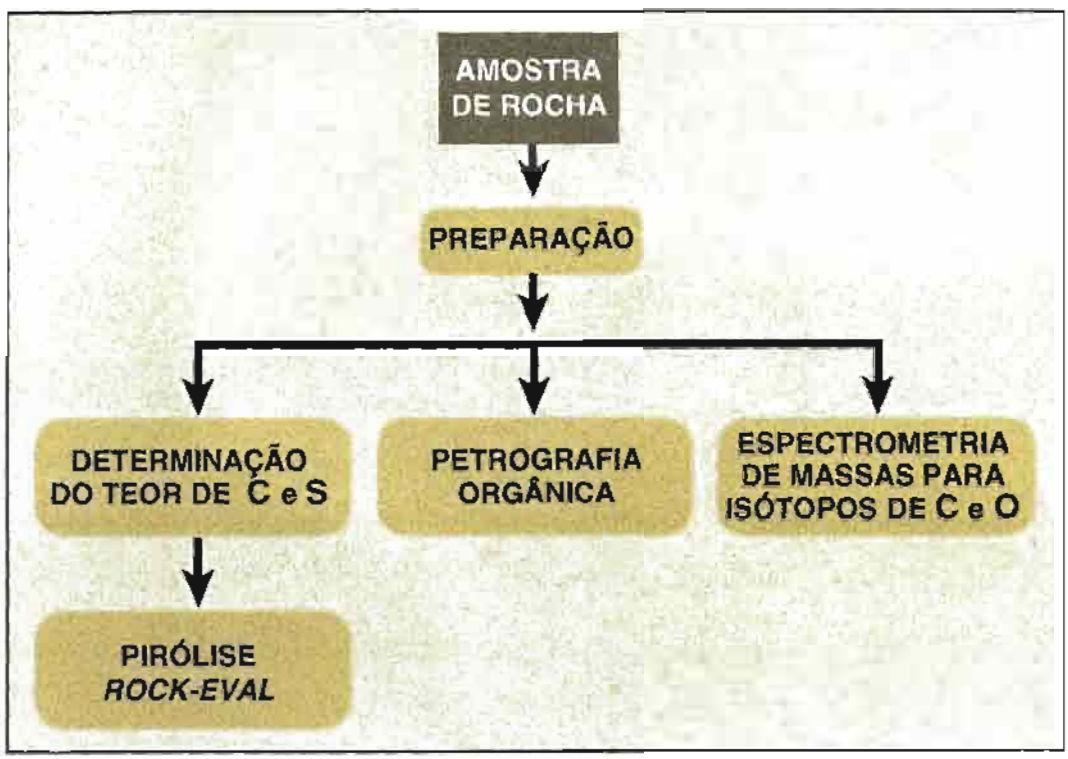


Figura 2 - Fluxograma simplificado das etapas de análise das amostras de rocha nos laboratórios do CENPES.

As amostras foram peneiradas, tendo sido desprezado o material retido na peneira de 7 *mesh* (2.83mm) e coletados apenas os fragmentos retidos entre as peneiras de 9 *mesh* (2.0mm) e 48 *mesh* (0.297mm). Depois de lavadas em água corrente e secas em estufa a 40°C, as amostras passaram por um processo de triagem, que consiste na eliminação de impurezas (pedaços de broca, material do fluido de perfuração) e de fragmentos de rochas normalmente pobres em matéria orgânica (ex: arenitos, siltitos, calcarenitos e rochas ígneas e metamórficas). Finalmente, as amostras foram submetidas à lavagem com solvente orgânico (diclorometano) em banho de ultrasom, para retirada de óleo porventura presente no fluido de perfuração, e separadas em frações adequadas à execução de cada uma das análises subsequentes (Eckardt & Mello, 1994).

Todas as 94 amostras foram submetidas a análises para a determinação dos teores de carbono orgânico e de carbonatos, e análises de pirólise *Rock-Eval*. De acordo com a complexidade e duração das demais análises, com o nível de detalhe requerido e procurando amostrar variações significativas no conteúdo e tipo de matéria orgânica (conforme indicados pelos dados de carbono orgânico e pirólise), 24 amostras foram analisadas para determinação do teor enxofre, 52 amostras para isótopos estáveis de carbono e oxigênio, e 26 amostras para petrografia orgânica.

2.2 - Determinação dos teores de carbono orgânico e de carbonato

Após a preparação preliminar, as amostras foram pulverizadas em gral de ágata, peneiradas a 80 *mesh* (0.177mm) e acondicionadas em frascos de vidro etiquetados e tampados. Colocou-se cerca de 250mg da amostra pulverizada em um cadinho de porcelana filtrante e pesou-se o conjunto cadinho/amostra para obtenção do peso original, utilizado com base de cálculo em etapas posteriores. As amostras foram atacadas com ácido clorídrico (HCl) a 50% por 24h a frio e por 1h a quente para retirar os carbonatos, e lavadas em seguida durante 4h para eliminar cloretos. A retirada do carbonato presente nas rochas é fundamental para a dosagem correta do carbono de origem orgânica, uma vez que o carbono também está presente no ânion (CO_3^{-2}). Após secagem em estufa à 80°C, os cadinhos com a amostra acidificada foram novamente pesados para determinar o percentual, em peso, de carbonatos na amostra, pela diferença com o peso original (Eckardt & Mello, 1994).

Cada amostra acidificada foi introduzida no forno de indução do determinador de carbono WR-12 da LECO, onde foi queimada à 1000°C na presença de oxigênio. O dióxido de carbono (CO_2) gerado passa por uma série de filtros e fica retido em uma peneira molecular. Após captar todo CO_2, a peneira molecular é aquecida a 300°C, liberando o gás para detecção em uma célula de condutividade térmica. Esta célula consiste de um par de termistores: o de referência (mantido com oxigênio à pressão, fluxo e temperatura constantes) e o de medida, por onde passa o CO_2. A diferença na condutividade térmica entre os dois gases (O_2 e CO_2) é proporcional ao conteúdo de carbono. Finalmente, o teor de carbono foi determinado a partir do sinal emitido pela célula, sendo baseado na comparação com um padrão de referência.

A determinação do teor de carbono orgânico (COT) permite avaliar a quantidade

de matéria orgânica acumulada nos sedimentos, que é o produto final do balanço de massas entre três fatores: a biomassa disponível para acumulação (proveniente de organismos da própria da bacia sedimentar ou trazidos de fora), o grau de alteração da matéria orgânica durante a deposição, e a taxa de sedimentação (Tissot & Welte, 1984). Portanto, o teor de carbono orgânico de uma rocha sedimentar pode auxiliar na interpretação de algumas características de seu ambiente deposicional, tais como as condições de incidência de luz solar, temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes, oxigenação, Eh e energia do corpo d'água, uma vez que estes fatores afetam diretamente a produção e a preservação da matéria orgânica.

2.3 - Pirólise *Rock-Eval*

A pirólise consiste basicamente na simulação em laboratório, do processo natural de catagênese da matéria orgânica e de geração do petróleo. Neste processo, a amostra de rocha é aquecida em atmosfera inerte (para que não ocorra combustão), sendo submetida a temperaturas mais elevadas do que as que ocorrem em uma bacia sedimentar, a fim de compensar o tempo disponível para o processo natural. Deste modo, as taxas de aquecimento usadas em laboratório (°C/min) são várias ordens de grandeza maiores do que as que controlam o processo de geração na natureza (°C/M.a). No CENPES é utilizado o equipamento de pirólise ROCK-EVAL II desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo, que consiste em um forno onde amostra é submetida a um programa de aquecimento de 25°C/min até alcançar uma temperatura de 550°C, em atmosfera de hélio, sendo a duração total da análise de cerca de 25 minutos (Espitalié *et al.*, 1985).

As amostras foram pulverizadas em gral de ágata, peneiradas a 80 *mesh* e acondicionadas em frascos de vidro etiquetados e tampados. A alíquota coletada da amostra pulverizada pode variar entre 10 e 100mg, em função do teor de carbono orgânico: quanto maior o teor de carbono, menor a quantidade de amostra para pirólise (Eckardt & Mello, 1994). As amostras foram pesadas em cadinhos de aço, sendo então colocados no amostrador automático do ROCK-EVAL II. Com o aumento de temperatura, são liberados, sucessivamente, o petróleo livre porventura existente na amostra e os hidrocarbonetos e o gás carbônico gerados pelo craqueamento térmico do querogênio (matéria orgânica insolúvel presente nas rochas sedimentares). No topo do forno de pirólise, um divisor de fluxo regulado à temperatura de 550°C separa os gases em duas frações iguais. Uma é encaminhada a um

detector de ionização-de-chama, que mede os hidrocarbonetos livres e aqueles gerados pelo craqueamento do querogênio. A outra fração dirige-se a um *trap* de CO_2 que, após a programação de temperatura, é reaquecido para liberação do CO_2, que será medido por um detector de condutividade térmica (Espitalié *et al.*, 1985).

Os gases detectados durante a análise são registrados por uma unidade analógico-digital sob a forma de um pirograma, no qual podem ser observados três picos denominados de S_1, S_2 e S_3. O pico S_1 equivale a quantidade (em mgHC/gRocha) de hidrocarbonetos livres, que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos. Estes hidrocarbonetos podem corresponder ao betume original (presente no sedimento desde a diagênese), ao petróleo gerado pelo efeito da subsidência da bacia, ao petróleo migrado de outras rochas, ou mesmo a algum tipo de contaminação (ex: óleo diesel do fluido de perfuração). O pico S_2 corresponde à quantidade (em mg HC/gRocha) de hidrocarbonetos liberados pelo craqueamento térmico do querogênio, sendo denominado de potencial gerador e correspondendo à quantidade de petróleo que a rocha analisada teria condição de produzir caso fosse submetida às condições térmicas adequadas. A temperatura de pirólise (em °C) em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos pelo craqueamento do querogênio é denominada de Tmax e reflete o grau de evolução térmica da rocha analisada. Finalmente, o pico S_3 representa a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) liberado pelo craqueamento térmico do querogênio (em mg CO_2/g) (Espitalié *et al.*, 1985).

Uma vez que os picos S_2 e S_3 refletem, respectivamente, a quantidade de hidrogênio e oxigênio presentes na matéria orgânica, Espitalié *et al.* (1985) propuseram os chamados índices de hidrogênio (IH, obtido a partir da razão S_2/COT e expresso em mgHC/gCOT) e de oxigênio (IO, calculado pela razão S_3/COT e expresso em mgCO_2/gCOT), os quais podem ser correlacionados às razões atômicas H/C e O/C, respectivamente, obtidas por análise elementar. Os parâmetros IH e IO refletem a interação entre a natureza da matéria orgânica e seu grau de preservação. De um modo geral, a matéria orgânica de origem terrestre é pobre em hidrogênio, enquanto a matéria orgânica de origem algálica é bem mais rica. A caracterização da matéria orgânica por IH e IO é usualmente realizada com o auxílio do diagrama do tipo van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1985). Quando submetidas a condições oxidantes durante ou logo após a deposição, mesmo uma biomassa rica em hidrogênio é alterada, resultando na formação de matéria orgânica enriquecida em oxigênio e empobrecida em hidrogênio. Assim sendo, os dados de IH e IO permitem inferir a origem dos organismos depositados na bacia, bem como algumas características do ambiente deposicional, como o

nível de oxigenação e o Eh.

2.4 - Determinação do teor de enxofre

Foi empregado o método para determinação de enxofre em materiais inorgânicos segundo norma ASTM D-5016. Neste método, a amostra é introduzida num forno a alta temperatura e em atmosfera de oxigênio. O enxofre presente é então oxidado (por combustão) para SO_2, o qual é convertido em SO_3 após passar por um catalisador de sílica platinizada. O SO_3 é absorvido no detetor de infra-vermelho em comprimento de onda específico dentro do espectro de infra-vermelho. A quantidade de energia detectada é proporcional à concentração de enxofre na amostra.

Para a execução das análises selecionadas, uma quantidade de cerca de 200mg de cada amostra foi colocada em cadinho de cerâmica. A combustão foi realizada em equipamento LECO CS244, com forno de indução e microprocessador para cálculo do teor de enxofre. O procedimento também incluiu a calibração do equipamento com padrão específico (DIQUIM/SEQUIM. 1995).

A presença do enxofre nas rochas sedimentares é influenciada por processos biológicos e químicos durante sua deposição e diagênese, controlados essencialmente pela disponibilidade de enxofre, de ferro reativo e de matéria orgânica no ambiente deposicional. Com base na relação entre C e S podem ser obtidas informações quanto ao grau de oxigenação e salinidade do ambiente deposicional.

2.5 - Petrografia Orgânica

Consiste na análise visual ao microscópio, sob luz transmitida, refletida e ultravioleta, do querogênio isolado da matriz mineral de rochas sedimentares. A petrografia dos constituintes orgânicos das rochas baseia-se nas técnicas palinológicas (para a separação da matéria orgânica da matriz mineral) e na petrografia de carvões (para a classificação da matéria orgânica). Inclui uma etapa inicial de separação do querogênio e confecção de lâmina delgada ou *plug*, e uma etapa posterior, que consiste no estudo ao microscópio (Trigüis & Henz, 1987).

Na etapa inicial, as amostras são acidificadas com ácido clorídrico, para retirada

dos carbonatos, e com ácido fluorídrico, para eliminacão dos silicatos. Logo após, são neutralizadas e peneiradas a 12 *mesh* (1.68mm) e novamente centrifugadas para retirada de líquido. À parte sólida da amostra é adicionado cloreto de zinco, seguindo-se nova fase de agitação e centrifugação. Para a montagem da lâmina delgada, uma alíquota da porção sobrenadante obtida pela centrifugacão foi colocada com um pouco de água e uma gota de goma de acácia sobre uma lamínula de vidro em chapa aquecida em torno de 37°C. O restante do querogênio foi peneirado (20μ) para eliminacão da matéria mineral fina e colocado do mesmo modo que o material sobrenadante, em posicão adjacente e com outra lamínula (Eckardt & Mello, 1994). No presente trabalho, as amostras selecionadas não foram estudadas sob luz refletida e portanto, não houve a necessidade de confecção de *plugs*.

A análise da matéria orgânica foi realizada por meio de microscopia ótica de luz transmitida e ultravioleta (para análise da fluorescência). Utilizou-se microscópio *Standard* da Carl-Zeiss, com fonte do tipo HBO-100, XBO-75W, e lâmpada de mercúrio de 100 watts (para análise em luz ultravioleta). Foram identificados três grupos principais de macerais (correspondentes ao minerais na petrografia): liptinita, vitrinita e inertinita, além da matéria orgânica amorfa. As liptinitas incluem os pólens, esporos, algas e cutículas vegetais. A vitrinita e a inertinita agrupam os macerais de origem terrestre (colinita, telenita, fusinita e semifusinita). A matéria orgânica amorfa, por sua vez, é normalmente relacionada a processos de degradação de algas ou substâncias húmicas por bactérias.

O estudo sob luz transmitida permitiu definir, por estimativa visual, a proporção dos diferentes grupos de macerais, bem como determinar o índice de coloração dos pólens e esporos (ICE), parâmetro indicador do grau de diagênese orgânica dos sedimentos (Trigüis & Henz, 1987). O estudo petrográfico foi complementado pela observação das lâminas à luz ultravioleta. A cor e a intensidade de fluorescência dos macerais auxiliou na sua identificação, na caracterização da qualidade da matéria orgânica para geração de petróleo, e na determinação do seu grau de evolução térmica.

2.6 - Análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio

As razões isotópicas $^{13}C/^{12}C$ da matéria orgânica e de carbonatos, e $^{18}O/^{16}O$ de carbonatoe foram determinadas através de espectrometria de massas. Esta análise, entretanto, não pode ser realizada diretamente em materiais complexos como o são a matéria orgânica e os

carbonatos, e sim, em um composto gasoso simples. Neste sentido, o dióxido de carbono (CO_2) é o composto mais adequado para este fim, por poder ser facilmente obtido tanto a partir da matéria orgânica (por combustão), quanto a partir do carbonato (por ataque com ácido), mantendo as razões isotópicas $^{13}C/^{12}C$ e $^{18}O/^{16}O$ do material original.

Após a pulverização em gral de ágata, as amostras foram peneiradas a 80 *mesh* e acondicionadas em frascos de vidro etiquetados e tampados. Para a obtenção do CO_2, visando a análise isotópica da matéria orgânica, aproximadamente 0,5mg de cada amostra pulverizada foi colocada em um cadinho de estanho e este, em uma "barquinha" de quartzo, a qual é introduzida na linha de combustão a uma temperatura de 900°C na presença de oxigênio. O CO_2 gerado foi então purificado, trapeado com nitrogênio líquido e transferido para um tubo coletor. Já para a obtenção do CO_2 para análises isotópicas de carbonatos, cerca de 10 a 50mg de amostra de rocha pulverizada foi colocada em um tubo especial de preparação, onde é atacada com ácido fosfórico durante 8h, a temperatura constante. O tubo de amostra foi colocado em uma linha de vácuo para retirada do CO_2, sendo este purificado, trapeado com nitrogênio líquido e transferido para um novo tubo coletor.

O dióxido de carbono obtido pelos processos descritos acima foi analisado em um espectrômetro de massas Finnigan Mat, modelo 252, o qual separa os isótopos e determina a razão entre eles (Eckardt & Mello, 1994). As razões isotópicas foram expressas em partes por mil (‰) e relacionadas a um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (belemnite da Formação Peedee, Neocretáceo da Carolina do Sul, EUA), segundo a notação delta: $\delta = (Ra-Rp)/Rp \times 10^3$, onde Ra e Rp referem-se às relações isotópicas da amostra e do padrão, respectivamente.

A proporção entre os isótopos de carbono ^{13}C e ^{12}C na matéria orgânica presente nas rochas sedimentares é resultante da interação de uma série de fatores, como a composição isotópica original do CO_2 empregado na fotossíntese, os tipos de organismos que compõem a biomassa depositada, a atuação de processos de alteração da matéria orgânica, e fenômenos diagenéticos posteriores. Do mesmo modo, a razão isotópica $^{13}C/^{12}C$ dos carbonatos refletem a composição isotópica do CO_2 dissolvido na água, a atividade biológica e os processos diagenéticos. Por outro lado, a proporção entre os isótopos de oxigênio ^{18}O e ^{16}O dos carbonatos depende da composição isotópica original da água a partir da qual precipitaram-se estes minerais, a qual é influenciada principalmente pela temperatura e pela taxa de evaporação do meio.

Capítulo 3

Geologia da área estudada

A Bacia de Camamu está situada na faixa costeira do Estado da Bahia, entre os paralelos 13° e 14°S, constituindo-se no prolongamento sul do sistema *rift* Recôncavo-Tucano. É limitada ao norte pela falha da Barra, que a separa da Bacia do Recôncavo, e ao sul pelo alto de Taipus, que a separa da Bacia de Almada (Figura 3). O limite oeste da bacia corresponde ao contato sedimentos/embasamento e o limite leste é ainda desconhecido. Tendo em vista que os depósitos da fase pré-*rift* (Grupo Brotas) podem ser correlacionados às camadas equivalentes na África, infere-se uma continuidade até o limite entre crosta continental e oceânica. Quanto à seção *rift*, admitindo-se um padrão geométrico similar ao da Bacia do Recôncavo, pode-se inferir uma extensão da Bacia de Camamu até cerca de 80km à leste do litoral (Netto & Ragagnin, 1990). Considerando estes limites, a Bacia de Camamu apresenta uma área de cerca de 10.000km^2, dos quais 2.000km^2 são emersos.

3.1 - Evolução tectono-sedimentar

A origem da Bacia de Camamu, assim como a das demais bacias meso-cenozóicas da margem continental brasileira, está relacionada ao processo de estiramento crustal que culminou com a ruptura do continente Gondwana e a formação do Oceano Atlântico. De acordo com o modelo evolutivo geral da margem continental brasileira (Ponte & Asmus, 1976), a evolução tectono-sedimentar da bacia pode ser descrita como a sucessão dos seguintes estágios: (1) pré-*rift*, que agrupa os sedimentos flúvio-lacustres de idade jurássica/eocretácea do Grupo Brotas; (2) *rift*, representado pelas camadas de origem lacustre, eocretáceas, do Grupo Almada; e (3) *drift*, que compreende os sedimentos transicionais

aptianos da Formação Taipus-Mirim, e os estratos marinhos, cretáceos-terciários, da Formação Algodões e do Grupo Espírito Santo (Figuras 4 e 5).

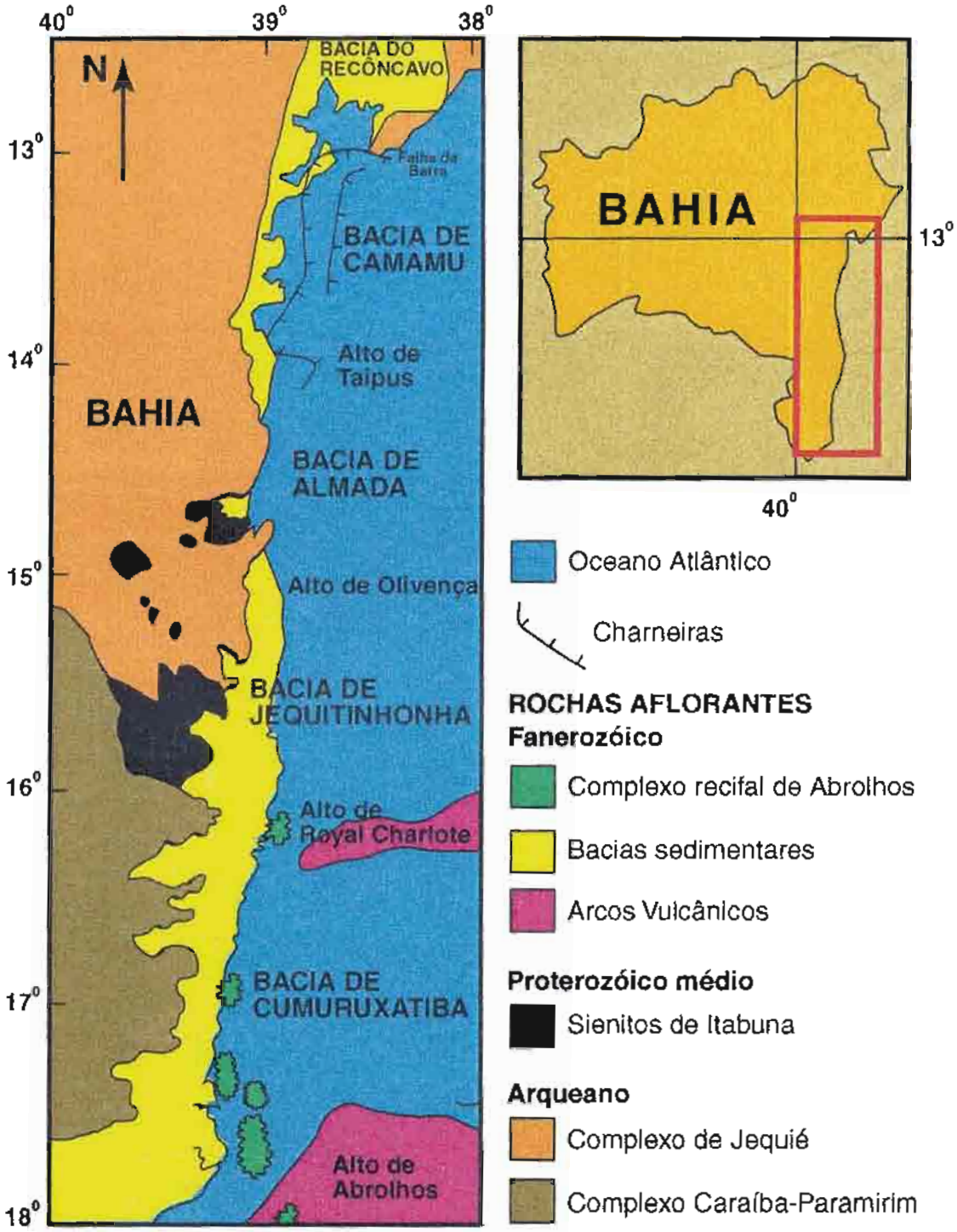


Figura 3 - Mapa geológico do litoral sul da Bahia.

Admite-se que os esforços formadores da bacia, durante o estágio *rift*, atuaram em duas etapas: uma extensiva (idade Rio da Serra) e uma transtensiva sinistral (idade Jiquiá/Alagoas; Netto & Ragagnin, 1990). A principal estruturação da bacia (extensiva) é orientada em direção nordeste, destacando-se duas linhas de charneira, com baixos à leste (Figura 3), as quais definem três domínios estruturais: um domínio com embasamento raso, situado entre a borda da bacia e a primeira charneira; um domínio com embasamento entre 3 e 4km de profundidade, situado entre as duas charneiras e dominado pela Formação Morro do Barro; e um domínio com embasamento mais profundo do que 6km, situado à oeste da segunda charneira, e onde é esperado o desenvolvimento expressivo da Formação Rio de Contas e da seção marinha (Netto & Ragagnin, 1990).

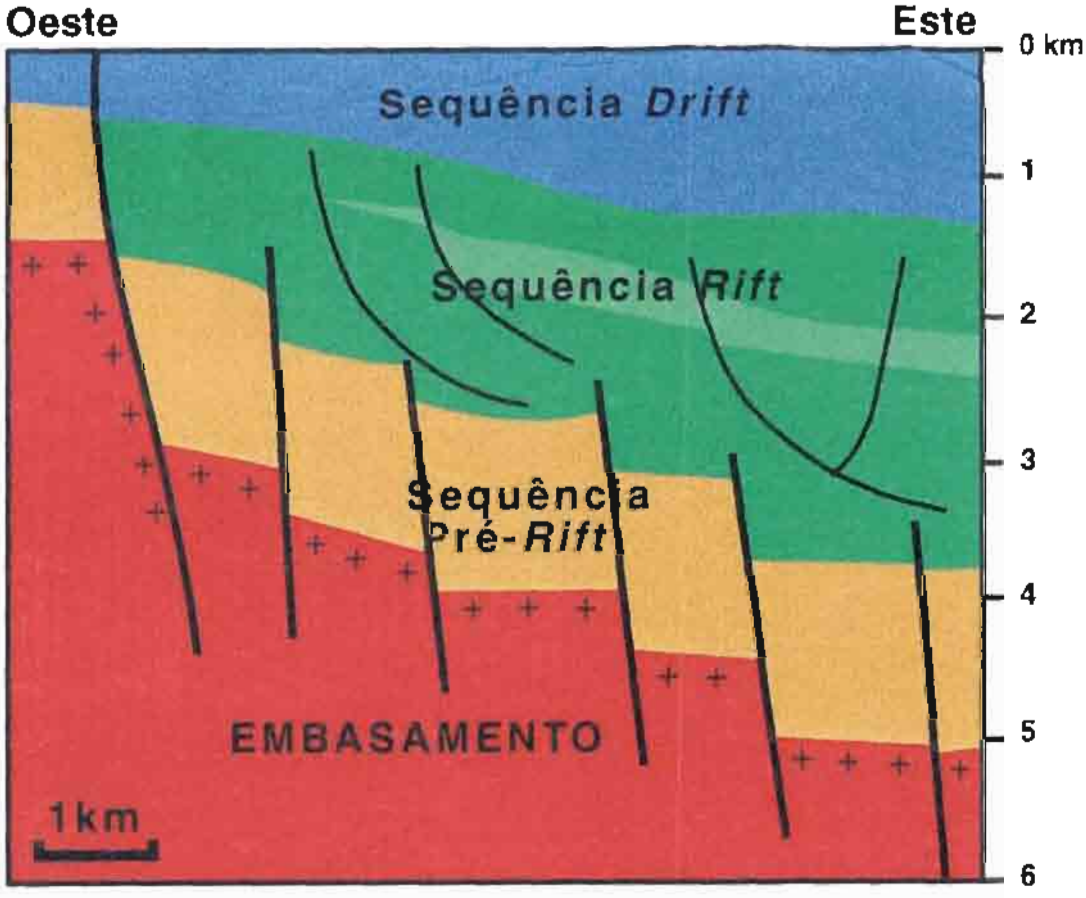


Figura 4 - Seção geológica esquemática da Bacia de Camamu (modificado de Mello *et al.*, 1995).

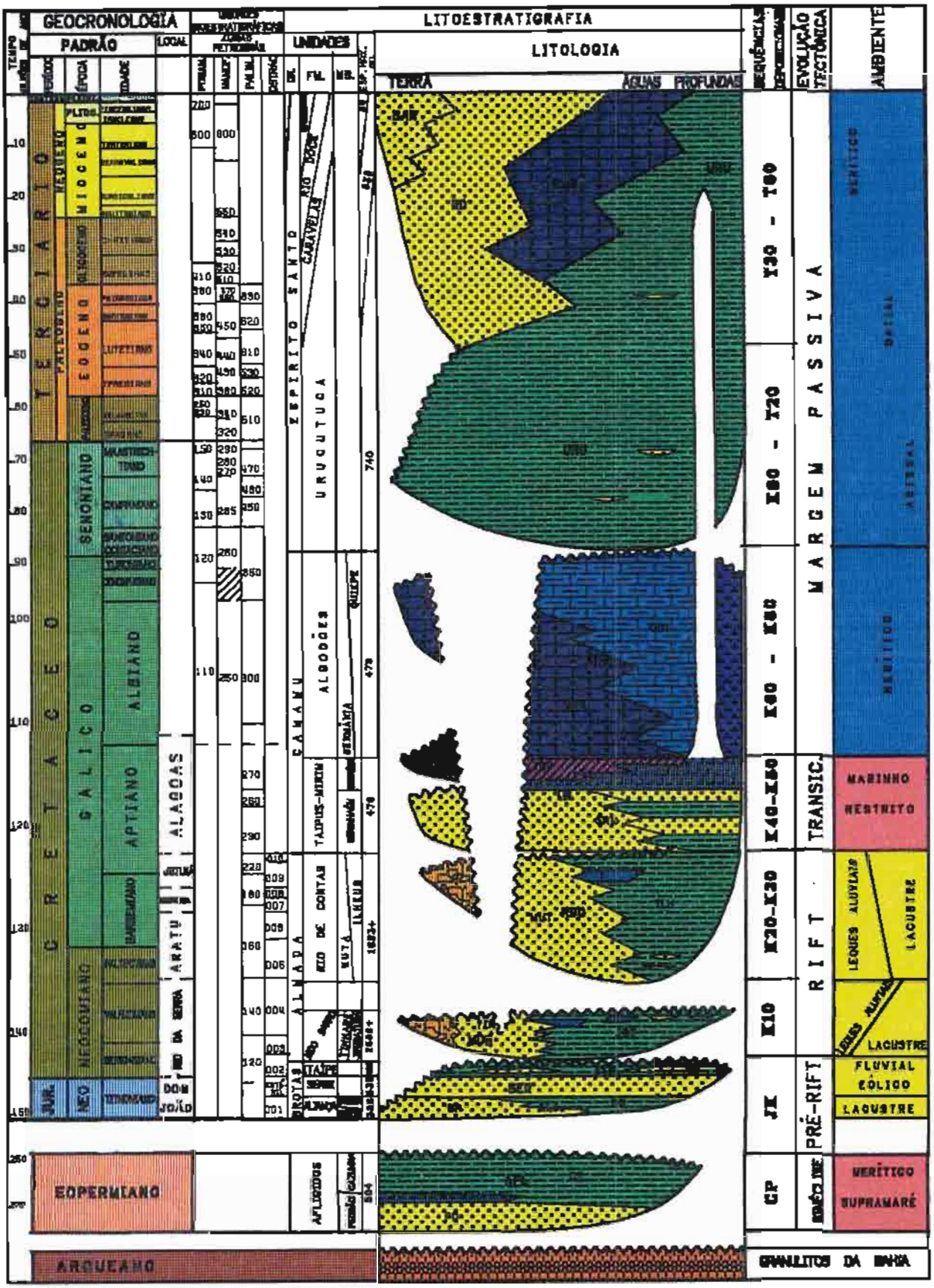


Figura 5 - Carta estratigráfica da Bacia de Camamu (Netto *et al.*, 1994).

Com base na fauna de ostracodes e na interpretação dos mapas de isópacas das biozonas e seções regionais *strike* e *dip*, Picarelli & Grillo (1996) concluiram que a definição da geometria do *rift* Camamu ocorreu principalmente durante o mesorio-da-serra e Jiquiá-Alagoas, como é sugerido pelo espessamento das biozonas nos blocos baixos dos grandes falhamentos. O evento mesorio-da-serra foi responsável pela atividade de falhas-charneira e de zonas de transferência, produzindo um espessamento dos sedimentos correspondentes à biozona NRT-003 e exercendo forte controle estrutural sobre a paleogeografia e a paleofisiografia dos *rifts* de Camamu, Almada, Recôncavo e Tucano. A inexistência de altos estruturais significativos sugere a continuidade física do lago de idade mesorio-da-serra entre estas bacias (Picarelli & Grillo, 1996). O evento jiquiá-alagoas também está refletido na atividade de diversas falhas-charneira e de zonas de transferência, indicado pelo espessamento da sequência referente às biozonas NRT-009/011. Dessa atividade tectônica resultaram também processos erosivos, como é indicado pelo retrabalhamento de microfaunas mais antigas. Na porção norte da Bacia de Camamu, por exemplo, as variações de isópacas e a ausência de seção sugerem que houve a erosão de estratos de cerca de 1000 a 1500m de espessura. O intervalo de tempo compreendido entre estes dois eventos tectônicos foi dominado por uma fase de relativa quiescência, sugerida pela distribuição mais uniforme das biozonas NRT-004 a NRT-008 (Picarelli & Grillo, 1996).

3.2 - Estratigrafia

Devido à proximidade geográfica e às semelhanças na coluna sedimentar, por muito tempo adotou-se na Bacia de Camamu a mesma nomenclatura estratigráfica aplicada para a Bacia do Recôncavo. Com o passar do tempo, no entanto, este procedimento mostrou-se inadequado e algumas modificações foram propostas informalmente em relatórios internos da PETROBRAS. Recentemente, estas e outras modificações foram formalizadas na carta estratigráfica proposta por Netto *et al.* (1994), de modo que a coluna estratigráfica proposta por esses autores é aqui adotada (Figura 5). Compreende 11 formações, das quais as formações Afligidos, Aliança e Sergi ocorrem de modo similar à definição original realizada para a Bacia do Recôncavo. A partir da Formação Itaípe, a evolução e o preenchimento sedimentar da Bacia de Camamu difere da Bacia do Recôncavo, justificando a definição de uma estratigrafia própria. As formações Urucutuca, Caravelas, Rio Doce e Barreiras, do mesmo modo que as formações

basais, ocorrem de modo semelhante à suas definições originais, tendo sido adotada a mesma nomenclatura (Netto *et al.*, 1994).

As idades das formações que constituem a coluna sedimentar da Bacia de Camamu foram definidas com base em análises e correlações paleontológicas. No caso da seção marinha, a datação a partir de nanofósseis calcáreos, palinomorfos e foraminíferos foi o método mais empregado. No caso da seção não-marinha, a ausência de fósseis-guias marinhos não permitiu sua correlação com os andares da escala cronoestratigráfica internacional. Este problema, comum às bacias da margem continental brasileira, levou à definição de unidades locais (Dom João, Rio da Serra, Aratu, Buracica e Jiquiá; Schaller, 1969 e Viana *et al.*, 1971), baseadas na seqüência bioestratigráfica de ostracodes não-marinhos das bacias de Sergipe, Alagoas e do Recôncavo. Embora a correlação destes andares locais com a escala internacional ainda seja motivo de controvérsias, foi aqui adotada a correlação proposta por Arai *et al.* (1989), e empregada nas cartas estratigráficas da PETROBRAS (Figura 5).

A Formação Afligidos, de idade permiana, ocorre em sub-superfície e afloramentos na Bacia do Recôncavo e na borda oeste da Bacia de Camamu. Compreende os membros Pedrão (composto por conglomerados, arcósios e arenitos na base, e lamitos e evaporitos no topo) e Cazumba (constituído por folhelhos sílticos e micáceos com alguns níveis arenosos). Os sedimentos do Membro Pedrão são tidos como depositados em ambiente marinho restrito, enquanto os do Membro Cazumba, em lagos de águas doces a salobras.

Superposto à Formação Afligidos, o Grupo Brotas reúne as formações Aliança, Sergi e Itaípe (Figura 5). A Formação Aliança é representada pelos membros Boipeba (composto por arenitos, arcósios e siltitos) e Capianga (constituído por folhelhos avermelhados com caliche), depositados em ambiente fluvial meandrante, com algum retrabalhamento eólico, passando a flúvio-lacustre. Considerada como de idade jurássica (Andar Dom João), esta formação ocorre em subsuperfície e afloramentos na Bacia do Recôncavo e na borda oeste da Bacia de Camamu. A Formação Sergi é constituída basicamente por arenitos com estratificação cruzada depositados em ambiente fluvial anastomosado com retrabalhamento eólico. Datada como de idade neojurássica (Andar Dom João), a Formação Sergi está presente de forma contínua, nas bacias de Almada, Camamu, Recôncavo, Tucano e Jatobá. A Formação Itaípe, por sua vez, é composta por folhelhos cinzentos com algumas intercalações de arenitos de granulação média a fina, de idade eorio-da-serra (Neocomiano), depositados em ambiente flúvio-lacustre. A seção correspondente a esta unidade ocorre continuamente da Bacia de Almada até o sul da Bacia de Tucano.

O Grupo Almada compreende as formações Morro do Barro e Rio de Contas

(Figura 5). A primeira, depositada em ambiente lacustre, reúne os membros Tinharé (composto por arenitos e conglomerados) e Jiribatuba (formado por folhelhos de coloração escura com intercalações arenosas). A idade desta formação varia de rio-da-serra (na porção proximal) até aratu (nas áreas mais distais). A Formação Morro do Barro se estende até a Bacia de Almada e é correlacionável com as formações Candeias, nas bacias do Recôncavo e Tucano. Na Formação Rio de Contas são diferenciados os membros Ilhéus, composto por folhelhos cinzentos e calcários, e Mutá, formado por arenitos de finos a conglomeráticos. Caracterizada por um ambiente de sedimentação lacustre, os estratos desta formação ocorrem do Andar Aratu até a base do Andar Alagoas nas bacias de Camamu e Almada.

O Grupo Camamu reúne as formações Taipus-Mirim e Algodões (Figura 5). A Formação Taipus-Mirim inclui o Membro Serinhaém, composto por folhelhos e arenitos acinzentados regularmente intercalados, e o Membro Igrapiuna, que compreende folhelhos, calcários e evaporitos (anidrita e halita). De idade jiquiá/alagoas (albo-aptiana), os sedimentos da Formação Taipus-Mirim depositaram-se em ambiente de mangue e planície de maré (Membro Serinhaém) e marinho evaporítico (Membro Igrapiuna). A Formação Algodões também inclui dois membros: Germânia, composto por calcários dolomíticos e oolíticos; e Quiepe, formado por calcilutitos com foraminíferos planctônicos. O ambiente de sedimentação da Formação Algodões é nerítico, em plataforma carbonática, de idade albiano/santoniano. As formações Taipus-Mirim e Algodões ocorrem nas bacias de Camamu e Almada, tendo equivalentes em tempo e litologia ao longo de toda plataforma continental brasileira.

Finalmente, o Grupo Espírito Santo compreende as formações Urucutuca, Caravelas e Rio Doce (Figura 5). A Formação Urucutuca é formada predominantemente por folhelhos cinzentos, com níveis de calcário e arenitos finos, de idade campaniana a oligocênica, e depositados em ambiente marinho de borda de plataforma ou de talude. Ocorre com o mesmo nome da Bacia do Espírito Santo até a Bacia de Jacuípe, tendo equivalentes ao longo do restante da plataforma continental. A Formação Caravelas compreende biocalcarenitos cinza-esbranquiçados, com intercalações de arenitos, depositados do Oligoceno ao Recente em ambiente marinho de plataforma e talude. Distribui-se da Bacia do Espírito Santo até a Bacia de Jacuípe, passando por Cumuruxatiba, onde constitui o complexo recifal de Abrolhos. A Formação Rio Doce é composta por arenitos intercalados com calcários e lamitos, com idade entre o Eoceno e o Recente, e de ambiente deposicional marinho (plataforma e litoral). Sedimentos desta formação ocorrem da Bacia de Jacuípe até a Bacia do Espírito Santo, interdigitando-se com a formações Caravelas e Barreiras.

3.3 - Caracerização paleoambiental da Sequência *Rift*: trabalhos anteriores

A seqüência *rift* da Bacia de Camamu compreende os sedimentos eocretácicos das formações Morro do Barro e Rio de Contas, depositados durante a fase de extensão crustal. A ausência de fósseis marinhos, a presença de ostracodes não-marinhos e o contexto geológico regional caracterizam esta seção como de origem lacustre. São observadas marcantes variações faciológicas nestas formações ao longo das bacias de Camamu e Almada (Netto & Ragagnin, 1990), alternando-se regiões onde há o predomínio de arenitos sobre os pelitos, e regiões quase que totalmente constituídas por folhelhos (ex: área do poço 1-BAS-64). A Formação Morro do Barro é interpretada como o produto de sedimentação em ambiente subaquoso, dominado por fluxos gravitacionais em lago profundo (Barroso, 1984 *in* Netto *et al.*, 1994). A Formação Rio de Contas, por sua vez, apresenta uma sequência de fácies, da área proximal para a distal, que indica uma sucessão dos ambientes de leques deltaicos, plataforma e talude (Netto *et al.*, 1994).

Mello (1988) e Mello & Maxwell (1990) analisaram extratos orgânicos da seção *rift* dos poços 1-BAS-32 e 1-BAS-64, interpretando, pela integração de dados isotópicos e de biomarcadores, que a deposição da matéria orgânica ocorreu em ambiente lacustre de águas doces a salobras. Dentre as caraterísticas diagnósticas observadas nessas amostras, os autores destacam: o predomínio de parafinas ímpares sobre as pares, e de pristano sobre fitano; elevada abundância relativa de parafinas de alto peso molecular; baixos teores de enxôfre; valor de $\delta^{13}C$ (PDB) mais negativo do que -29‰; baixa proporção relativa de esteranos e de metil-esteranos; concentração moderada de hopano; alta razão hopano/esterano; baixa abundância relativa de gamacerano; e ausência de esteranos em C_{30}, dinosterano, carotano e 28,30-bisnorhopano. Estas características têm sido observadas em sedimentos lacustres de águas doces a salobras em outras bacias brasileiras, tais como Recôncavo, Sergipe, Alagoas e Ceará (Mello & Maxwell, 1990).

Com base em dados sedimentológicos, paleontológicos e geoquímicos, Dias (1991) apresentou uma análise estratigráfica dos sistemas *rift* eocretáceos das margens leste e sudeste brasileiras, da Bacia de Pelotas à Bacia de Pernambuco. A deposição dos sedimentos de idade rio-da-serra/aratu na região da Bacia de Camamu foi interpretada como tendo ocorrido sob condições lacustres de água doce, com expressivo aporte sedimentar. Dias (1991) admite que esses lagos teriam passado por uma fase de crescente salinização da água durante o tempo

equivalente aos andares Buracica e Jiquiá. Embora mais evidente em algumas bacias (ex: Campos e Espírito Santo), essa fase de salinização teria tido um caráter regional e estaria associada a um período de aridez climática, tendo culminado com a deposição da espessa sequência evaporítica no Neo-alagoas.

A partir de dados de geoquímica orgânica da seção *rift* das bacias de Camamu, Almada, Jequitinhonha e Cumuruxatiba, Gonçalves *et al.* (1994) apontam a existência de um sistema de lagos com características geoquímicas similares, se estendendo ao longo do litoral sul da Bahia. Na seção de idade rio-da-serra/aratu foram verificadas caraterísticas similares àquelas observadas por Mello (1988) e Mello & Maxwell (1990). A seção de idade buracica/jiquiá, no entanto, revelou feições indicativas de deposição sob condições lacustres de águas mais salinas e anóxicas, como a maior abundância relativa dos compostos gamacerano e 28,30-bisnorhopano.

Estudos palinológicos efetuados em alguns poços de Bacia de Camamu (Picarelli & Grillo, 1996), integrados a resultados obtidos nas bacias do Recôncavo e Tucano (Picarelli *et al.*, 1993), permitiram a reconstituição das condições climáticas atuantes durante a deposição dos sedimentos da seqüência *rift* (Figura 6). A presença de conchostráceos e a elevada proporção de palinofácies lenhosa e herbácea no eo-rio-da-serra sugerem que a sedimentação nesta fase foi marcada por episódios de rebaixamento e ressecamento do lago. A passagem do eo- para o meso-rio-da-serra caracteriza-se por uma redução brusca na abundância de conchostráceos acompanhada pelo aumento na proporção de esporos *triletes*, indicando uma mudança para um clima mais úmido (Figura 6). O Andar Aratu, por sua vez, é caracterizado pela baixa diversidade palinológica e presença abundante de *Classopolis sp.*, indicando um clima seco. Os andares Buracica e Jiquiá apresentam um aumento relativo na diversidade e na abundância de esporos de pteridófitas, indicando condições climáticas novamente mais úmidas. O Andar Jiquiá também mostra um aumento da abundância de algas do gênero *Botryococcus*, sugerindo um clima ainda mais úmido, com um aporte crescente de água doce (Figura 6).

Como pode ser observado do relato acima, os trabalhos que discutem evolução paleoembiental/paleoclimática mostram resultados, pelo menos em parte, contraditórios. De acordo com Dias (1991) os sedimentos de idade rio-da-serra/aratu teriam se depositado em condições lacustres de águas doces e clima úmido, e os de idade buracica/jiquiá, em condições de águas mais salinas e clima mais árido. Já segundo o trabalho de Picarelli & Grillo (1996), o clima teria alcançado um máximo de aridez no Andar Aratu, tornando-se progressivamente mais úmido até o final do Andar Jiquiá. Os trabalhos baseados em dados geoquímicos (como Mello, 1988; Mello & Maxwell, 1990; e Gonçalves *et al.*, 1994), por sua vez, de certa forma

corroboram as conclusões de Dias (1991), uma vez que apontam a presença de feições diagnósticas de um ambiente lacustre de águas doces a salobras nos sedimentos rio-da-serra, e de um ambiente de águas mais salinas nos estratos buracica/jiquiá, sugerindo condições climáticas úmidas e secas, respectivamente. Cabe ressaltar, entretanto, que o trabalho de Dias (1991) é de caráter megaregional, não enfocando especificamente a Bacia de Camamu, enquanto o de Mello (1988), Mello & Maxwell (1990) e Gonçalves *et al.* (1994) basearam-se em análises pontuais, sem uma amostragem sistemática na coluna sedimentar da Bacia de Camamu, tal como efetuado no trabalho de Picarelli & Grillo (1996).

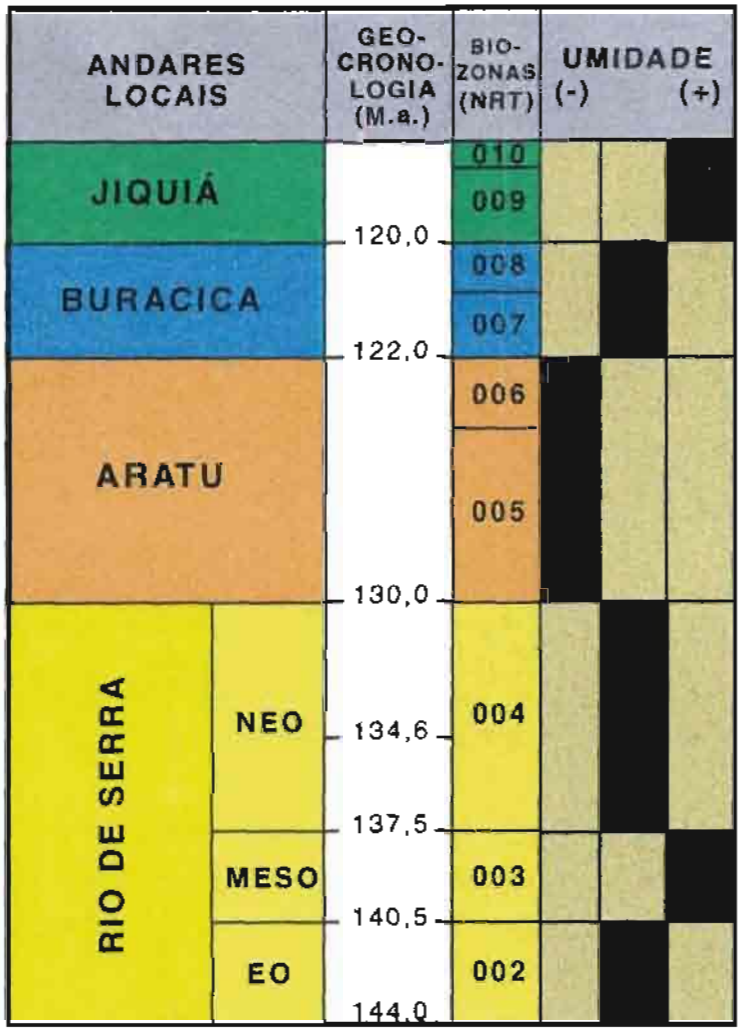


Figura 6 - Esquema de evolução paleoclimática das sequências rift das bacias do Recôncavo, Tucano e Camamu, com base em dados micropaleontológicos (modificado de Picarelli *et al.*, 1993 e Picarelli & Grillo,1996).

3.4 - Estratigrafia da seção *rift* no poço 1-BAS-64

A seção *rift* perfurada pelo poço 1-BAS-64 é representada pelas formações Rio de Contas (de 636 a 1250m de profundidade) e Morro do Barro (1250/2051m), encontrando-se sotoposta à Formação Taipus-Mirim e sobrepondo-se à Formação Itaípe (Figura 7). É constituída essencialmente por folhelhos cinza escuro a cinza esverdeado, com intercalações métricas de arenitos finos de coloração branca e/ou cinza (não mostrados na coluna litológica da figura 7 por limitação de escala), e um nível com cerca de 90m de espessura (aproximadamente entre 1073 e 1160m de profundidade) onde predominam calcilutitos e margas de coloração creme e cinza-claro. O perfil de Raios Gama (Figura 7) reflete a relativa homogeneidade litológica da seção perfurada, mostrando valores em torno de 60 API no intervalo correspondente à Formação Itaípe, e aumentando progressivamente até valores de cerca de 90 API na porção superior da Formação Morro do Barro; valores mais baixos (em torno de 20-30 API) aparecem no intervalo de ocorrência de calcilutitos e margas, novamente e valores homogêneos (ao redor de 60-70 API) no restante da Formação Rio de Contas.

Picarelli & Grillo (1996) identificaram faunas de ostracodes características das biozonas NRT-004 (1290/1620m), NRT-005 (1200/1290m), NRT-006 (1020/1200m), NRT-007 (870/1020m) e NRT-008 (780/870m; Figura 7). A seção estéril do intervalo 1620/2220m foi interpretada por estes autores como correspondente à biozona NRT-003, com base na correlação com poços vizinhos. Não pode ser descartada, no entanto, a possibilidade de que, pelo menos o intervalo de 2051/2220m desta seção estéril, possa corresponder à biozona NRT-002, uma vez que à Formação Itaípe, cujo topo está situado a 2051m, é atribuída uma idade eo-rio-da-serra (Figura 5).

No presente trabalho optou-se por associar o topo do Andar Rio da Serra ao topo da Formação Morro do Barro (a 1250m), conforme definido na carta estratigráfica da Bacia de Camamu (Netto *et al.*, 1994; Figura 5), ao invés de adotar o limite entre as biozonas NRT-004 e NRT-005 (a 1290m) marcado por Picarelli & Grillo (1996). Esta opção se deve ao fato de que, enquanto as biozonas foram identificadas em amostras de calha, que podem estar defasadas em profundidade, o topo da formação foi definido a partir da correlação de perfis elétricos. No intervalo de 600 a 780m de profundidade, os dados bioestratigráficos apontam a ocorrência das biozonas NRT-008 e NRT-011, sem ter sido detectada a fauna de ostracodes referente à biozona NRT-009 (Jiquiá; Picarelli & Grillo, 1996). Entretanto, uma vez que a Formação Rio de Contas é de idade aratu a jiquiá, e a Formação Taipus-Mirim é de idade

alagoas (Netto *et al.*, 1994; Figura 5), o intervalo compreendido entre o topo da biozona NRT-008 (a 780m) e o topo da Formação Rio de Contas (a 636m) foi considerado, neste trabalho, como de possível idade buracica/jiquiá (Figura 7).

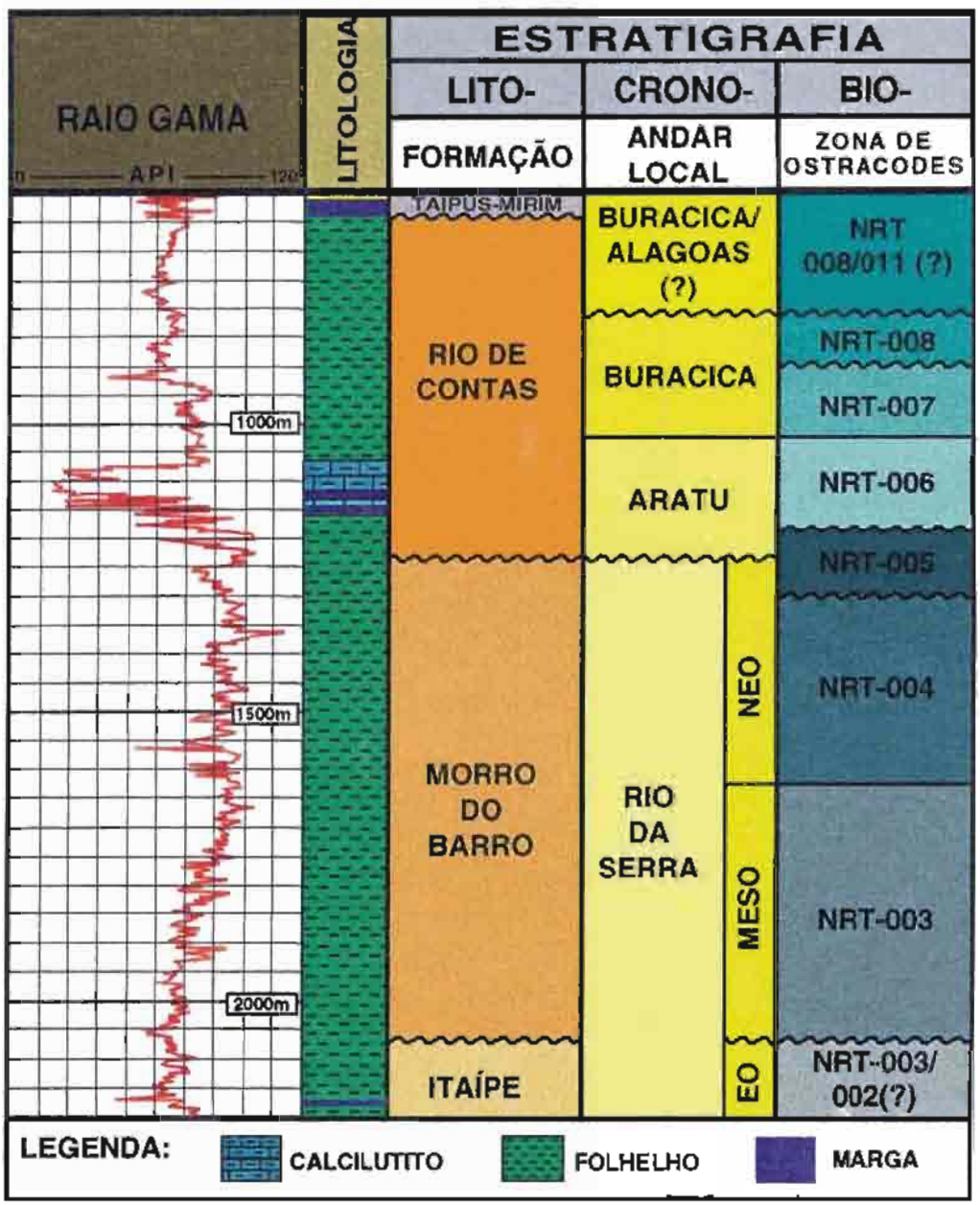


Figura 7 - Coluna estratigráfica do poço 1-BAS-64 (baseada em dados do arquivo geral de poços da PETROBRAS e nos resultados de Picarelli & Grillo, 1996).

Capítulo 4

Apresentação e discussão dos resultados

4.1 - Teores de carbono orgânico, carbonato e enxofre totais

As análises das amostras estudadas revelaram teores de carbono orgânico total (COT) variando de 0,90 a 9,74% (Figura 8 e Tabela 1). Observa-se uma tendência geral de aumento do COT da base da seção (com teores de 1-2%) até o neo-rio-da-serra (4-5%). Já nos andares Aratu e Buracica verifica-se uma tendência de decréscimo, porém com três eventos bem marcados de enriquecimento do conteúdo orgânico, onde os teores de COT chegam a 9% (Figura 8).

O valor de COT reflete o teor de matéria orgânica presente na rocha sedimentar, que depende essencialmente da quantidade de biomassa preservada no fundo, do grau de diluição pela matéria mineral, e do estágio de diagênese. O grau de diagênese é função do soterramento e do gradiente geotérmico, uma vez que sob temperaturas elevadas (60-100°C), parte da matéria orgânica se transforma em petróleo, que migra, reduzindo o conteúdo orgânico total na rocha. O estudo de séries naturais de parâmetros geoquímicos (Gonçalves *et al.*, 1996) indicam que o processo de geração e expulsão de petróleo ocorre a partir de 2500-3000m de profundidade na área da Bacia de Camamu onde foi perfurado o poço 1-BAS-64. Tendo em vista que a sequência sedimentar analisada encontra-se entre 600 e 2200m de profundidade, não é esperada uma influência significativa da diagênese sobre o teor de carbono orgânico, mesmo nas amostras mais profundas.

A taxa de sedimentação também pode afetar significativamente o valor de COT (Tyson, 1994), uma vez que o aumento do aporte sedimentar provoca uma diluição da matéria orgânica pela matéria mineral. Visando investigar a influência da taxa de sedimentação sobre os valores de COT da coluna sedimentar investigada, foi empregada a técnica do *backstripping*

(Sclater & Christie, 1980), que permite descontar o efeito da compactação, reconstituindo a espessura das camadas sedimentares à época da deposição e permitindo assim o cálculo das taxas de sedimentação originais. Utilizou-se o *software* de modelagem de bacias GENEX, desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo, que dispõe de um módulo para o cálculo do *Backstripping* e de taxas de sedimentação. Foram utilizados os valores de espessura atual, de profundidade, idade absoluta e litologia(s) de cada camada como dados de entrada para o programa. A definição das idades absolutas baseou-se na coluna geocronológica de Harland *et al.* (1989). O trabalho de Arai *et al.* (1989) foi a base para correlação entre os andares locais e a cronoestratigrafia internacional.

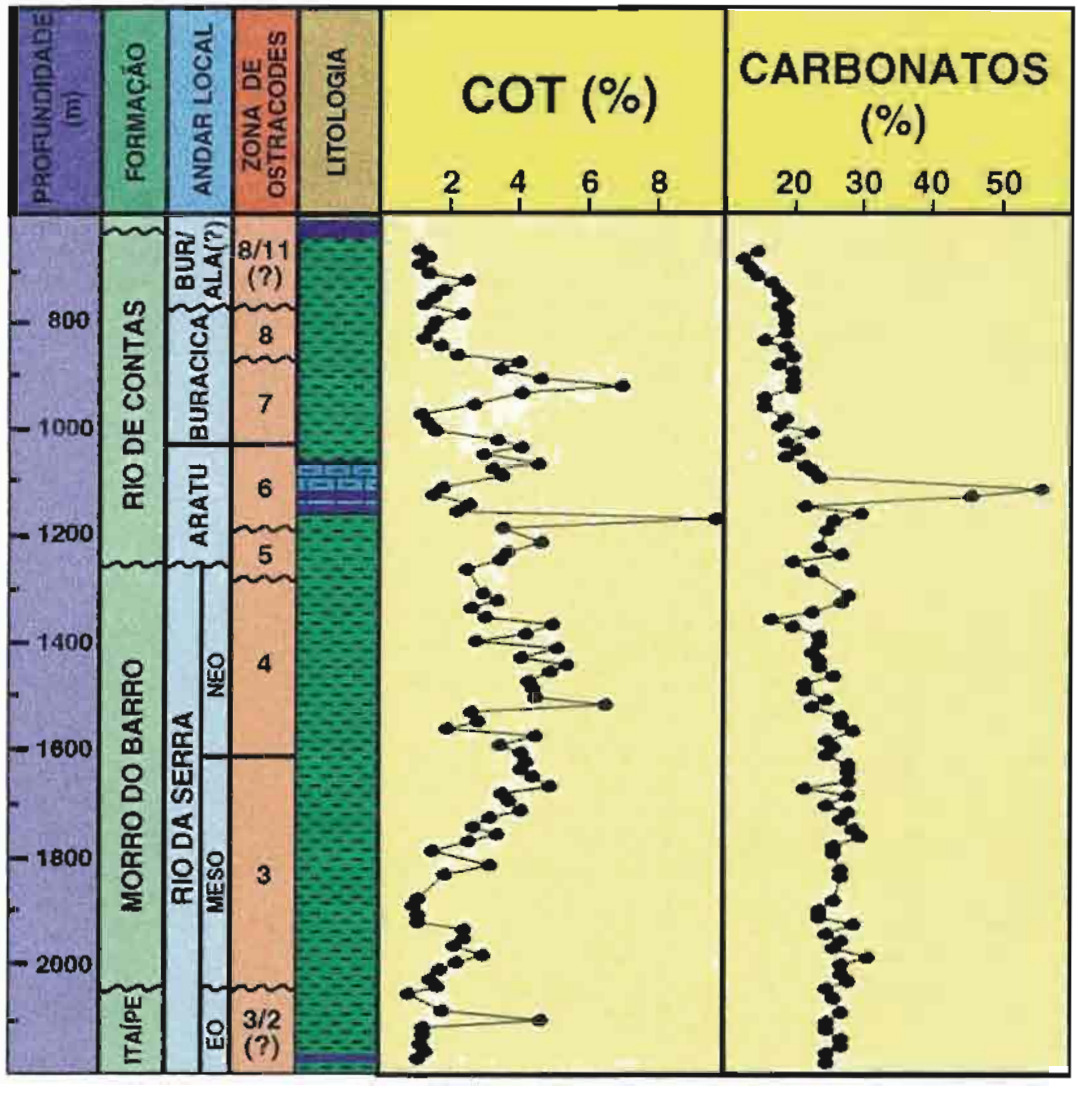


Figura 8 - Variação do teor de carbono orgânico total (COT) e do teor de carbonatos em função da profundidade no poço 1-BAS-64.

Profundidade (m)		COT	Carbonatos	Enxofre	Pirólise Rock-Eval							Isótopos Estáveis		
												Mat. Org.	Carbonato	
Topo	Base	(%)	(%)	(%)	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP	δ13Cmo (‰)	δ13Ccarb (‰)	δ18Ocarb (‰)
665.0	670.0	1.13	15		0.04	4.57	0.5	432	404	44	0.01			
680.0	685.0	1.44	13		0.03	4.02	0.48	433	279	33	0.01			
695.0	700.0	1.16	14		0.04	2.12	0.48	435	183	41	0.02			
710.0	715.0	1.42	15		0.03	3.06	0.46	431	215	32	0.01			
725.0	730.0	2.54	17	0.87	0.06	9.72	0.7	431	383	28	0.01	-26.92	0.77	0.39
740.0	745.0	1.86	18		0.04	4.96	0.69	431	267	37	0.01			
755.0	760.0	1.53	19	0.69	0.04	4.25	0.49	434	278	32	0.01	-29.13	0.89	0.39
770.0	775.0	1.26	18		0.03	3.1	0.52	436	246	41	0.01			
785.0	790.0	2.37	19	0.86	0.07	11.7	0.68	432	492	29	0.01	-26.74	0.53	-0.54
800.0	805.0	1.60	19		0.05	5.35	0.63	433	334	39	0.01			
815.0	820.0	1.51	19		0.03	4.57	0.52	433	303	34	0.01			
830.0	835.0	1.28	16		0.03	3.12	0.54	435	244	42	0.01	-28.99	1.05	0.84
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			
1950.0	1952.5	2.50	27		1.1	19.8	0.35	441	790	14	0.05			
1965.0	1967.5	2.20	26		1.12	16.4	0.32	443	745	15	0.06			
1980.0	1982.5	3.03	31		1.49	25.2	0.36	442	831	12	0.06			
1995.0	1997.5	2.28	27	0.23	0.67	17.2	0.31	442	754	14	0.04	-30.42	1.84	-0.86
2010.0	2012.5	1.77	27		0.58	8.74	0.43	437	494	24	0.06			
2025.0	2027.5	1.49	28	0.20	0.52	6.71	0.34	437	450	23	0.07	-29.66	2.17	-0.73
2040.0	2042.5	1.67	25		0.58	8.1	0.37	442	485	22	0.07			
2055.0	2057.5	0.90	26		0.3	2.39	0.3	437	266	33	0.11	-28.93	1.89	-1.71
2085.0	2087.5	1.81	27		0.32	8.82	0.34	441	487	19	0.04	-26.88	3.32	-2.20
2100.0	2102.5	4.68	25	0.53	0.62	55.1	0.46	443	1176	10	0.01	-30.26	5.18	-2.83
2115.0	2117.5	1.26	25		0.3	4.85	0.42	438	385	33	0.06			
2130.0	2132.5	1.28	27	0.48	0.32	3.96	0.43	439	309	34	0.07	-28.06	1.16	-2.70
2145.0	2147.5	1.20	27		0.3	3.74	0.48	438	312	40	0.07			
2160.0	2162.5	1.35	25		0.37	4.88	0.41	439	361	30	0.07			
2175.0	2177.5	1.13	25		0.23	2.79	0.48	438	247	42	0.08			

Tabela 1 - Dados geoquímicos das amostras analisadas do poço 1-BAS-64.

A aplicação da técnica do *backstripping* mostrou que a deposição da coluna sedimentar estudada teve início com taxas sedimentação bastante altas na base do Andar Rio da Serra, tornando-se decrescentes até o Andar Aratu. As taxas de sedimentação voltam a aumentar no Andar Buracica e novamente diminuem em direção no topo da seção *rift* (Figura 9). A comparação dos valores de taxa de sedimentação com os de COT mostra uma tendência de aumento do teor de carbono orgânico com a redução da taxa de sedimentação nos andares Rio da Serra e Aratu. No Andar Buracica, no entanto, são verificados altos valores de COT ainda que os valores de taxa de sedimentação sejam também bastante elevados. Cabe lembrar que foram determinadas taxas de sedimentação médias, sem levar em consideração variações dentro de cada Andar, uma vez que não existem dados de idade absoluta confiáveis. Portanto, ainda que a correlação observada sugira uma possível influência da taxa de sedimentação sobre o valor de COT em alguns intervalos, a mesma deve ser encarada com certa cautela.

Por exclusão, conclui-se que a quantidade de matéria orgânica preservada nos sedimentos exerceu um papel fundamental nos valores atuais de COT da seção investigada. A quantidade preservada, por sua vez, é o resultado do balanço de massa entre as quantidades de matéria orgânica introduzida, produzida, consumida e decomposta no ambiente deposicional. As grandes variações observadas no conteúdo orgânico, sugerem que expressivas mudanças nas condições paleoambientais ocorreram ao longo da evolução do lago de idade rio-da-serra/jiquiá na Bacia de Camamu, com a alternância de períodos adequados à acumulação de matéria orgânica (ex: intervalo de 1150/1200m, Andar Aratu), e períodos menos favoráveis (ex: intervalo 1875/1922m, Andar meso-rio-da-serra; Figura 8).

A determinação do teor de carbonato total revelou valores variando de 13 a 56% para as amostras analisadas (Tabela 1). Pequenas variações são observadas nos folhelhos do Rio da Serra e da porção basal do Andar Aratu, com valores em torno de 23% (Figura 8). Na porção média do Andar Aratu, o intervalo de ocorrência de margas e calcilutitos é representado por duas amostras com elevados teores de carbonato (46 e 56%). A partir do terço superior do Andar Aratu (com teores em torno de 22%), os folhelhos mostram uma tendência de decréscimo no conteúdo de carbonato, chegando à teores de cerca de 15% no topo da Formação Rio de Contas.

A formação de depósitos carbonáticos em lagos pode ter diversas origens: clastos trazidos por rios e/ou retrabalhados a partir da porção litorânea do lago, biohermas bacterianos e/ou algais litorâneos, bioclastos (coquinas), precipitação química e/ou bioquímica a partir do bicarbonato dissolvido na porção superior da coluna d'água, hidrotermalismo, precipitação induzida e/ou afetada pela atividade microbiana próxima à interface

água/sedimento. Dentre os inúmeros fatores que afetam direta ou indiretamente o conteúdo de carbonato primário e secundário nos sedimentos, os mais importantes são o pH, salinidade e abundância de bicarbonato dissolvido na água. Esses fatores são condicionados por uma série de parâmetros ambientais, tais como o clima, balanço hidrológico, atividade de organismos produtores, consumidores e decompositores, *etc*.

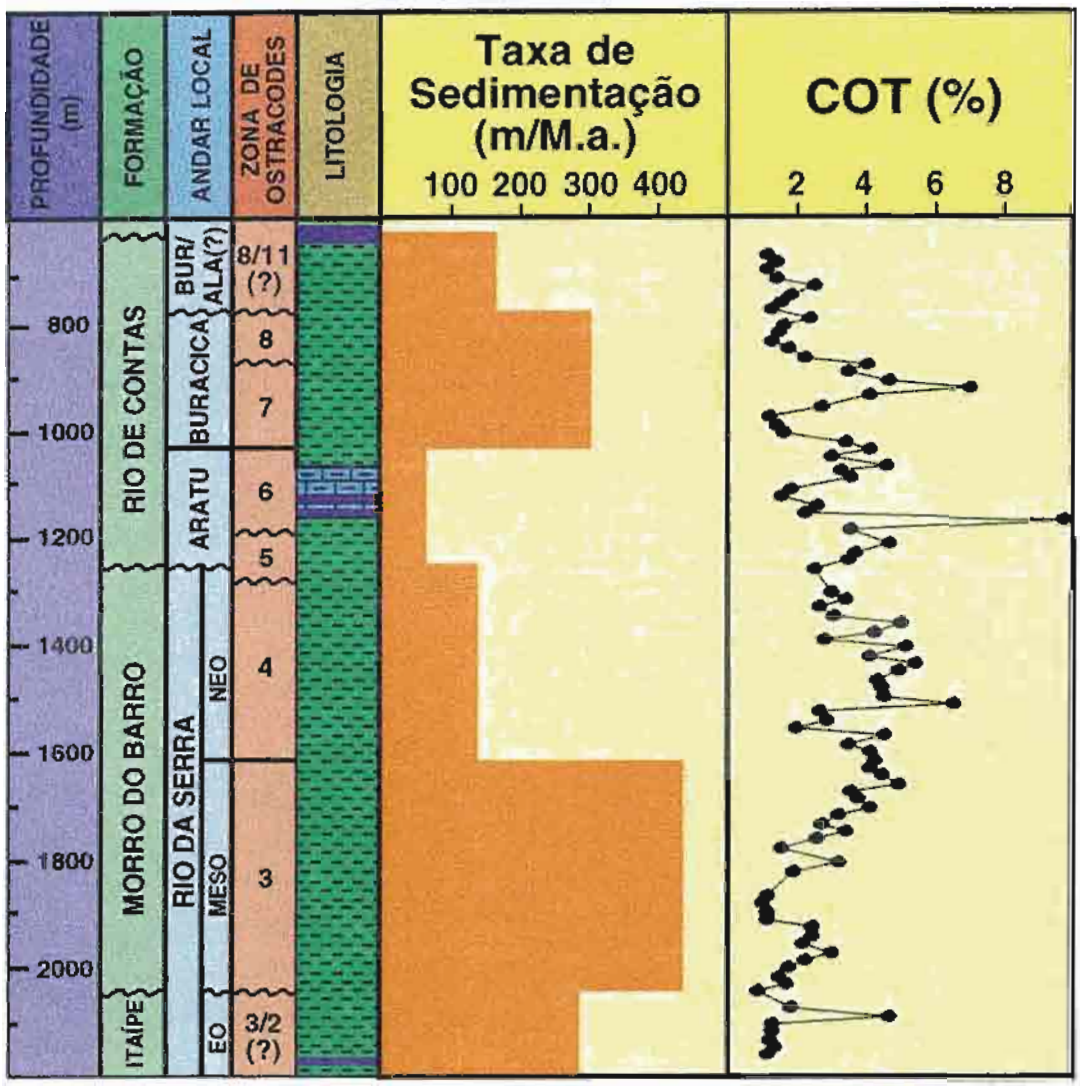


Figura 9 - Comparação entre a variação do teor de carbono orgânico total (COT) e a taxa de sedimentação calculada no poço 1-BAS-64.

A análise petrográfica das amostras na lupa binocular (aumento de 10x) revelou que o carbonatos ocorrem com granulometria fina a muito fina, não sendo observados bioclastos. Como não é registrada a ocorrência de eventos hidrotermais na Bacia de Camamu, conclui-se que esses carbonatos são produto da precipitação do bicarbonato dissolvido na porção superior da coluna d'água (carbonato primário) ou da precipitação induzida e/ou afetada pela atividade microbiana próxima à interface água/sedimento (carbonato secundário ou diagenético).

A relativa homogeneidade nos valores encontrados ao longo do Andar Rio da Serra sugere condições ambientais bastante estáveis no que se refere ao pH, salinidade e quantidade de bicarbonato dissolvido na água. O grande aumento na quantidade de carbonato verificado na porção média do Andar Aratu pode ser interpretado como reflexo de uma maior salinidade do lago causada pelo aumento da aridez do clima, apontada pela palinologia (Picarelli & Grillo, 1996; Figura 6). A partir daí, até o topo do Andar Jiquiá, o clima progressivamente mais úmido, parece ser o responsável pela gradativa redução dos teores de carbonato (Figura 8). Não pode ser descartada, no entanto, a influência de diversos outros fatores, como a produtividade primária, o grau de anoxia da água, a atividade microbiana, *etc.*

A determinação do teor de enxofre total revelou, de modo geral, um baixo conteúdo deste elemento (S < 0,9%; Tabela 1 e Figura 10). No eo-rio-da-serra os teores de enxofre encontram-se em torno de 0,5%, tornando-se mais baixos (de 0,2 a 0,3%) no resto da sequência Rio da Serra, até a porção superior do Neorio-da-serra, quando os teores aumentam até atingir cerca de 0,7% (1320,0/1322,5m). A partir deste ponto, os valores decrescem até alcançar 0,3% no intervalo carbonático e tornam a aumentar, mantendo-se em torno de 0,6-0,8%, ao longo do Buracica/Jiquiá (Figura 10).

Processos biológicos e químicos influenciam a geoquímica do enxofre durante a deposição e a diagênese das rochas sedimentares. Estes processos são controlados essencialmente pela disponibilidade de enxofre, de ferro reativo e de matéria orgânica no ambiente deposicional (Goldhaber & Kaplan, 1974; Leventhal, 1983 e Berner & Raiswell, 1983). O teor de enxofre em sedimentos marinhos reflete a quantidade de pirita formada a partir da reação entre o Fe reativo de origem detrital, e o H_2S resultante do processo alteração da matéria orgânica por bactérias sulfato-redutoras (que empregam o sulfato dissolvido na água como agente oxidante) (Goldhaber & Kaplan, 1974). Tendo em vista que o suprimento de sulfato e de ferro reativo não constitui um fator limitante num ambiente marinho normal, a quantidade de H_2S gerado é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica

disponível para alteração pelas bactérias. Consequentemente, os sedimentos marinhos mostram em geral uma relação linear entre os teores de carbono orgânico e de enxofre total (Goldhaber & Kaplan, 1974 e Leventhal, 1983; Figura 11). Por outro lado, em ambientes lacustres de águas doces o suprimento de sulfato é restrito. Assim, por maior que seja a quantidade disponível de matéria orgânica e de ferro reativo, a formação de pirita é limitada.

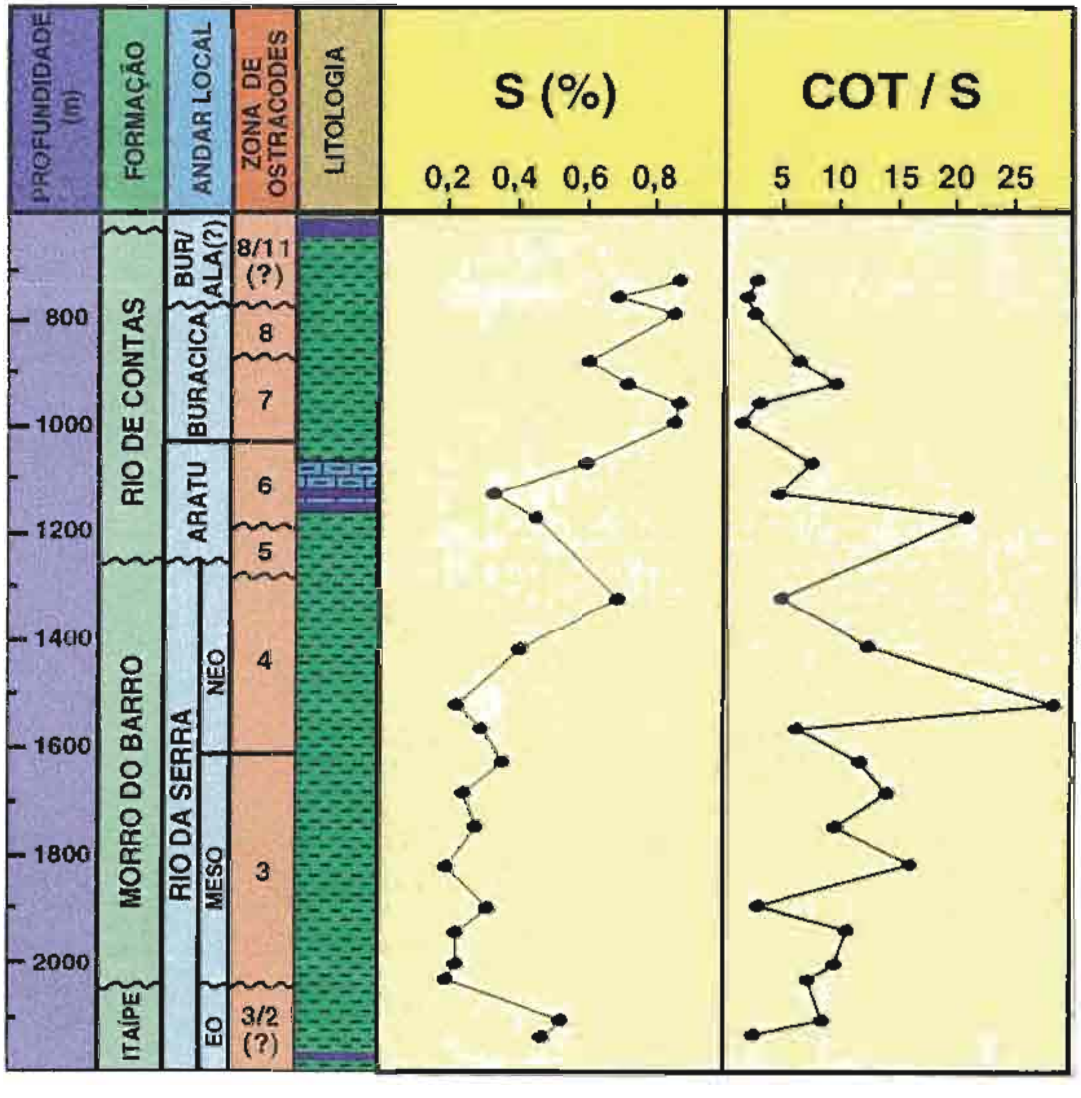


Figura 10 - Variação do teor de enxofre total (S) e da razão entre carbono orgânico total e enxofre total (COT/S) em função da profundidade, no poço 1-BAS-64.

A maior parte das amostras analisadas, quando plotadas em um gráfico de COT *vs.* S_{TOTAL} (Figura 11), mostra uma distribuição compatível com aquela observada para sedimentos lacustres de águas doces a salobras, embora alguns pontos (localizados ao longo da reta indicadora de ambiente "marinho normal"), possam indicar a ocorrência ocasional de águas mais salgadas. Cabe ressaltar, que enquanto no ambiente marinho, o teor de S_{TOTAL} corresponde ao teor de S sob a forma de pirita (S_{PIRITA}), no ambiente lacustre uma fração significativa do conteúdo de S_{TOTAL} pode ocorrer associado a compostos orgânicos (Davison *et al.*, 1985 e Davison, 1988). Portanto, uma avaliação mais precisa da relação entre C e S em ambientes lacustres deve incluir necessariamente a determinação do teor de S presente sob a forma de pirita. No caso das amostras estudadas, a obtenção de teores de S_{PIRITA} significativamente mais baixos do que os valores de S_{TOTAL} não modificaria a posição dos pontos interpretados como de ambiente lacustre de água doce, mas poderia deslocar os pontos situados ao longo da "reta" indicadora de ambiente marinho normal, invalidando a inferência de períodos ocasionais de águas mais salgadas.

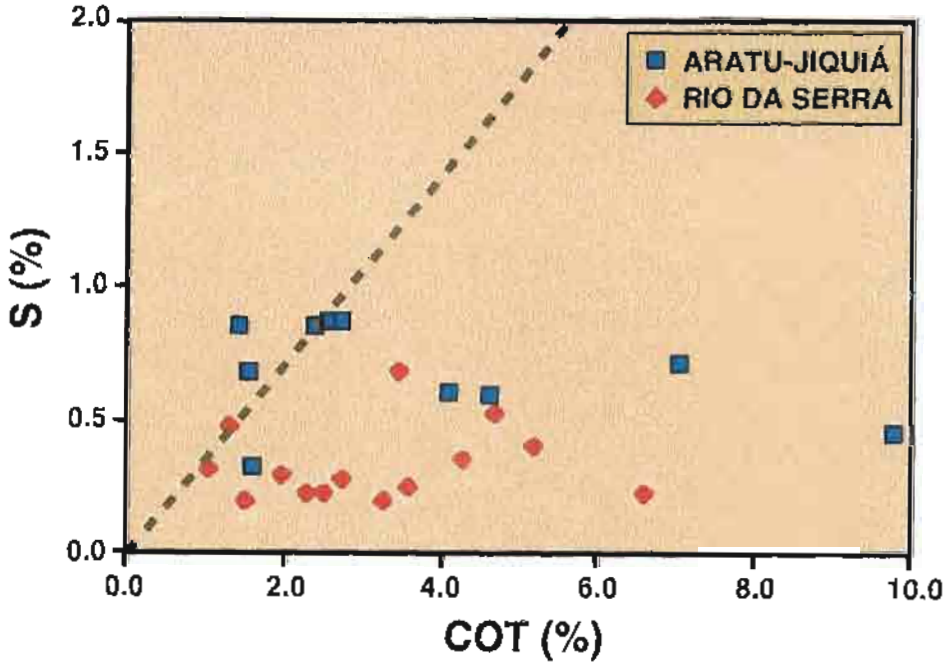


Figura 11 - Gráfico do teor de carbono orgânico total (COT) *versus* o teor de enxofre total (S) encontrados nas amostras do poço 1-BAS-64. A linha tracejada representa a relação encontrada em ambiente marinho normal (Berner & Raiswell, 1983).

Devido à interação entre a geoquímica do carbono e a do enxofre, a razão entre estes elementos (C/S) foi proposta como um parâmetro auxiliar para a distinção entre os ambientes marinho e lacustre (Berner & Raiswell, 1984). A grande oscilação observada na razão C/S (Figura 10), sugere que mudanças drásticas de salinidade da água podem ter ocorrido ao longo da evolução do lago. Cabe lembrar, no entanto, que não foi determinado o teor de enxofre exclusivamente associado a sulfetos, bem como são desconhecidos o teor de Fe das amostras e o seu papel como fator limitante para formação de pirita. Outrossim, ao contrário do que ocorre em bacias marinhas, a salinidade da água de um lago pode refletir diferentes combinações de íons (Eugster & Hardie, 1978), de modo que é possível a existência de lagos que, embora com salinidade mais elevada do que aquela verificada no marinho normal, apresentem um conteúdo muito baixo de sulfato.

Na sequência estudada, a razão C/S indica que condições de águas mais salinas (C/S<5, Berner & Raiswell, 1984; Figura 10) poderiam ter ocorrido ocasionalmente no eo- e meso-rio-da-serra e, de modo mais contínuo, no Buracica/Jiquiá, ainda que as condições de águas doces a salobras (C/S>5) tenham sido dominantes. Esta interpretação, no entanto, não está de acordo com aquela sugerida pelos teores de carbonato que, juntamente com os dados palinológicos, indicam um máximo de aridez no Aratu. Esta incompatibilidade, além das limitações inerentes à aplicação dos referidos parâmetros, poderia também estar refletindo variações de salinidade ao longo da coluna d'água.

4.2 - Pirólise *Rock-Eval*

Como resultado das análises de pirólise são obtidos uma série de parâmetros (Tabela 1) apresentados e discutidos a seguir. A quantidade de hidrocarbonetos livres, representada pelo pico S_1, varia de 0,03 a 1,78mgHC/gRocha. No Andar Rio da Serra, são observados valores de S_1 alternadamente altos e baixos, com um predomínio de valores acima de 1mgHC/gRocha, enquanto nos andares Aratu, Buracica e Jiquiá predominam os valores menores que 0,5mgHC/gRocha (Figura 12). Os altos valores de S_1 observados na seção Rio da Serra (principalmente meso- a neo-rio-da-serra) correspondem também a elevados valores da razão S_1/COT (Figura 13), indicando uma maior abundância de betume em relação ao querogênio nesta seção, quando comparada àquelas de idade Aratu e Jiquiá. Estas diferenças podem refletir a natureza da matéria orgânica, as condições de preservação da biomassa e/ou o

grau de evolução do processo de eodiagênese em cada seção.

O Índice de Produção (IP; Tabela 1 e Figura 13) é obtido pela razão entre o S_1 (betume tido como derivado a partir da degradação do querogênio) e a soma do S_2 (potencial gerador remanescente no querogênio) com o S_1, e reflete a evolução do processo de transformação do querogênio em petróleo. Os valores obtidos de IP mostram uma tendência geral de aumento com a profundidade: entre 600 e 1800m, o IP não supera 0,05, enquanto abaixo de 1800m há valores próximos de 0,10, considerado indicador do início do processo de geração de petróleo (Espitalié *et al.*, 1985).

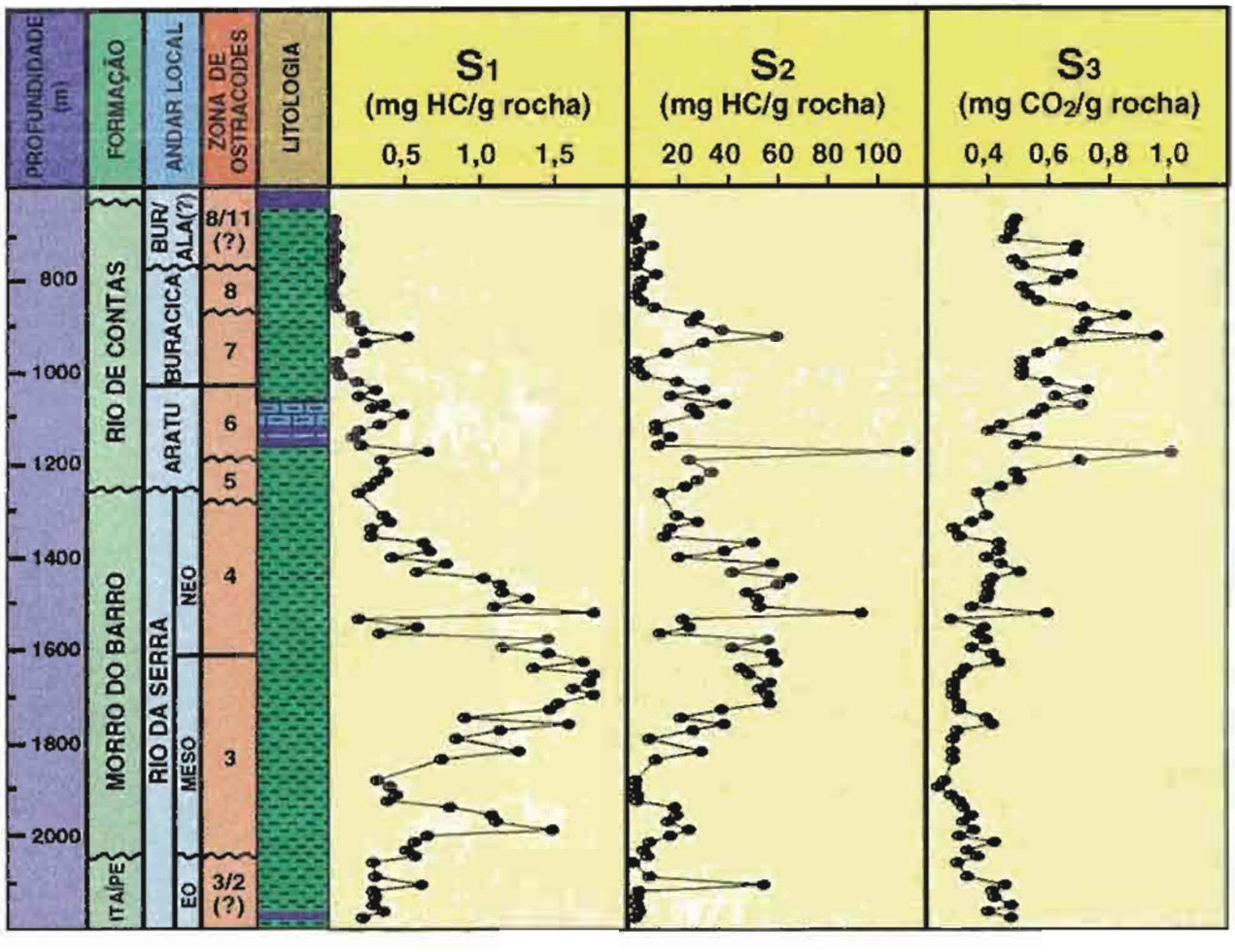


Figura 12 - Variação, em função da profundidade, dos parâmetros S_1, S_2 e S_3 obtidos a partir das análises de pirólise *Rock-Eval* em amostras do poço 1-BAS-64.

O parâmetro Tmax (Temperatura Máxima; Tabela 1 e Figura 13) corresponde à temperatura em que ocorre o máximo de geração de hidrocarbonetos durante a pirólise, refletindo o grau de evolução térmica da rocha. Os valores obtidos, embora dispersos, mostram uma tendência de aumento com a profundidade (Figura 13). Para matéria orgânica de origem lacustre, valores em torno de 440°C são considerados como indicativos do início da degradação do querogênio e da geração de petróleo (Espitalié *et al.*, 1985). A regressão linear dos dados indica que valores desta ordem são alcançados apenas na base da seção investigada, o que está de acordo com os dados de Índice de Produção. Consequentemente, os elevados valores de S_1 obtidos na seção de idade neo/meso-rio-da-serra não podem ser atribuídos à degradação do querogênio, constituindo-se numa característica da matéria orgânica deste intervalo.

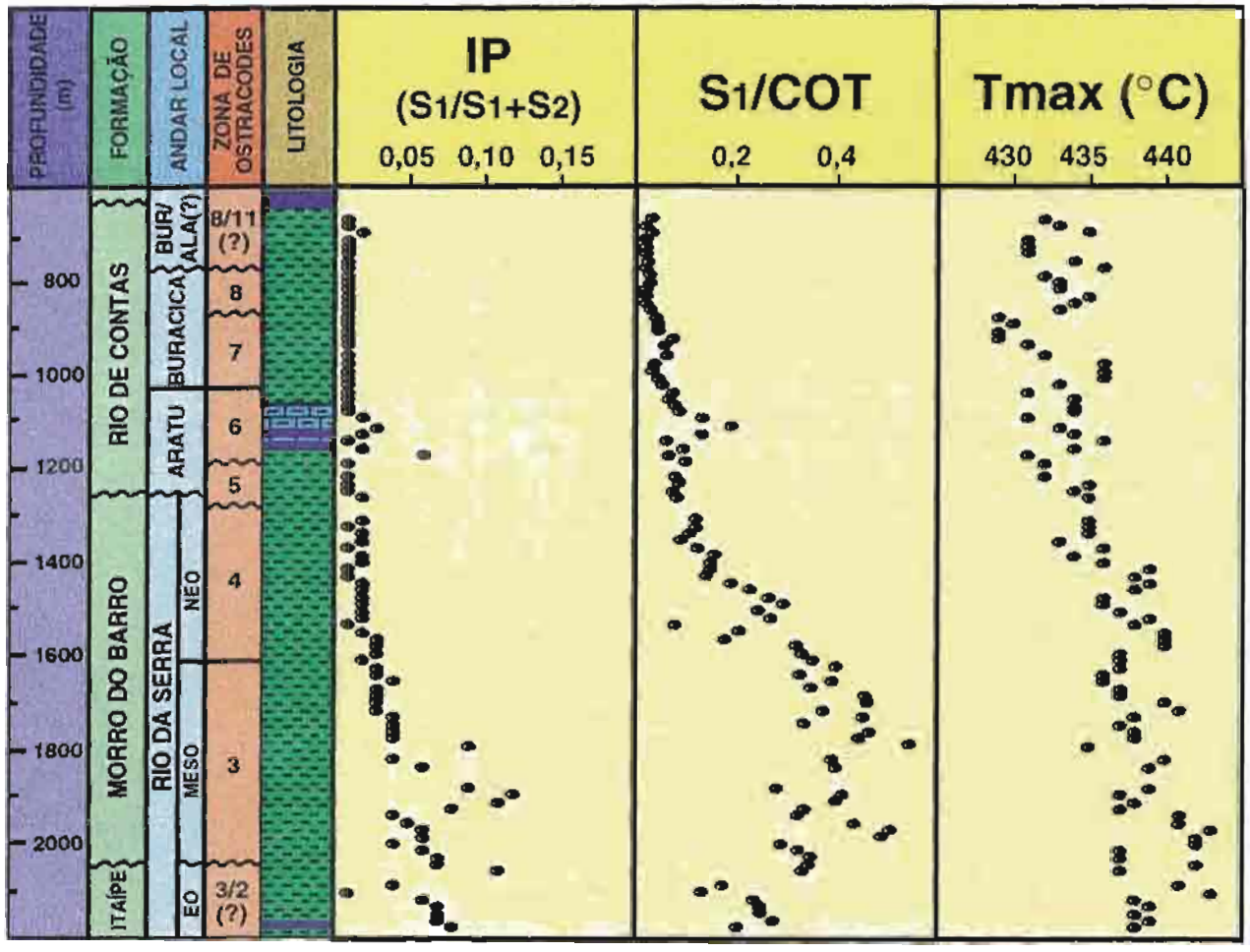


Figura 13 - Variação dos parâmetros Índice de Produção (IP), razão entre a quantidade de hidrocarbonetos livres e o teor de carbono orgânico total (S_1/COT), e temperatura máxima da pirólise (Tmax) no poço 1-BAS-64.

O valor de S_2 (potencial gerador de hidrocarbonetos) representa a massa de hidrocarbonetos originados pelo craqueamento do querogênio durante o processo de pirólise, e depende da quantidade e qualidade da matéria orgânica presente na rocha. Na seção investigada, o S_2 varia entre 2,12 e 111,90mgHC/gRocha (Figura 12). Valores elevados de S_2 (em torno de 50mgHC/gRocha) são observados no intervalo de 1300 a 1700m de profundidade (meso/neo-rio-da-serra). No intervalo entre 1700 e 2200m (Eo/Mesorio-da-serra) os valores são, em média, mais baixos: de 10 a 20mgHC/gRocha. No intervalo de 850 a 1300m, o potencial gerador oscila entre 3 e 111mgHC/gRocha, com média em torno de 20-30mgHC/gRocha. No intervalo acima de 850m de profundidade, os valores são mais baixos: entre 2 e 11mgHC/gRocha (Figura 12).

O gráfico de COT *versus* S_2 (Figura 14) revela a existência de dois grupos de amostras: as de idade Rio da Serra e as de idade Aratu a Jiquiá. Para um mesmo valor de COT, as amostras do primeiro grupo tendem a apresentar valores de S_2 maiores do que as amostras do segundo grupo, indicando que a matéria orgânica do Andar Rio da Serra é mais rica em hidrogênio. Este fato pode refletir tanto uma contribuição de matéria orgânica de natureza e composição distintas, quanto diferenças no grau de preservação durante a deposição das rochas dos dois grupos. Ainda no gráfico de COT *vs.* S_2, observa-se que as retas que representam a relação entre estes dois parâmetros intercepta o eixo das abcissas em 1% de COT. Langford & Blanc-Valleron (1990) interpretam esta feição como o resultado do efeito de adsorção dos hidrocarbonetos pela matriz mineral durante a pirólise, sendo necessário um teor mínimo de matéria orgânica para que os hidrocarbonetos gerados possam ser detectados.

O valor de S_3 representa a quantidade de dióxido de carbono produzido durante a pirólise, que é função da abundância de oxigênio no querogênio, dependendo do tipo e composição da matéria orgânica e do seu grau de oxidação. Na seção estudada, os valores de S_3 variaram de 0,24 a 1,01mgCO_2/gRocha (Tabela 1 e Figura 12), sendo observados valores mais elevados na seção de idade Aratu/Jiquiá (média em torno de 0,6-0,7) do que na seção Rio da Serra (média em torno de 0,3).

O gráfico de COT *vs.* S_3 (Figura 15) mostra os mesmos grupos de amostras observados no gráfico anterior (Figura 14). Para um mesmo valor de COT, as amostras de idade Aratu a Jiquiá tendem a mostrar valores de S_3 maiores (Figura 15), o que caracteriza uma matéria orgânica mais rica em oxigênio do que as de idade Rio da Serra. Isto pode refletir tanto tipos diferentes de matéria orgânica, quanto diferenças no grau de oxidação do ambiente deposicional. Tendo em vista que o valor de S_3 também pode ser afetado pela contribuição de

CO_2 derivado da decomposição dos carbonatos durante a pirólise (Espitalié *et al.*, 1985) , essas interpretações devem ser encaradas com precaução.

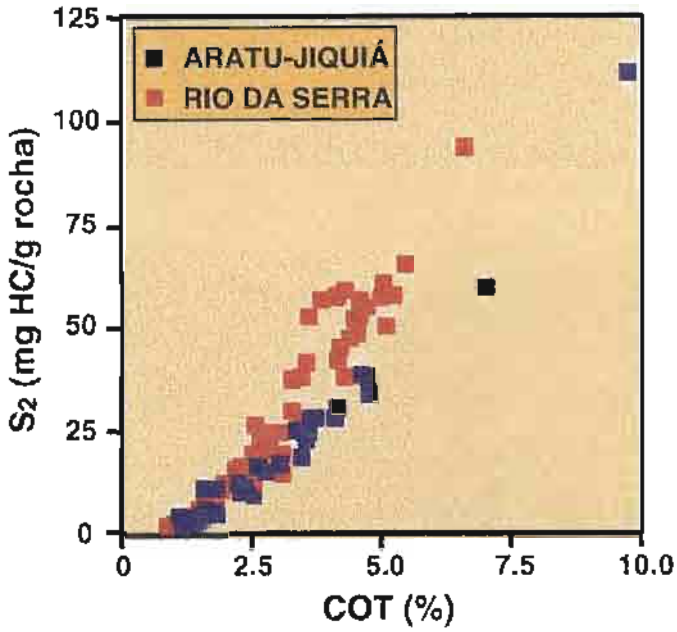


Figura 14 - Gráfico do teor de carbono orgânico total (COT) *versus* potencial gerador (S_2) para amostras do poço 1-BAS-64.

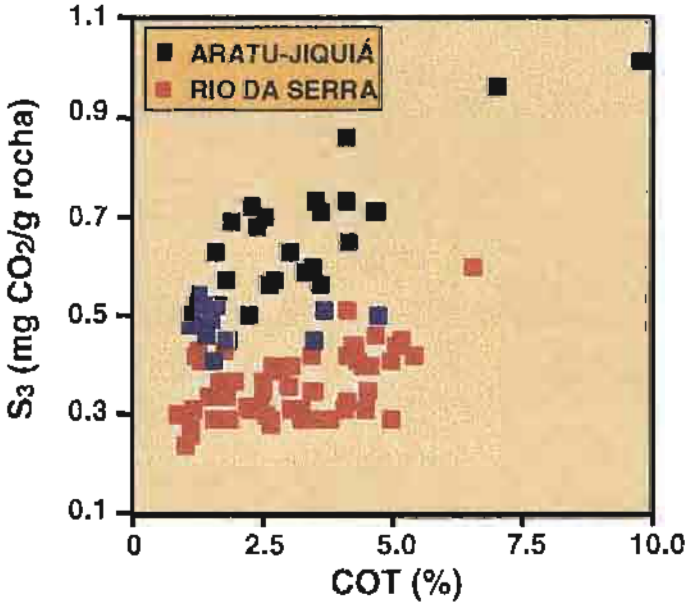


Figura 15 - Gráfico do teor de carbono orgânico total (COT) *versus* quantidade de CO_2 liberado na pirólise (S_3), para as amostras do poço 1-BAS-64.

Os valores dos índices de hidrogênio (IH) e de oxigênio (IO), calculados respectivamente pela razão entre os valores de S_2 e S_3 e o valor de COT, indicam a proporção destes elementos no querogênio. Os gráficos de COT *vs.* S_2 e de COT *vs.* S_3 (Figuras 14 e 15) indicam que a matéria orgânica nos sedimentos de idade Rio da Serra é mais rica em hidrogênio e mais pobre em oxigênio do que a de idade Aratu a Jiquiá. Entretanto, a variação dos valores de IH e IO com a profundidade (Figura 16) mostra que a composição da matéria orgânica oscila significativamente em cada andar. Como tendência geral, observa-se que o IH aumenta da base da seção investigada (200-300mgHC/gCOT), atingem um máximo no meso/neo-rio-da-serra (1100-1500mgHC/gCOT), e tornam a decrescer, chegando a valores em torno de 300mgHC/gCOT, no topo da seção (Figura 16). Teoricamente, não deveriam ser encontrados valores de IH maiores do que 1200mgHC/gCOT, pois este valor corresponde ao resultado do completo craqueamento de um n-alcano. No entanto, no caso de rochas sedimentares com betume rico em parafinas de alto peso molecular (característica comum na matéria orgânica do tipo I; Tissot & Welte, 1984), uma fração significativa do betume não é liberada no pico S_1, uma vez que são necessárias temperaturas muito altas para volatilizar esses compostos. Como conseqüência, parte do betume é incorporada ao S_2, o que resulta em valores mais altos de IH.

O Índice de Oxigênio, por sua vez, apresenta um comportamento oposto ao verificado para o Índice de hidrogênio (Figura 16). Observa-se que os valores de IO são mais altos na base da seção investigada (30-40mgCO_2/gCOT), diminuindo até atingir um mínimo no meso/neo-rio-da-serra (cerca de 10mgCO_2/gCOT), e tornam a aumentar em direção ao topo da seção (30-40mgCO_2/gCOT). O contraste entre os comportamentos das curvas de IH e IO é verificado não só na tendência geral das curvas, como também em nível de detalhe, verificando-se que cada redução do IH é acompanhada por um incremento do IO e vice-versa. Este padrão de covariância inversa está representado no gráfico de IO *vs.* IH (Figura 17), com os dados distribuídos ao longo de uma reta com coeficiente angular negativo. Este gráfico, empregado para caracterizar diferentes tipos de querogênio de rochas geradoras, foi proposto por Tissot *et al.* (1974) como equivalente ao gráfico O/C *vs.* H/C, desenvolvido originalmente para caracterização de carvões (van Krevelen, 1961 *in* Tissot & Welte, 1984). A distribuição dos dados no diagrama do tipo Van Krevelen permite classificar o querogênio das amostras analisadas como do tipo I, de origem algálica, e caracterizado pelo predomínio de estruturas alifáticas (Tissot & Welte, 1984).

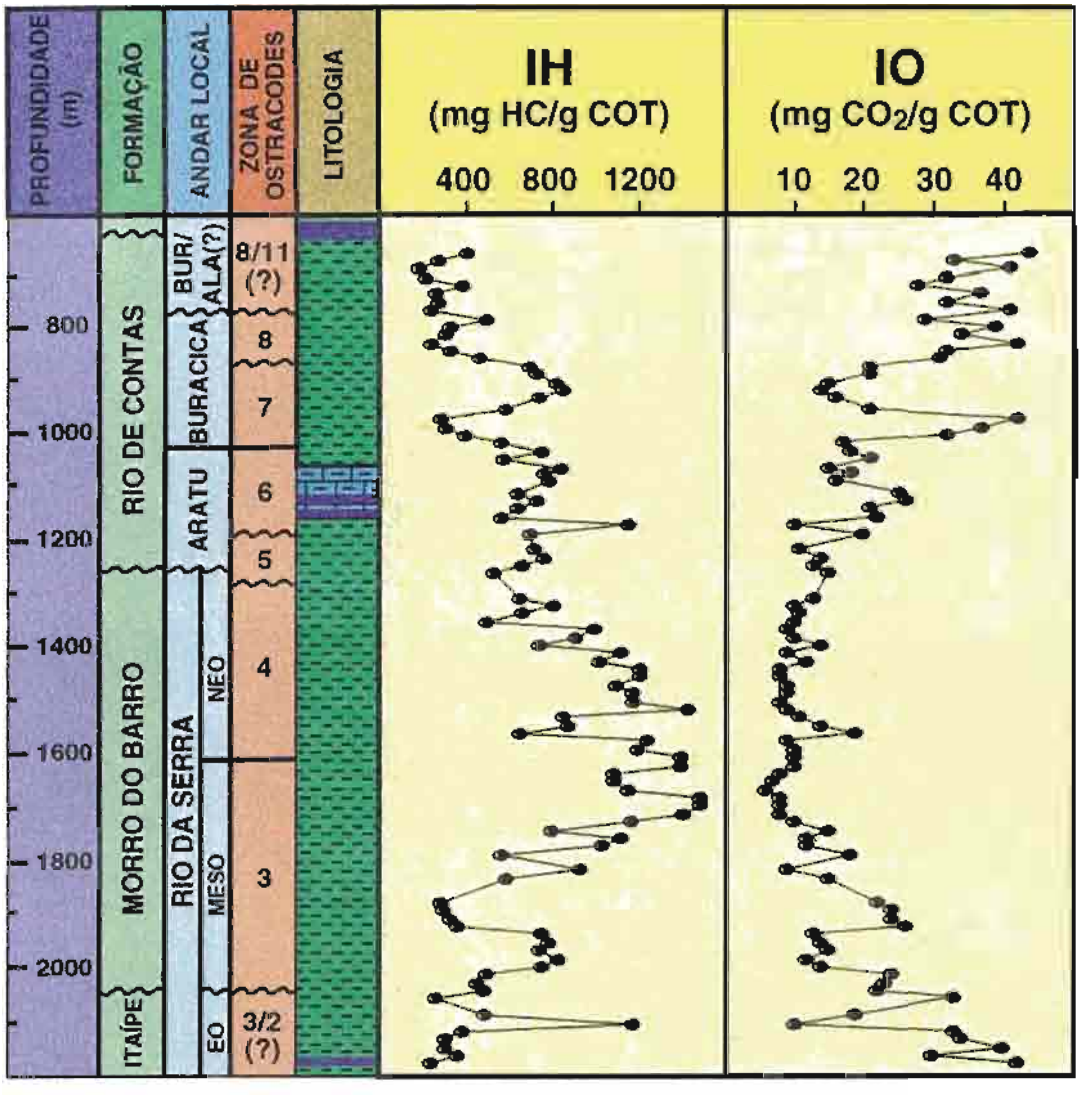


Figura 16 - Variação dos índices de hidrogênio (IH) e de oxigênio (IO) em função da profundidade, no poço 1-BAS-64.

Diferenças significativas são observadas entre os diversos grupos de organismos no que se refere à quantidade de hidrogênio e oxigênio que possuem em vida. Os vegetais planctônicos são compostos principalmente por proteínas (cerca de 50%), lipídios (entre 5 e 25%) e carbohidratos (até 40%). Os vegetais superiores, de origem terrestre, são

constituídos essencialmente por lignina (15 a 25%) e celulose (30 a 50%), substâncias que exercem a função de sustentar a planta, e, secundariamente, por proteínas e lipídios. Já a matéria orgânica de origem bacteriana é composta principalmente por proteínas (cerca de 50%) e lipídios (mais de 10%). Como resultado destas diferenças composicionais, a matéria orgânica derivada de vegetais terrestres apresenta razões H/C na faixa de 1,3 a 1,5, enquanto a matéria orgânica de origem algálica mostra razões H/C de 1,7 a 1,9 (Tissot & Welte, 1984). A proporção original de H e O na matéria orgânica, no entanto, pode ser modificada completamente, como no caso de ambientes óxicos, onde os processos de alteração levam de modo geral a um enriquecimento do conteúdo de oxigênio e a um empobrecimento relativo em hidrogênio. Em ambientes redutores, por outro lado, a composição original tende a ser preservada (Demaison & Moore, 1980).

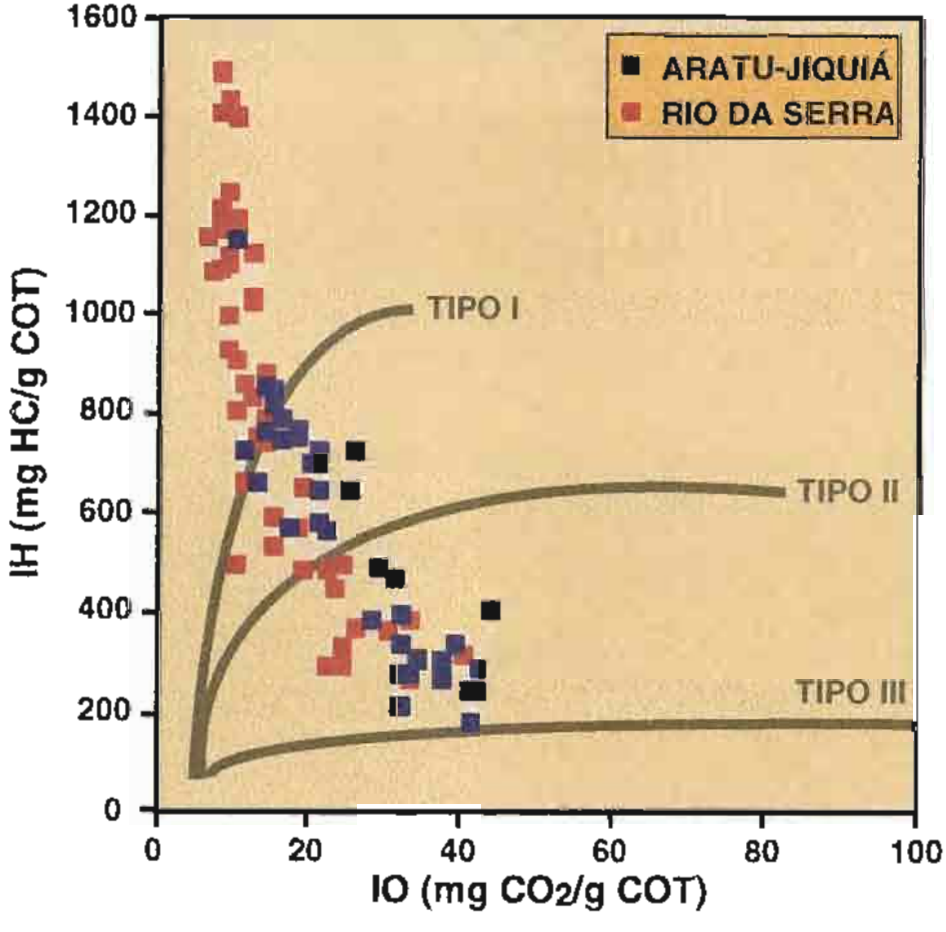


Figura 17 - Diagrama do tipo *Van Krevelen* mostrando os valores de IH e IO das amostras do poço 1-BAS-64.

Os valores de IH e IO sugerem que a matéria orgânica da seção investigada é essencialmente do tipo I e, portanto, de natureza autóctone (principalmente algas). Entretanto, é possível que um maior aporte de matéria orgânica de origem terrestre tenha ocorrido nos intervalos de idade eo-rio-da-serra e buracica/jiquiá onde o IH apresenta valores de 300 a 400mgHC/gCOT e o IO alcança até 40mgCO_2/gCOT (Figuras 16 e 17). Estas variações também podem ser atribuídas às condições de preservação vigentes durante a deposição dos sedimentos. Neste caso, as variações de IH e IO poderiam ser interpretadas como o resultado da alternância de condições predominantemente anóxicas (redutoras) ao longo da deposição da maior parte do meso/neo-rio-da-serra, e de condições dominantemente sub-óxicas/óxicas quando da deposição do eo-rio-da- serra e do Aratu/Jiquiá.

4.3 - Petrografia Orgânica

A análise visual do querogênio ao microscópio, sob luz transmitida e ultravioleta, permitiu identificar a natureza da matéria orgânica presente, bem como seu grau de evolução térmica. Foram identificados três grupos principais de macerais: vitrinita e inertinita (agrupadas sob a denominação de matéria orgânica lenhosa), liptinita, e matéria orgânica amorfa (Tabela 1 e Figura 18). A liptinita compreende os pólens, esporos, algas e cutículas vegetais. A vitrinita e a inertinita envolvem os macerais originados de vegetais terrestres, como a colinita, telenita, fusinita e semifusinita). O termo matéria orgânica amorfa denomina todos os constituintes orgânicos desprovidos de estrutura aparente na escala de observação de microscópio ótico, incluindo a matéria orgânica de origem fitoplanctônica ou bacteriana, bem como o produto da degradação de algas ou vegetais terrestres (Tyson, 1994).

As amostras analisadas apresentam um querogênio constituído essencialmente por matéria orgânica amorfa, com teores variando entre 90 e 100% (Figura 18). A matéria orgânica amorfa ocorre com aspectos variados: globular a dispersa, arredondada a angulosa e com granulação fina a grossa (Figura 19a e b). Sob luz ultravioleta, a matéria orgânica amorfa mostra tanto ausência de fluorescência quanto cores do amarelo ao laranja (Figura 20). No topo da seção, evidencia-se o predomínio de cores de fluorescência de amarelo a laranja-claro, enquanto na porção basal dominam as cores laranja-médio a escuro, o que indica um aumento do grau de evolução térmica, como já indicado pela pirólise. Os elevados valores de IH sugerem uma origem fitoplanctônica para a matéria orgânica amorfa, uma vez que a degradação de vegetais

terrestres teria resultado em valores de IH significativamente menores. Também não pode ser descartada, a possibilidade de uma contribuição significativa de biomassa de origem bacteriana. A presença de matéria orgânica amorfa sem fluorescência em algumas amostras, mesmo sob baixo grau de evolução térmica, indica que ocorreu retrabalhamento durante sua deposição.

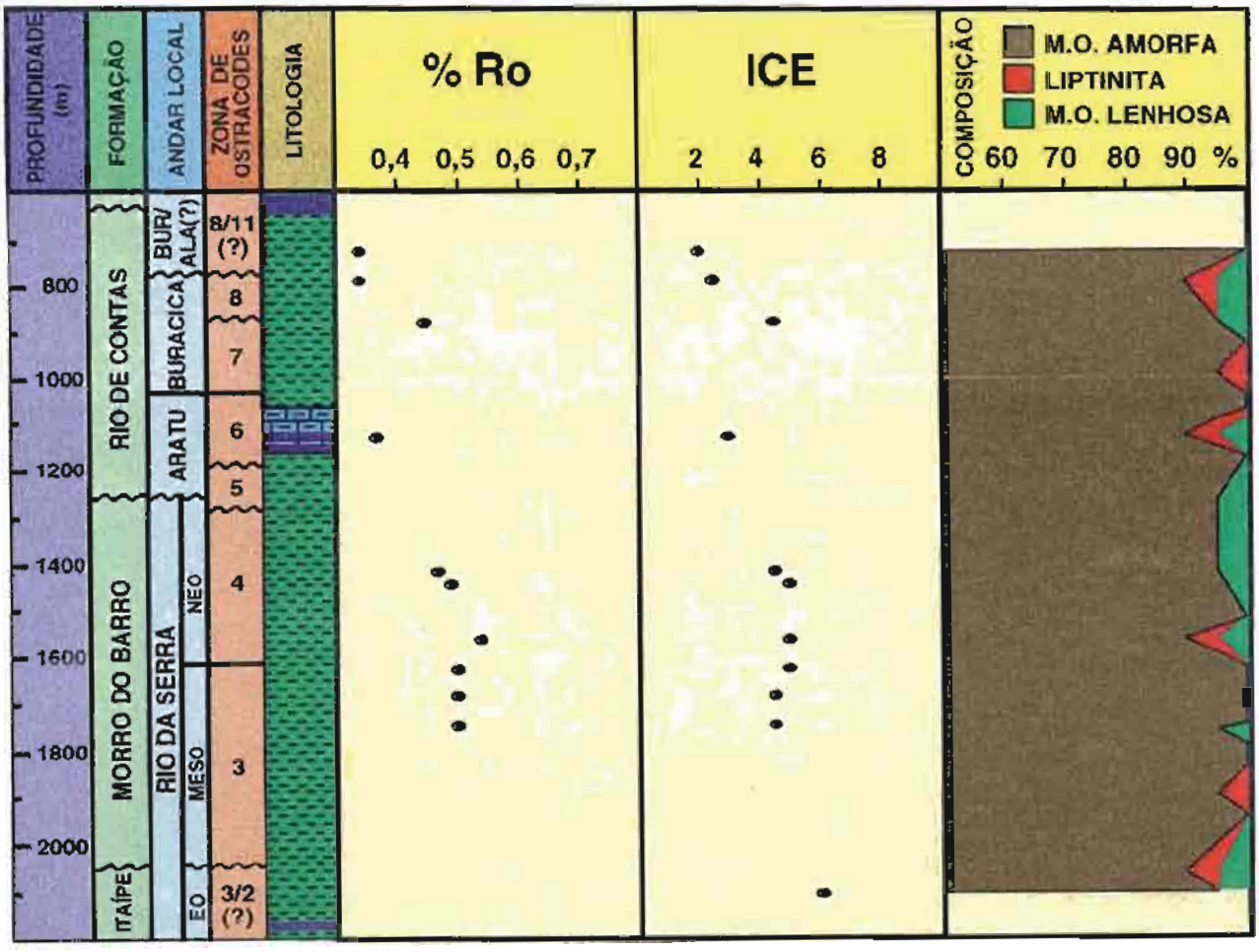


Figura 18 - Variação da reflectância da vitrinita (%Ro), índice de coloração de esporos (ICE), e da composição da matéria orgânica (M.O.), obtidos a partir das análises petrográficas das amostras do poço 1-BAS-64.

Os macerais dos grupos da liptinita e a matéria orgânica lenhosa variam de traços a teores de até 5% (Figura 18). O grupo da liptinita é representado por fragmentos de

cutículas vegetais, esporos (Figura 21), algas *Botryococcus* (Figura 22) e betume sólido. Nas amostras do topo do Andar Aratu e dos andares Buracica/Jiquiá é maior a abundância relativa de *Botryococcus*, algas coloniais existentes desde o Carbonífero e importantes constituintes de carvões do tipo *boghead*. Atualmente, estas algas ocorrem em rios e lagos de salinidades e climas diversos, embora sejam mais frequentes em lagos de águas doces a salobras e levemente alcalinas. A maior parte de seu registro fossilífero está associado a sedimentos lacustres de água doce, fluviais ou lagunares (Tyson, 1994). A maior presença de *Botryococcus* indica portanto um maior aporte de águas doces durante a deposição dos sedimentos de idade neo-aratu/jiquiá, o que está de acordo com as indicações da palinologia da existência um clima progressivamente mais úmido neste período (Picarelli & Grillo, 1996).

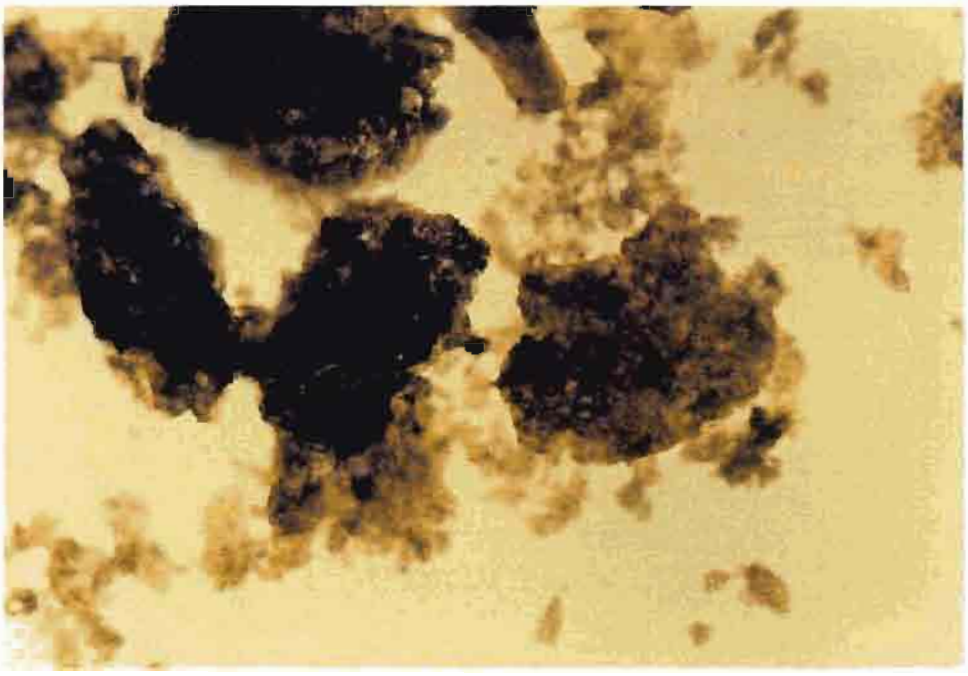
Em uma das amostras do Andar Buracica (ex:990/995m) também foi observada a presença de alguns exemplares de algas tasmanáceas retrabalhadas. Estas algas, do grupo das prasinófitas, ocorrem do Cambriano ao Recente, sendo geralmente associadas a sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica depositados sob condições anóxicas, como nos folhelhos pretos dos mares epicontinentais paleozóicos (Tyson, 1994). A presença de exemplares retrabalhados destas algas associada à ocorrência de sedimentos paleozóicos sotopostos a seção *rift* (Netto *et al.*, 1994), sugere que este intervalo representa um período de soerguimento e erosão das bordas da bacia.

A matéria orgânica lenhosa (Figura 23) ocorre em baixos teores, oa quais não são suficientes para justificar as oscilações verificadas nos valores de IH e IO, embora pontualmente exista uma coincidência entre o aumento do IO, a redução do IH e o incremento do teor de matéria orgânica lenhosa (ex: 1560/1562m e 1890/1892m). A evidência de retrabalhamento (ausência de fluorescência) da matéria orgânica amorfa em algumas amostras, sugere que esta seja a causa principal das variações de IO e IH. De fato, especialmente na seção de idade aratu a jiquiá, observa-se uma relação direta entre a redução do IH e a presença em proporções significativas de matéria orgânica amorfa retrabalhada.

Em suma, a integração dos dados de pirólise e de petrografia orgânica sugerem que a matéria orgânica é essencialmente de origem algálica, e que as variações dos índices de hidrogênio e oxigênio se devem, principalmente à alternância entre condições anóxicas (redutoras) e subóxicas/óxicas durante a deposição da coluna sedimentar analisada.

Sob luz transmitida, foi determinado o Índice de Coloração de Esporos (ICE; Anexo 1 e Figura 18), que permitiu a avaliação do grau de evolução térmica. Os valores de ICE variaram entre 2,0 e 6,0, indicando que a seção estudada apresenta um baixo grau de evolução térmica, concordando os dados de fluorescência e de pirólise *Rock-Eval* (Tmax e IP).

(a)



(b)

Figura 19 - Fotomicrografia em luz branca transmitida, com objetiva de 16X. Matéria orgânica amorfa com aspecto disperso, na amostra coletada a 1935,0/1937,5m (**a**); e com aspecto agregado, na amostra a 1680,0/1682,5m (**b**), do poço 1-BAS-64.

Figura 20 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente, com objetiva de 16X. Matéria orgânica amorfa sem fluorescência (partículas marrom escuras) e com fluorescência variando de laranja clara a escura, na amostra a 1755,0/1757,5m do poço 1-BAS-64.

Figura 21 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente, com objetiva de 40X. Fitoclasto de cutícula com fluorescência laranja clara intensa, na amostra a 990/995m do poço 1-BAS-64.

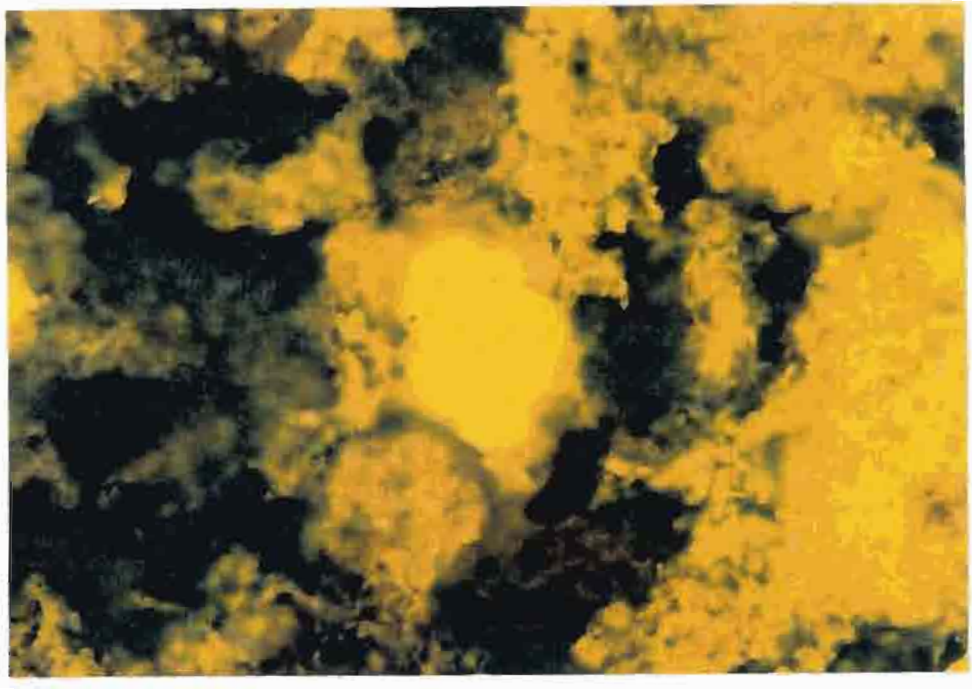


Figura 22 - Fotomicrografia em luz ultravioleta incidente, com objetiva de 40X. Colônia de algas de água doce do tipo *Botryococcus* com fluorescência amarela intensa, na amostra a 785/790m do poço 1-BAS-64.

Figura 23 - Fotomicrografia em luz branca transmitida, com objetiva de 10X. Fitoclasto de matéria orgânica lenhosa com forma alongada, na amostra a 1125/1130m do poço 1-BAS-64.

4.4 - Isótopos estáveis de carbono e oxigênio dos carbonatos

As análises de espectrometria de massas revelaram uma significativa oscilação nos valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ na fração carbonática das amostras selecionadas (Tabela 1 e Figura 24). A variação de $\delta^{18}O_{CARB}$ em função da profundidade revela uma tendência geral de aumento dos valores (de cerca de -3 a +3‰) da base do Rio da Serra ao Aratu, e de decréscimo (de cerca de +3 a 0‰) a partir do topo do Aratu até o Jiquiá. A esta tendência geral, superpõe-se uma oscilação nos valores de $\delta^{18}O$ de frequência mais alta e amplitude da ordem de 1 a 2‰. A curva de $\delta^{13}C_{CARB}$, por sua vez, tem início com valores positivos de até 5‰ no eo-rio-da-serra, mantém-se relativamente estável (entre 1 e 3‰) no meso-rio-da-serra e na porção basal do neo-rio-da-serra, passando então a oscilar bruscamente de 0.5 a 4,0‰ até o Jiquiá (Figura 24).

A análise isotópica do carbono e oxigênio de carbonatos lacustres tem se mostrado uma ferramenta de grande utilidade em estudos paleolimnológicos e paleoclimáticos (ver Talbot, 1990; Talbot & Kelts, 1990; Kelts &Talbot, 1990; e referências neles contidas). Por representar uma média do sinal isotópico de todos os tipos de carbonato formados no ambiente deposicional (carapaças de organismos, carbonatos primários, diagenéticos, *etc*), a razão isotópica medida em rocha total e sua aplicação em estudos paleoambientais têm sido vistas com reservas. No entanto, trabalhos realizados em diversas bacias sedimentares tenham demonstrado a validade do uso deste método como ferramenta peleoambiental e estratigráfica (Takaki & Rodrigues, 1984; Rodrigues & Takaki, 1987, Shackleton *et al.*, 1993; Azevedo, 1994).

O oxigênio apresenta três isótopos estáveis, dos quais os mais abundantes são o ^{16}O e o ^{18}O, representando 99,7630% e 0,1995% da ocorrência de oxigênio, respectivamente. Já o carbono ocorre sob a forma de 12 isótopos, sendo mais abundantes os isótopos estáveis ^{12}C (98,89%) e ^{13}C (1,11%). Os isótopos, embora representantes de um mesmo elemento químico, apresentam pequenas diferenças em suas propriedades físico-químicas, decorrentes das variações no número de neutrons. Estas diferenças são reponsáveis por modificações na composição isotópica dos elementos durante as reações químicas denominadas de fracionamento isotópico.

A composição isotópica do oxigênio dos carbonatos primários, isto é, daqueles precipitados diretamente do carbonato dissolvido na água, depende basicamente da temperatura de precipitação do mineral e da composição isotópica do oxigênio da água. A temperatura afeta

o processo de fracionamento isotópico de tal modo que o decréscimo de temperatura da água resulta no enriquecimento relativo em ^{18}O no carbonato precipitado, enquanto o aumento de temperatura tem um efeito contrário (Stuivier, 1970). O fator de fracionamento isotópico em função da temperatura (expresso em $\delta^{18}O$) relacionado à precipitação de calcita, é de cerca de 0,26‰/°C (Craig, 1965). A composição isotópica da água, por sua vez, depende da composição da água de influxo (água subterrânea, de escoamento superficial e da chuva), do balanço entre influxo e efluxo de água e das perdas por evaporação. Em lagos hidrologicamente abertos (onde o influxo é igual ao efluxo) o tempo de residência da água no lago é relativamente pequena, de modo que a água do lago é constantemente renovada, tendo uma composição isotópica semelhante àquela do influxo. Em lagos fechados, por outro lado, o tempo de residência da água é maior, sujeitando-a ao efeito da evaporação. Como a água evaporada é enriquecida em ^{16}O, e sua precipitação não ocorre necessariamente no mesmo corpo aquoso (ao contrário do que acontece nos oceanos), a água do lago tende a progressivamente enriquecida em ^{18}O, o que resulta no aumento do valor de $\delta^{18}O$ (Talbot, 1990; Kelts &Talbot, 1990; Talbot & Kelts, 1990).

Diversos estudos têm apontado o balanço hídrico (influxo *vs.* evaporação) como um fator mais importante do que a temperatura no controle da evolução isotópica do oxigênio dos carbonatos precipitados em sistemas lacustres (Talbot, 1990; Kelts &Talbot, 1990; Talbot & Kelts, 1990; Lister *et al.*, 1991; Talbot, 1994; Anadón *et al.*, 1994; Mohammed *et al.*, 1995; Valero Garcês *et al.*, 1995). O aumento da evaporação em relação ao influxo (balanço hídrico negativo) produz um enriquecimento no isótopo ^{18}O, resultando em valores mais positivos de $\delta^{18}O$, enquanto o aumento do influxo em relação à evaporação (balanço hídrico positivo) acarreta um enriquecimento no isótopo ^{16}O, resultando em valores mais negativos de $\delta^{18}O$. Assim, é possível relacionar as variações na composição isotópica do oxigênio às flutuações do nível de um lago, pois o balanço hídrico negativo resulta na redução do nível do lago, e o positivo, no aumento desse nível.

Estudos palinológicos indicam que a sequência *rift* da Bacia de Camamu depositou-se sob condições de aridez crescente do Rio da Serra ao Aratu (Picarelli & Grillo, 1996), o que sugere um aumento progressivo da evaporação em relação ao influxo de água no balanço hídrico do paleolago durante este período. Esta interpretação é compatível com a tendência geral mostrada pela curva de $\delta^{18}O_{CARB}$ (variando de cerca de -3 a +3‰), que aponta um enriquecimento em ^{18}O. Do Buracica ao Jiquiá, a palinologia indica condições de umidade crescente (Picarelli & Grillo, 1996), permitindo inferir que houve um progressivo aumento do

influxo de água no lago, o que está de acordo com o enriquecimento em ^{16}O mostrado pela curva de $\delta^{18}O_{CARB}$ neste período (de +3 a 0‰). As oscilações de frequência mais alta, superpostas à tendência geral da curva de $\delta^{18}O$, podem ser interpretadas como resultantes de flutuações climáticas de curta duração. Em suma, a composição isotópica do oxigênio dos carbonatos precipitados no paleolago *rift* da Bacia de Camamu reflete basicamente ciclos de diluição e concentração da água, como reflexo do balanço hídrico e do nível do lago. A magnitude e a persistência de cada excursão isotópica depende da intensidade e duração das flutuações climáticas.

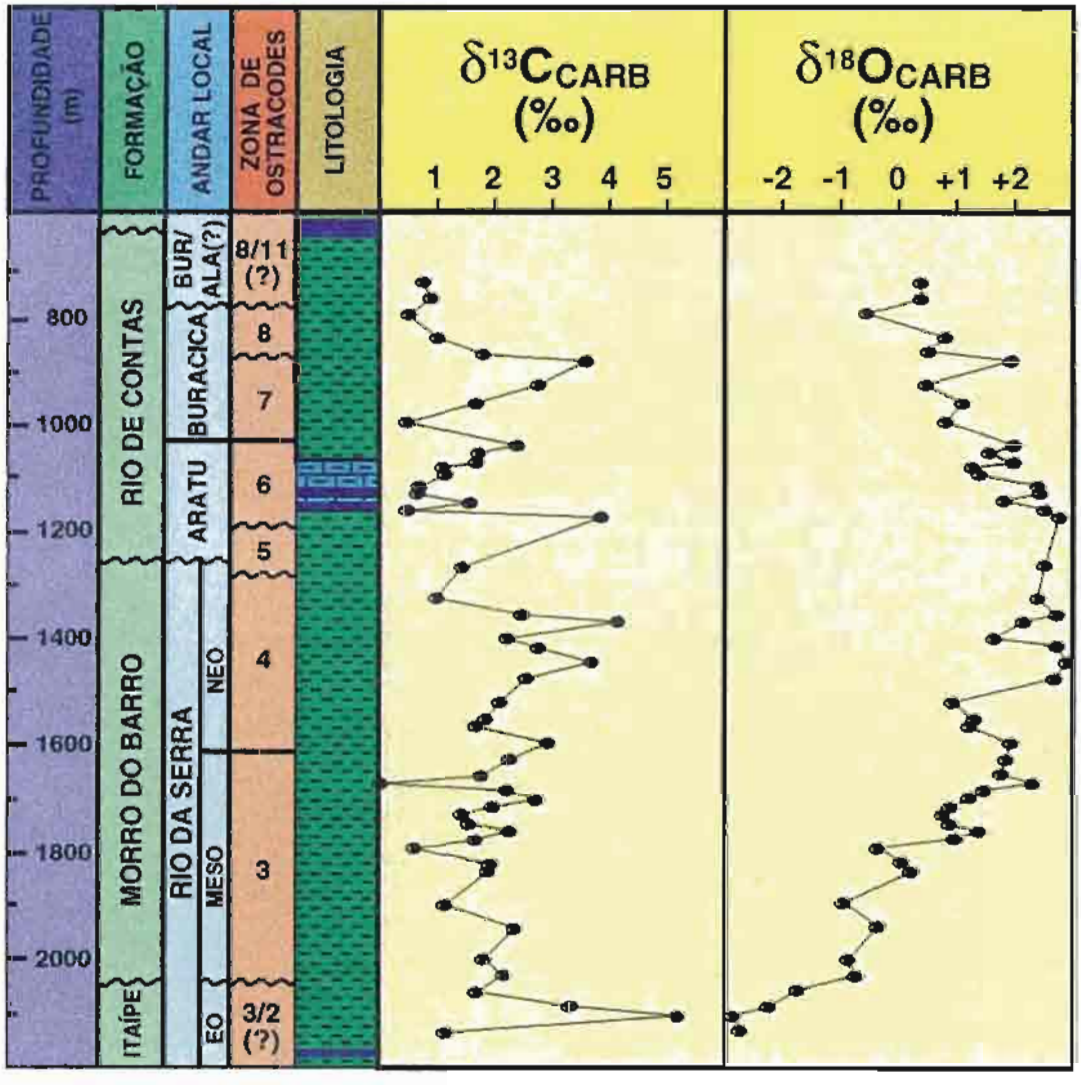


Figura 24 - Variação das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}C_{CARB}$) e de oxigênio ($\delta^{18}O_{CARB}$), na fração carbonática de amostras selecionadas do poço 1-BAS-64.

Embora a temperatura afete diretamente o processo de fracionamento isotópico do oxigênio na precipitação dos carbonatos, este efeito foi aparentemente menos importante do que o decorrente do balanço hídrico no caso estudado. A magnitude das variações de $\delta^{18}O_{CARB}$ (cerca de 6‰; entre -3 e +3‰) corresponderia a uma variação de temperatura da ordem de 25°C, muito acima do que seria esperado para uma bacia sedimentar que não sofreu mudanças significativas de latitude e altitude ao longo de sua evolução, conforme pode ser observado nas reconstituições paleoclimáticas realizadas por Barron & Washington (1982).

O nível de água de um lago *rift* também pode ser afetado significativamente por sua evolução tectônica, seja por movimentação vertical de blocos ou por eventos de soerguimento e/ou subsidência de caráter regional. Para que essas movimentações influenciem a composição isotópica da água devem afetar seu balanço hídrico: seja no influxo, modificando a área de drenagem; seja no efluxo, aumentando a superfície do lago (incremento da evaporação) ou permitindo a conexão com outro(s) lago(s). No caso da Bacia de Camamu, a persistência de uma tendência de enriquecimento de determinado isótopo por períodos prolongados sugere que a evolução da curva de $\delta^{18}O_{CARB}$ foi controlada por variações climáticas de longo termo. Não pode se descartar, no entanto, a possibilidade de que algumas das oscilações de $\delta^{18}O_{CARB}$ de alta frequência possam ser, em parte, influenciadas por fatores tectônicos. Quanto a possibilidade de influência da diagênese sobre a composição isotópica do oxigênio dos carbonatos precipitados secundariamente, tem se verificado que os valores de $\delta^{18}O$ não são modificados substancialmente em relação aos verificados nos carbonatos primários (Talbot & Kelts, 1990).

A composição isotópica do carbono do carbonato primário representa a composição isotópica do carbonato inorgânico dissolvido (CID) na água na época da precipitação, que pode ser afetada por diversos fatores. Com base na marcante tendência de covariância entre os valores de $\delta^{13}C_{CARB}$ e $\delta^{18}O_{CARB}$ verificada em lagos hidrologicamente fechados (como Turkana, Great Salt, Natron-Magadi e Bosumtwi), Talbot (1990), Kelts &Talbot (1990) e Talbot & Kelts (1990) sugerem que o valor de $\delta^{13}C_{CID}$ é essencialmente controlado pelo fenômeno de *outgassing*. Esse fenômeno, causado pela tendência ao equilíbrio entre o CO_2 dissolvido nas águas superficiais e o CO_2 atmosférico e pelo elevado tempo de residência da água neste tipo de lago, resulta na perda preferencial de CO_2 rico em ^{12}C da superfície da água e, consequentemente, em valores de $\delta^{13}C_{CID}$ progressivamente mais positivos. Nos lagos fechados, as regressões lineares dos valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ de carbonatos primários mostram coeficientes de correlação (r) maiores que 0,8. Já em lagos

hidrologicamente abertos, como o Lobsigensee (Suíça) e Little Lake (Canadá) o grau de covariância é baixo ($r < 0.7$), sendo observadas pequenas variações dos valores de $\delta^{18}O_{CARB}$ e/ou $\delta^{13}C_{CARB}$. Esse baixo grau de covariância é atribuído ao pequeno tempo de residência da água, que mantém a composição isotópica do carbonato relativamente uniforme, similar à do carbonato dissolvido na água de influxo.

A evolução das curvas de $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$ obtidas na sequência estudada (Figura 24) mostra que existe de modo geral uma correlação positiva entre estas duas razões, verificando-se que o aumento de $\delta^{18}O_{CARB}$ é acompanhado pelo aumento $\delta^{13}C_{CARB}$ (e vice-versa), ainda que com diferentes magnitudes. Apenas dois pontos constituem exceções significativas dentro deste padrão geral, e são curiosamente o valor mais baixo (0,04‰ a 1665,0/1667,5m) e mais alto (5,18‰ a 2100,0/2102,5m) de $\delta^{13}C_{CARB}$. A tendência geral de covariância entre $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$, associada à notável variação da razão isotópica do oxigênio, indicativa de um elevado tempo de residência, sugere que o paleolago de Camamu comportou-se como um sistema hidrologicamente fechado.

A aplicação do critério proposto por Talbot (1990), Kelts &Talbot (1990) e Talbot & Kelts (1990), no entanto, poderia levar a uma interpretação oposta. As regressões lineares dos valores de $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$ de cada andar resultaram em retas distintas e com baixos coeficientes de correlação (Figura 25), variando de 0.09 (no meso-rio-da-serra) a 0.67 (no Buracica/Jiquiá), os quais seriam indicativos de um sistema hidrológico aberto. Cabe ressaltar, que os estudos isotópicos desses autores envolveram seções sedimentares de 2.000 a 50.000 anos de duração, com densidade de uma a dez amostras/10^3anos. Já a seção analisada neste estudo, compreende um intervalo de tempo da ordem de 20 milhões de anos, com uma densidade de uma amostra/4×10^5anos. Nesse caso, um ciclo hidrológico pode estar representado por uma ou duas amostras, e um ciclo subsequente pode sequer ser amostrado, o que dificulta sobremaneira o emprego do coeficiente de correlação entre $\delta^{13}C_{CARB}$ e $\delta^{18}O_{CARB}$ como critério para caracterização do sistema hidrológico, conforme proposto por Talbot e Kelts. O baixo grau de covariância obtido também pode ser devido à influência de outros fatores sobre a composição isotópica do carbono nos carbonatos do paleolago de Camamu.

Um dos fatores a ser considerado é a salinidade, que controla o grau de solubilidade do CO_2 na água: o aumento de salinidade resulta na diminuição da quantidade de CO_2, e sua redução, no inverso. Consequentemente, os carbonatos precipitados a partir do CID de lagos de águas mais salgadas tendem a apresentar valores de $\delta^{13}C$ mais positivos do que os carbonatos precipitados a partir do CID de lagos de águas doces. As oscilações da curva de

$\delta^{18}O$, foram interpretadas como o produto de mudanças no balanço hídrico: desvios para valores negativos representariam fases de aumento do nível de água do lago com diminuição de salinidade, enquanto os desvios para valores mais positivos, corresponderiam a períodos de redução do nível do lago, com aumento de salinidade, o que está de acordo com a covariância observada entre $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$. As diferentes magnitudes das excursões isotópicas de $\delta^{13}C$ observadas ao longo da coluna sedimentar, no entanto, sugerem que outros fatores devem estar influenciando os valores de $\delta^{13}C$, além da alternância de ciclos de diluição e concentração da água e consequente mudanças de salinidade.

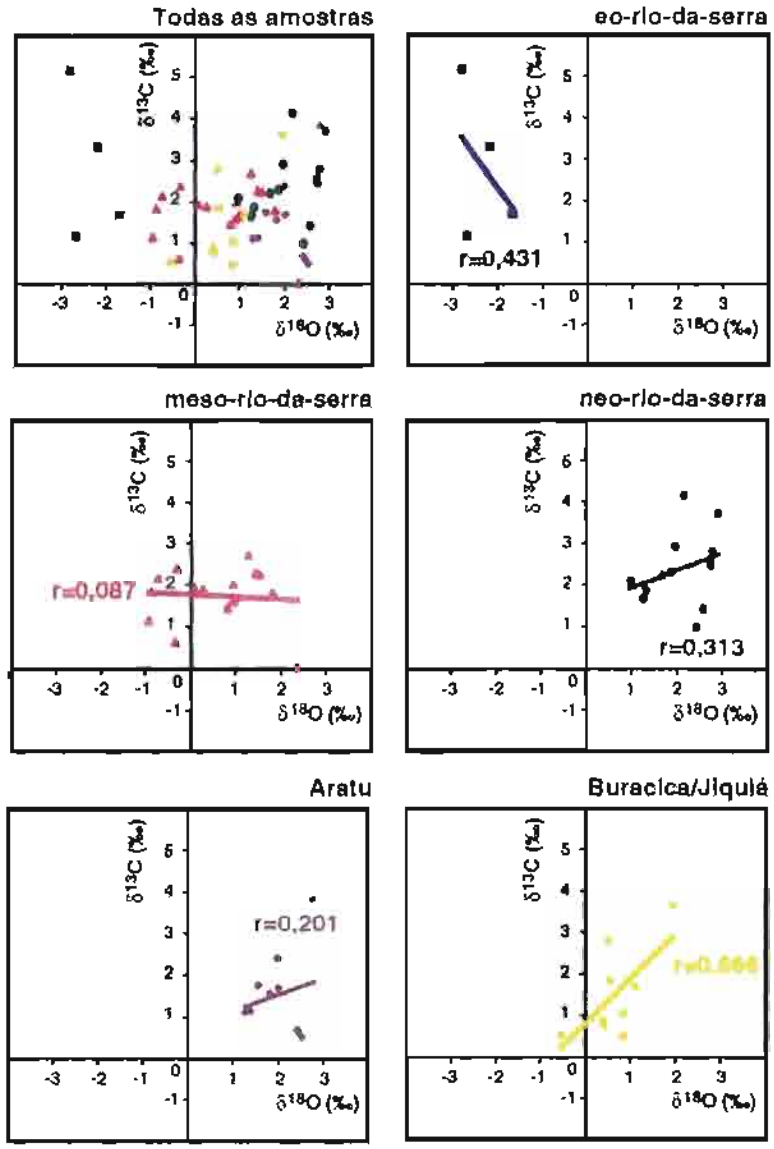


Figura 25 - Gráficos da razão isotópica do oxigênio ($\delta^{18}O$) *versus* razão isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) da fração carbonática, mostrando o conjunto das amostras (no alto à esquerda), e o comportamento de cada andar em separado com os respectivos de correlação (r) obtidos na regressão linear.

A atividade dos organismos também pode alterar significativamente a composição isotópica do CID. Durante o processo de fotossíntese, por exemplo, o carbono fixado pelos vegetais é enriquecido em ^{12}C ($\delta^{13}C$ de até -34‰) quando comparado ao carbono do CO_2 atmosférico ($\delta^{13}C$ em torno de -7‰). Nos períodos em que a produtividade primária aumenta significativamente, o CO_2 e o CID da porção superior da coluna d'água são progressivamente enriquecidos em ^{13}C, e os carbonatos precipitados mostram valores de $\delta^{13}C_{CARB}$ mais positivos (McKenzie, 1982). A composição isotópica do CID também pode ser afetada pela atividade dos organismos heterotróficos, uma vez que o CO_2 produzido pela respiração destes organismos é mais rico em ^{12}C, se comparado ao CO_2 atmosférico. Quando ocorre refluxo do CO_2 respirado em direção à superfície da água, a composição isotópica do CID é enriquecida em ^{12}C, tornando os carbonatos precipitados mais negativos.

A atividade dos microorganismos nos sedimentos do fundo de lagos pode igualmente modificar o pH das águas intersticiais, ocasionando a dissolução e a reprecipitação dos carbonatos primários presentes nos sedimentos. A composição isotópica do carbono dos carbonatos secundários precipitados nestas condições é controlada pela natureza desses processos microbiológicos. Nos lagos em que o processo de sulfato-redução é o dominante, o bicarbonato liberado durante a mineralização da biomassa herda a composição isotópica da matéria orgânica original, sendo portanto, mais rico em ^{12}C do que os carbonatos primários. Por outro lado, nos lagos onde o processo de metanogênese predomina, o carbono é liberado sob a forma de metano e bicarbonato. Devido ao intenso fracionamento isotópico, o metano gerado no processo é preferencialmente enriquecido em ^{12}C, e o bicarbonato gerado é enriquecido em ^{13}C em relação aos carbonatos primários. Assim, os carbonatos precipitados secundariamente sob influência de processos de sulfato-redução apresentam valores de $\delta^{13}C_{CARB}$ mais negativos do que os mostrados pelos carbonatos primários, enquanto os carbonatos diagenéticos formados sob influência de processos de metanogênese apresentam valores de $\delta^{13}C_{CARB}$ mais positivos.

4.5 - Isótopos estáveis de carbono da matéria orgânica

As análises de espectrometria de massas da matéria orgânica revelaram uma significativa variação dos valores de $\delta^{13}C$ da matéria orgânica ($\delta^{13}C_{MO}$) ao longo da seção

investigada (Tabela 1 e Figura 26). A curva de $\delta^{13}C_{MO}$ tem início com valores oscilando entre -30 e -27‰ no eo-rio-da-serra, mantém-se relativamente estável em torno de -30‰ no meso-rio-da-serra até a porção basal/média do neo-rio-da-serra, passando a apresentar repetidos desvios para valores mais positivos (até -22‰) a partir do topo do neo-rio-da-serra. O comportamento geral da curva de $\delta^{13}C_{MO}$ é bastante concordante com o mostrado pela curva de $\delta^{13}C_{CARB}$ (Figura 26).

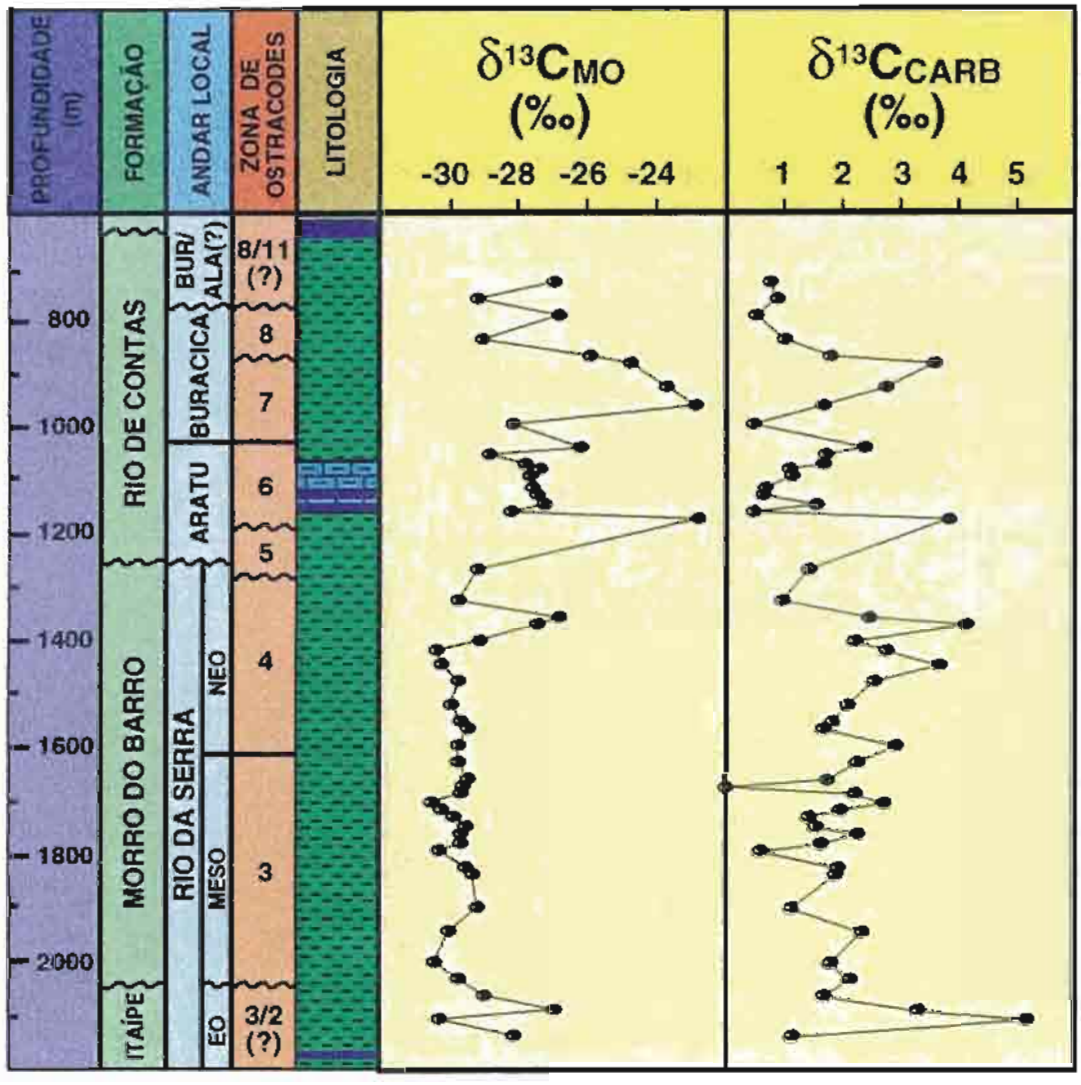


Figura 26 - Variação das razões isotópicas do carbono da matéria orgânica ($\delta^{13}C_{MO}$) e da fração carbonática ($\delta^{13}C_{CARB}$) nas amostras do poço 1-BAS-64.

O valor de $\delta^{13}C$ da matéria orgânica total de uma rocha sedimentar representa uma média ponderada dos valores de $\delta^{13}C$ dos componentes preservados da biomassa original, que refletem a natureza da matéria orgânica e a interação dos diversos processos bióticos (fotossíntese, heterotrofismo, *etc*), condicionados por fatores ambientais como salinidade, oxigenação, *etc*. A fixação do carbono na biosfera tem início com a fotossíntese, na qual o carbono fixado na matéria orgânica mostra-se depletado no isótopo ^{13}C, se comparado ao carbono do CO_2 utilizado como fonte. O grau de fracionamento isotópico (isto é, a depleção em ^{13}C) associado à fotossíntese é diretamente proporcional à concentração de CO_2 no meio (Freeman, 1991), de modo que a matéria orgânica formada sob condições de baixa concentração de CO_2 mostra-se menos depletada em ^{13}C (valores de $\delta^{13}C$ mais positivos) do que aquela gerada sob condições de alta concentração de CO_2. Quando há baixa concentração de CO_2, algumas algas e cianobactérias também podem fazer uso de HCO_3^- como fonte de carbono, enriquecendo ainda mais a biomassa em ^{13}C.

Diversos estudos (Deuser, 1970; Wong & Sacket, 1978; Freeman, 1991; Hollander *et al.*, 1993) têm apontado o aumento da produtividade primária como responsável pelos desvios para valores mais positivos de $\delta^{13}C$ verificados em sedimentos marinhos e lacustres. Segundo estes estudos, o aumento na demanda por carbono causado por níveis crescentes de produtividade diminui a concentração de CO_2 nas águas superficiais e o grau de fracionamento isotópico, resultando em uma biomassa progressivamente enriquecida em ^{13}C. Baixas concentrações de CO_2 também podem ser induzidas por fatores físico-químicos como temperatura, pH e/ou salinidade elevados (Freeman, 1991). Mello & Maxwel (1990), por exemplo, atribuem à elevada salinidade da água os valores de $\delta^{13}C$ entre -23 e -27‰ verificados em extratos orgânicos de amostras de sedimentos lacustres da margem continental brasileira.

O grau de fracionamento isotópico também depende do mecanismo de fotossíntese. Plantas que utilizam o ciclo de Calvin-Benson (C3) são mais depletadas em ^{13}C do que aquelas que empregam o ciclo de Hatch-Slack (C4) (Smith & Epstein, 1971). A maior parte das plantas terrestres (cerca de 95%) e do fitoplâncton emprega o ciclo C3 na fotossíntese (Tyson, 1994). A matéria orgânica derivada destes organismos apresenta valores de $\delta^{13}C$ variando principalmente entre -23 e -31‰. Já os organismos que empregam o ciclo C4 (plantas terrestres de clima quente e seco e fitoplâncton de águas salgadas) apresentam matéria orgânica com valores de $\delta^{13}C$ variando principalmente entre -10 e -14‰ (Tyson, 1994). Talbot & Livingstone (1989) atribuiram as variações isotópicas observadas na matéria orgânica dos

lagos Vitória e Rukwa (África oriental) a mudanças na proporção da contribuição de pantas dos tipos C3 e C4: nos períodos de clima árido predominava o aporte de gramíneas que empregam o ciclo C4 (resultando em valores de $\delta^{13}C$ mais positivos), enquanto nos períodos de clima úmido dominava a contribuição de plantas e algas que utilizam principalmente o ciclo C3 (valores de $\delta^{13}C$ mais negativos).

A matéria orgânica formada no nível trófico primário é consumida e degradada pela ação de outros organismos, causando modificações na composição isotópica original. O consumo da matéria orgânica primária por organismos heterotróficos aeróbicos, por exemplo, resulta na formação de um CO_2 (produto da respiração) depletado em ^{13}C, deixando a biomassa residual enriquecida neste isótopo e com valor de $\delta^{13}C$ entre 1 e 1,5‰ maior (mais positivo) do que o valor da biomassa original. A atividade dos organismos anaeróbicos resulta na produção de CO_2 e metano muito depletados em ^{13}C. Sob condições anóxicas, a atividade destes organismos é favorecida, gerando grandes quantidades de CO_2 e metano que se difundem na coluna d'água. A assimilação destas substâncias por outros organismos, como as bactérias autotróficas e metanotróficas que vivem na interface das zonas óxica/anóxica, resulta na formação de uma biomassa extremamente depletada em ^{13}C (Freeman, 1991). O impacto destes processos sobre a composição isotópica original é função da proporção de carbono reciclado.

Na seção investigada, o eo-rio-da-serra mostra valores de $\delta^{13}C_{MO}$ oscilando entre -26,8 e -30,2‰. Esses valores têm sido verificados em querogênios e betumes de sedimentos lacustres de diversas bacias sedimentares, e interpretados como indicativos de matéria orgânica predominantemente terrestre, depositada em ambiente lacustre de água doce (Powell, 1986; Talbot, 1988; Mello, 1988; Rodrigues *et al.*, 1988; Mello & Maxwell, 1990; Burwood *et al.*, 1994; Kuo, 1994). Os estudos organofaciológicos, no entanto, não revelaram a presença de quantidades significativas de matéria orgânica de origem terrestre nas amostras do intervalo citado. O valor mais negativo de $\delta^{13}C_{MO}$ verificado nesta seção (-30,2‰, no intervalo 2085,0/2087,5m; Tabela 1), corresponde ao valor mais alto de IH (1176mgHC/gCOT), COT (4,68%) e de $\delta^{13}C_{CARB}$ (5,18‰). O baixo valor de $\delta^{13}C_{MO}$ provavelmente reflete a incorporação de organismos que usaram metano depletado em ^{13}C produzido pelo processo de metanogênese. Esta interpretação está de acordo com o alto valor de $\delta^{13}C_{CARB}$, que sugere esses carbonatos são de natureza secundária, precipitados abaixo da interface água/sedimento sob a influência da atividade de bactérias metanogênicas. Os altos valores de COT e IH, por sua vez, indicam um período com boa produtividade primária e ótimas condições de preservação, o

que sugere uma deposição em lago anóxico, onde a metanogênese constitui-se no processo mais importante de alteração da matéria orgânica (Kelts, 1988 e Katz, 1990). Os intervalos adjacentes ao discutido acima mostram-se mais positivos em $\delta^{13}C_{MO}$, junto com valores mais baixos de $\delta^{13}C_{CARB}$, COT e IH, refletindo provavelmente fases de maior oxigenação da água e menor atividade de organismos metanogênicos.

Na seção de idade meso/neo-rio-da-serra os valores de $\delta^{13}C_{MO}$ apresentam pouca variação, oscilando entre -29 e -30‰, com exceção da porção mais superior, onde são alcançados valores de até -26,8‰ (Figura 26). Novamente, não foi constatada a presença significativa de matéria orgânica de origem terrestre, para justificar os valores negativos de $\delta^{13}C_{MO}$. Assim, estes valores também devem refletir a incorporação de organismos que utilizaram metano depletado em ^{13}C, produzido por metanogênese. Os altos valores de IH e teores de carbono orgânico, especialmente no intervalo de 1400 a 1800m (com IH maior que 800mgHC/gCOT e COT de 3 a 6%), indicam a persistência de níveis de moderada produtividade primária e ótimas condições de preservação.

Em suma, os sedimentos de idade rio-da-serra da Bacia de Camamu depositaram-se em um lago estratificado e estagnado, com baixa disponibilidade de sulfato (água doce) e de oxigênio (ambiente anóxico). Sob essas condições, é restringida a ação de bactérias aeróbicas e sulfato-redutoras. Deste modo, a alteração da matéria orgânica passa a ser realizada exclusivamente por bactérias metanogênicas, resultando não só em menores taxas de decomposição, como também em um produto final mais rico em hidrogênio.

A partir da porção superior da seção de idade neo-rio-da-serra, até o topo da sequência sedimentar estudada (entre 600 e 1400m; Figura 26) a curva de $\delta^{13}C_{MO}$ apresenta três grandes eventos isotópicos positivos: no topo do Neorio da Serra, no Aratu e no Buracica, todos relacionados a desvios positivos na curva de $\delta^{13}C_{CARB}$ e a altos valores de COT. Essas variações isotópicas não podem ser atribuídas a mudanças no tipo de matéria orgânica, já que as análises petrográficas não apontam alterações significativas na composição organofaciológica das amostras deste intervalo. Assim, esses eventos de enriquecimento em ^{13}C da matéria orgânica podem ser interpretados como resultantes de períodos de redução da concentração de CO_2 no ambiente deposicional devido ao aumento de salinidade da água e/ou ao incremento da produtividade primária.

No neo-rio-da-serra e Aratu são encontrados altos valores de COT/S, indicativos de um ambiente lacustre de água doce, enquanto no Buracica, os valores da razão COT/S são mais baixos, compatíveis com um ambiente de água mais salina. Estes resultados sugerem que

a salinidade não constituiu um fator determinante na redução da concentração de CO_2 dissolvido na água. Portanto, esses eventos isotópicos positivos provavelmente são resultantes do aumento da produtividade primária do lago.

Com base em estudos realizados em diversos ambientes marinhos e lacustres recentes, Hollander *et al.* (1993) observaram uma estreita relação entre a disponibilidade de nutrientes, a quantidade de CO_2 dissolvido na água, a produtividade primária, e o fracionamento isotópico do carbono, expresso pelo parâmetro $\Delta\delta^{13}C$, que consiste na diferença entre a razões isotópicas do CO_2 e da matéria orgânica particulada presentes na coluna d'água ($\Delta\delta^{13}C=\delta^{13}C_{CO_2}-\delta^{13}C_{MOP}$). Em períodos de alta produtividade, e consequentemente, de uma elevada demanda de CO_2, $\Delta\delta^{13}C$ diminui; enquanto nas fases de baixa produtividade primária e grande disponibilidade de CO_2, $\Delta\delta^{13}C$ aumenta.

O efeito da produtividade e do grau de preservação sobre o fracionamento isotópico e a qualidade da matéria orgânica foi determinado por Hollander *et al.* (1993) integrando dados de concentração de PO_4, nível de produtividade primária e grau de oxigenação coletados desde a década de 1930 no Lago Greifen (Suíça), com resultados de análises isotópicas ($\delta^{13}C_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{MO}$) e elementares (COT, IH, etc) de amostras de testemunhos. Como forma de adaptar o parâmetro $\Delta\delta^{13}C$ para aplicação em sedimentos antigos, esses autores propõem que o grau de fracionamento também pode ser expresso pela diferença entre as razões isotópicas do carbonato e da matéria orgânica ($\Delta\delta^{13}C= \delta^{13}C_{CARB}-\delta^{13}C_{MO}$), partindo da premissa de que estes representam, respectivamente, o CO_2 e a biomassa primária à época da deposição. Hollander *et al.* (1993) observaram que em períodos de baixa a moderada produtividade com anoxia, há uma correlação positiva entre os valores de IH e de $\Delta\delta^{13}C$, enquanto nas fases de alta produtividade primária e anoxia, há uma correlação inversa.

A aplicação deste critério na sequência sedimentar aqui estudada corrobora a interpretação dos dados de $\delta^{13}C_{MO}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$ discutida acima. O gráfico de $\Delta\delta^{13}C$ *vs.* IH para as amostras analisadas (Figura 27) mostra uma correlação positiva para a seção de idade rio-da-serra, e uma correlação inversa para as seção Aratu/Jiquiá. Estes resultados sugerem que o grau de preservação foi o fator determinante na formação dos sedimentos ricos em matéria orgânica da Formação Morro do Barro (idade rio-da-serra), enquanto a produtividade primária exerceu papel preponderante na Formação Rio de Contas (idade aratu/jiquiá).

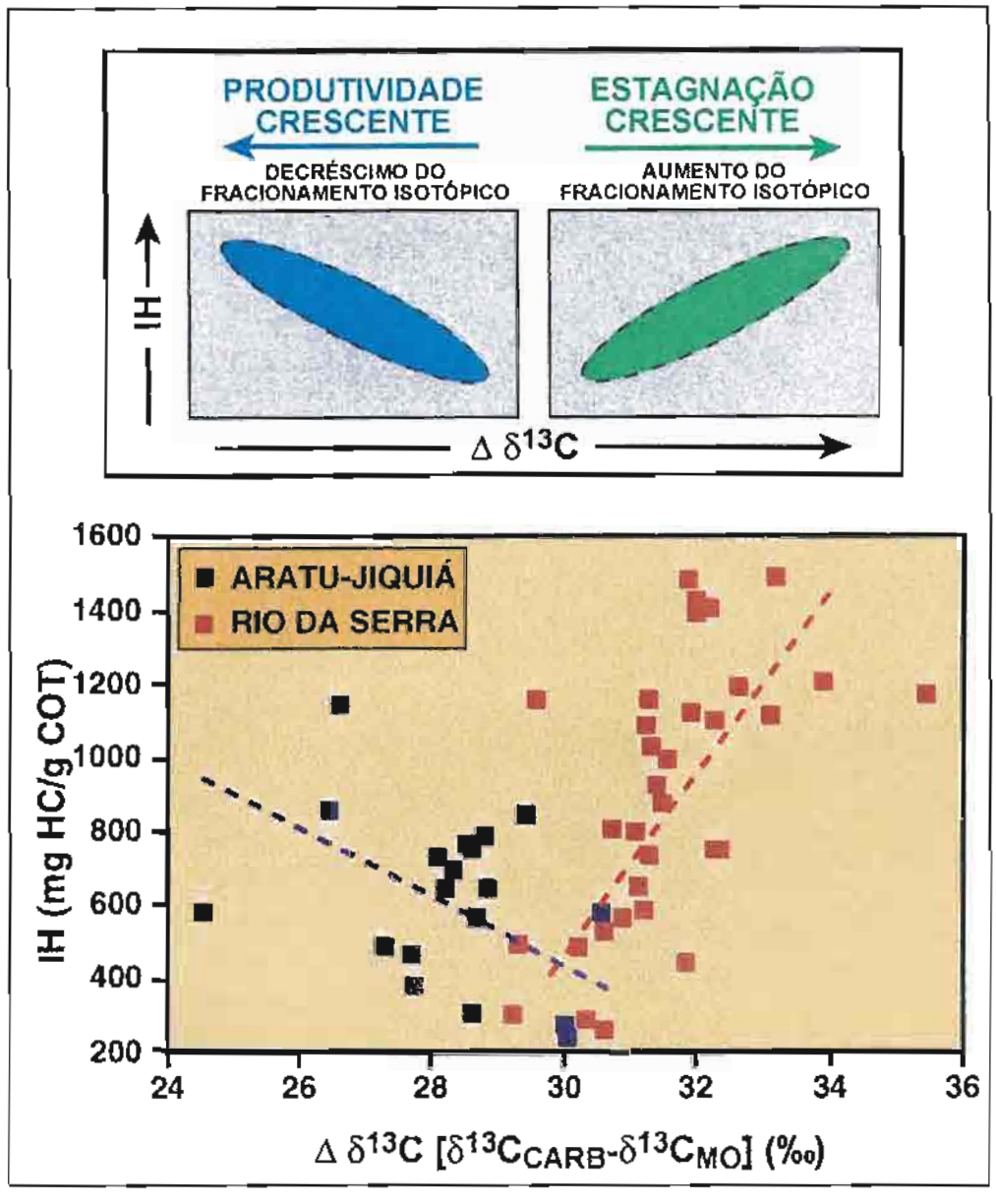


Figura 27 - Gráfico do diferencial entre as razões isotópicas do carbonato e da matéria orgânica ($\Delta\ \delta^{13}C$) *versus* índice de hidrogênio (IH). Acima, esquema proposto por Hollander et al. (1993) para definição do efeito da produtividade e da estagnação sobre o fracionamento isotópico e a qualidade da matéria orgânica.

Capítulo 5

Reconstituição paleolimnológica e sua implicação sobre a formação das rochas ricas em matéria orgânica

Para a reconstituição das características ambientais do lago eocretáceo da Bacia de Camamu, e a discussão sobre os fatores que controlaram e formação das rochas geradoras de petróleo presentes na seção *rift*, os conceitos básicos da limnologia e os aspectos mais importantes sobre a origem e evolução de sistema lacustres são aqui apresentados.

5.1 - Aspectos geológicos, físicos e químicos dos sistemas lacustres

Lagos são corpos d'água interiores sem ligação direta com o mar, cujas águas podem variar de doces a hipersalinas, conforme as condições hidrológicas e climáticas (Esteves, 1988). A implantação de um lago depende basicamente da formação de uma depressão na superfície da Terra e de um balanço hidrológico favorável. A limnologia (do grego *limné* = lago) é a ciência que estuda a ecologia dos lagos, integrando diversas disciplinas, como a Biologia, Geologia, Química e Meteorologia. Atualmente, os lagos ocupam cerca de 1% da superfície e contém cerca de 0,02% da água da Terra (Allen & Collinson, 1986). De um modo geral, as bacias lacustres são corpos d'água menores do que as bacias marinhas, embora alguns lagos sejam mais extensos do que alguns mares restritos, como por exemplo o Mar Cáspio (um lago) que apresenta uma área maior do que a do Golfo Pérsico (Davis, 1983).

Quanto à gênese, os lagos podem ser classificados como tectônicos (formados

por movimentação da crosta terrestre), vulcânicos (que ocupam as crateras), glaciais (associados à atividade de geleiras), de dissolução (dolinas), de crateras de impacto de meteoros, fluviais, além de outros tipos menos importantes (Allen & Collinson, 1986). Os lagos de origem tectônica mostram em geral as maiores áreas superficiais, forma alongada em planta e grandes profundidades, bem como tendem a ser mais duradouros no tempo geológico quando comparados a outros tipos de lagos (Esteves, 1988).

O balanço hidrológico também constitui um fator determinante para a existência de um lago, condicionando desde as dimensões do corpo d'água até suas características geoquímicas. Os fenômenos da evaporação e precipitação são os elementos mais importantes do ciclo da água na biosfera, seguidos pela evapotranspiração, infiltração, e escoamentos superficial e subterrâneo. O balanço hidrológico numa região é o produto final da interação entre todos estes fenômenos, controlados basicamente pelo clima e topografia. Assim, em uma região de clima árido, com predomínio da evaporação, os lagos tendem a ser menores e de águas mais salinas do que os lagos de regiões onde a precipitação e o escoamento superficial são dominantes (Esteves, 1988).

A morfologia do lago (comprimento, largura, profundidade, compartimentação e hipsografia) e de sua área de drenagem e as condições climáticas afetam diretamente o aporte sedimentar e o nível de um lago e consequentemente a história de preenchimento sedimentar, a natureza e a geometria dos sistemas deposicionais. Ainda que a maior parte dos elementos associados à sedimentação em mar aberto também seja encontrada em bacias lacustres, algumas diferenças devem ser lembradas. A distribuição de fácies, que se estende por centenas de quilômetros nos oceanos, encontra-se concentrada em apenas algumas dezenas de quilômetros nos lagos (Silva, 1993). A área superficial dos lagos limita a formação (pela ação dos ventos) de ondas de longo período, o que resulta em níveis de energia menores do que os verificados em bacias marinhas. O efeito de marés são de modo geral desprezíveis. Por serem sistemas praticamente fechados e apresentarem uma alta razão entre as áreas de drenagem e do lago, as bacias lacustres mostram taxas de sedimentação significativamente maiores (em média, cerca de dez vezes) do que as observadas em bacias marinhas (Sly, 1978). Há também a significativa ocorrência de sedimentos biogênicos (como a Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos; Abraão & Warme, 1990) e de precipitados químicos (como os depósitos do Lago Great Salt nos EUA; Eugster & Hardie, 1978).

A radiação solar é normalmente a maior fonte de calor em sistemas lacustres (Wetzel, 1983). A quantidade de radiação absorvida e a espessura iluminada da coluna d'água (zona fótica), são resultados do balanço entre as radiações incidente e refletida e o grau de

atenuação e dispersão da radiação nas partículas em suspensão na água. A distribuição do calor absorvido pelas camadas superficiais para o restante do lago ocorre principalmente pela movimentação da massa d'água provocada pela turbulência gerada pelo vento, pois as correntes de convecção são pouco eficazes na propagação do calor (Wetzel, 1983). Nos lagos onde as águas superficiais são aquecidas mais rapidamente do que o calor pode ser redistribuído, a coluna d'água pode tornar-se termicamente estratificada. Nestes casos é possível distinguir (Figura 28): o epilímnio, camada superficial caracterizada por águas menos densas e temperatura relativamente uniforme e quente; o metalímnio, camada intermediária caracterizada por marcante descontinuidade de temperatura, denominada de termoclina; e o hipolímnio, com águas mais frias e densas de temperaturas relativamente uniformes (Wetzel, 1983 e Esteves, 1988).

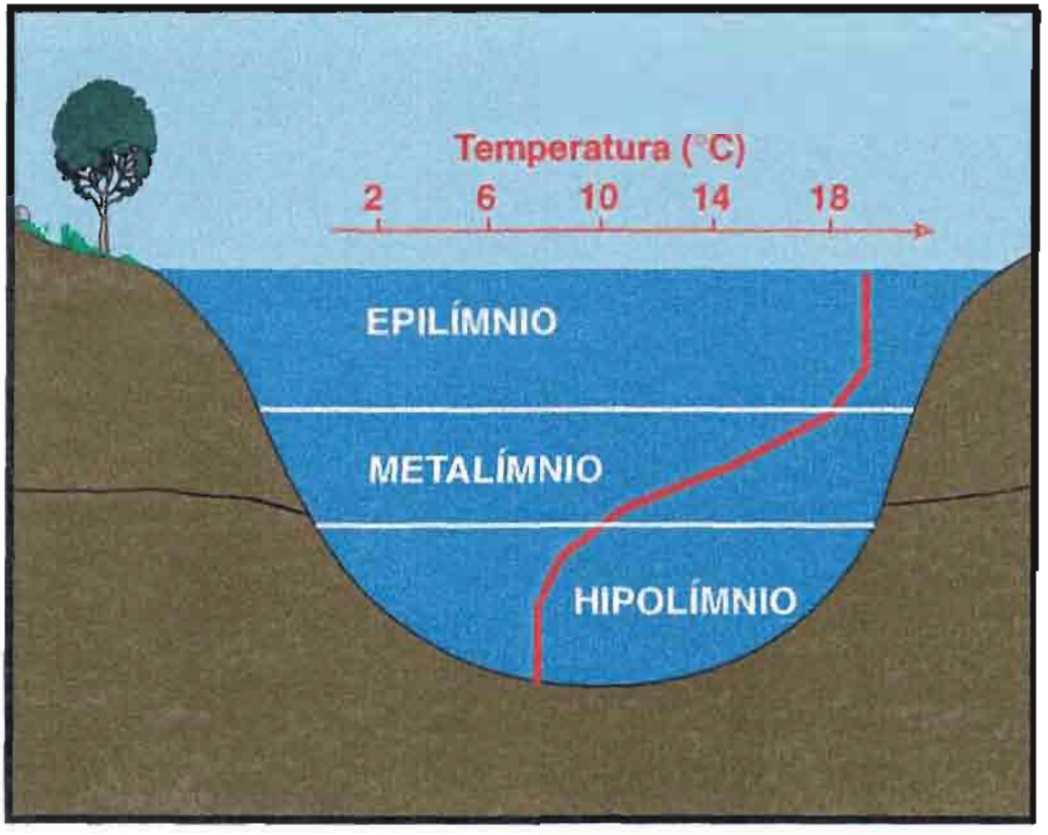


Figura 28 - Estratificação térmica da coluna d'água em lagos (adaptado de Esteves, 1988)

Nos lagos situados em regiões temperadas, o aquecimento das águas superficiais durante o verão provoca a estratificação da coluna d'água, com a formação de epi-, meta- e hipolímnio (Figura 29a). Com a chegada do outono, a radiação solar diminui, resfriando o epilímnio e homogeneizando a temperatura da coluna d'água e provocando a circulação total da massa d'água (*fall turnover*; Figura 29b). Durante o inverno, forma-se uma estratificação inversa, com a superfície mais fria e as camadas inferiores com temperaturas em torno de 4°C (Figura 29c). Finalmente, na primavera, o aumento de temperatura provoca novamente a homogeinização térmica da coluna d'água, favorecendo nova circulação (*spring turnover*; Figura 29d).

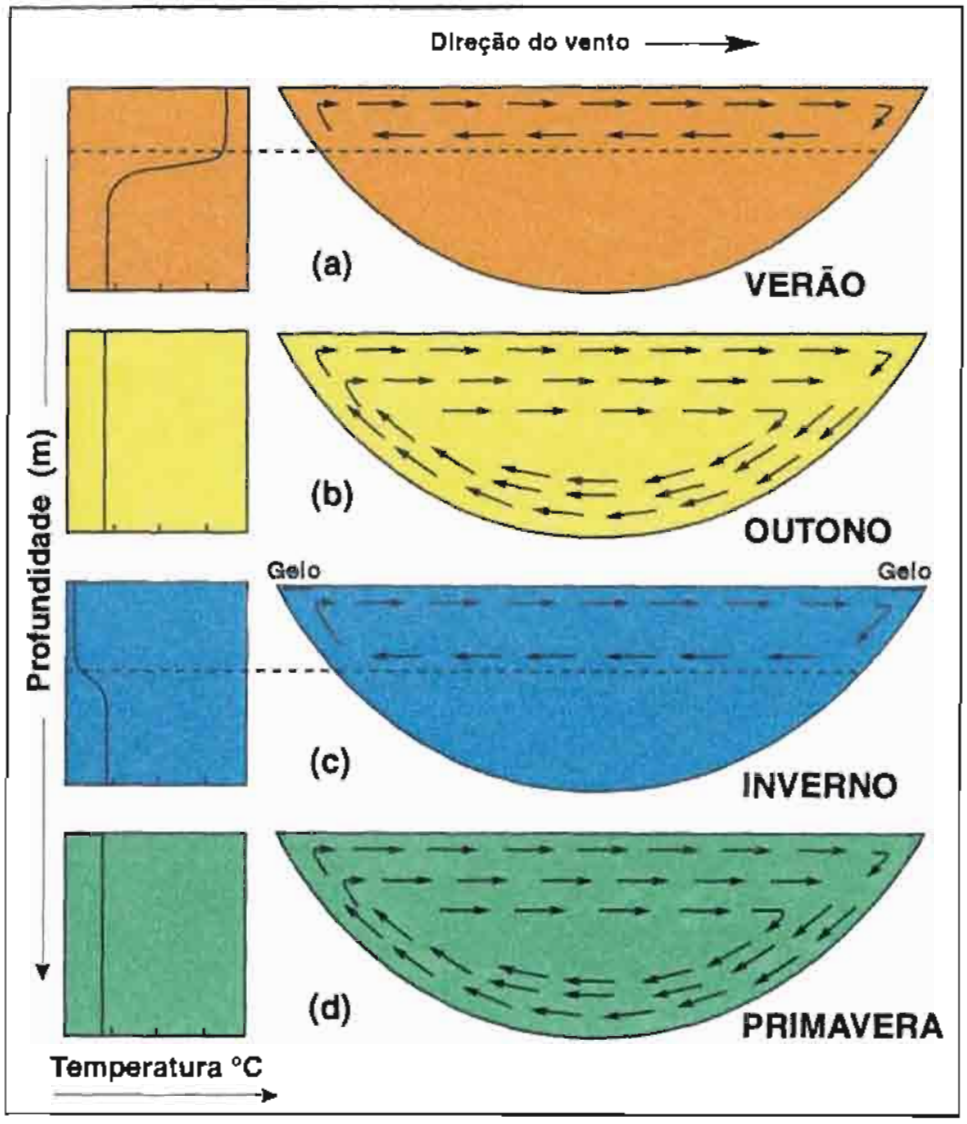


Figura 29 - Diagrama esquemático mostrando o padrão de circulação e de estratificação da coluna d'água ao longo do ano, num lago de região de clima temperado (adaptado de Davis, 1983).

Em regiões tropicais, por outro lado, os lagos tendem a permanecer estratificados durante a maior parte do ano, com eventuais períodos de circulação total nas fases de clima mais ameno, quando ocorre o resfriamento do epilímnio e a consequente homogeneização térmica da coluna d'água (Esteves, 1988). A estabilidade da estratificação térmica em lagos tropicais é favorecida pelas menores variações sazonais de temperatura e pelo comportamento peculiar da densidade da água. Em contraste com as outras substâncias, a água apresenta seu valor de densidade máxima (1g/cm^3) sob uma temperatura de 4°C, decrescendo sob temperaturas acima e abaixo deste valor. Como a taxa de decréscimo da densidade aumenta em função da temperatura, a diferença de densidade entre massas de água com 29 e 30°C, por exemplo, é maior do que a diferença entre águas com 24 e 25°C (Wetzel, 1983). Assim, pequenas diferenças de temperatura em lagos tropicais provocam maiores contrastes de densidade do que em lagos temperados.

A extensão e a persistência da estratificação térmica nos lagos depende de diversos fatores como clima, salinidade da água, área e profundidade do lago, e intensidade e persistência dos ventos (Esteves, 1988). Já a profundidade da termoclina é controlada principalmente pela capacidade do vento de movimentar a massa d'água (Margalef, 1983), a qual é função da velocidade e da distância por ele percorrida sobre da superfície do lago (denominada de *fetch*). Deste modo, mantidas constantes as condições climáticas e a intensidade dos ventos, quanto maior fôr a área superficial do lago, maior será a distância percorrida pelo vento (*fetch*) e maior a profundidade do estrato de água submetida à circulação promovida pela energia do vento (Olsen, 1990; Tilzer, 1990; e Serruya, 1990). De fato, tem sido observada uma relação direta entre a área do lago e a profundidade da termoclina em lagos atuais (Olsen, 1990, Patalas, 1990).

Em relação aos padrões de estratificação e circulação de água, os lagos podem ser classificados (Wetzel, 1983) como: holomíticos (cuja circulação envolve toda a coluna d'água), e meromíticos (onde a circulação atinge apenas parte da coluna d'água). De acordo com a frequência com que ocorre a circulação da água, os lagos holomíticos são ditos monomíticos, dimíticos, oligomíticos e polimíticos. Nos lagos monomíticos há somente uma circulação anual, e nos dimíticos, geralmente situados em zonas temperadas, ocorrem duas circulações anuais, na primavera e no outono. Nos lagos oligomíticos, de modo geral profundos e localizados em regiões tropicais úmidas, a estratificação térmica é bastante estável, ocorrendo circulações esporádicas durante períodos com baixas temperaturas atmosféricas. Já nos lagos polimíticos, geralmente rasos e com grande extensão areal, ocorrem circulações frequentes, por vezes diárias. Quanto aos lagos meromíticos, denomina-se de mixolímnio a

camada de água superficial que sofre circulação, e de monimolímnio, a camada de água isolada (sem circulação). A meromixia ocorre em lagos muitos profundos e protegidos do vento, ou onde a camada profunda é mais salina do que a rasa.

A quantidade de oxigênio dissolvido na água consitui um dos parâmetros mais importantes no controle da dinâmica dos ecossistemas lacustres. Quanto à quantidade de oxigênio dissolvido, expressa em mililitros de oxigênio por litro de água (ml/l), os ambientes podem ser classificados em óxicos (> 2,0 ml/l), disóxicos (2,0-0,2 ml/l), subóxicos (0,2-0,0 ml/l) e anóxicos (0,0 ml/l) (Tyson & Pearson, 1991). A variação da quantidade de oxigênio dissolvido na água é condicionada basicamente pela interação entre a solubilidade do oxigênio na água, a atividade biológica e o padrão de estratificação e circulação da massa d'água (Wetzel, 1983 e Esteves, 1988). A solubilidade do oxigênio, definida como a quantidade máxima de oxigênio que pode ser dissolvido na água, é função direta da pressão e inversa da temperatura e salinidade da água (Figura 30). Assim, em lagos salinos de regiões tropicais, a solubilidade do oxigênio na água é menor do que em lagos temperados de água doce.

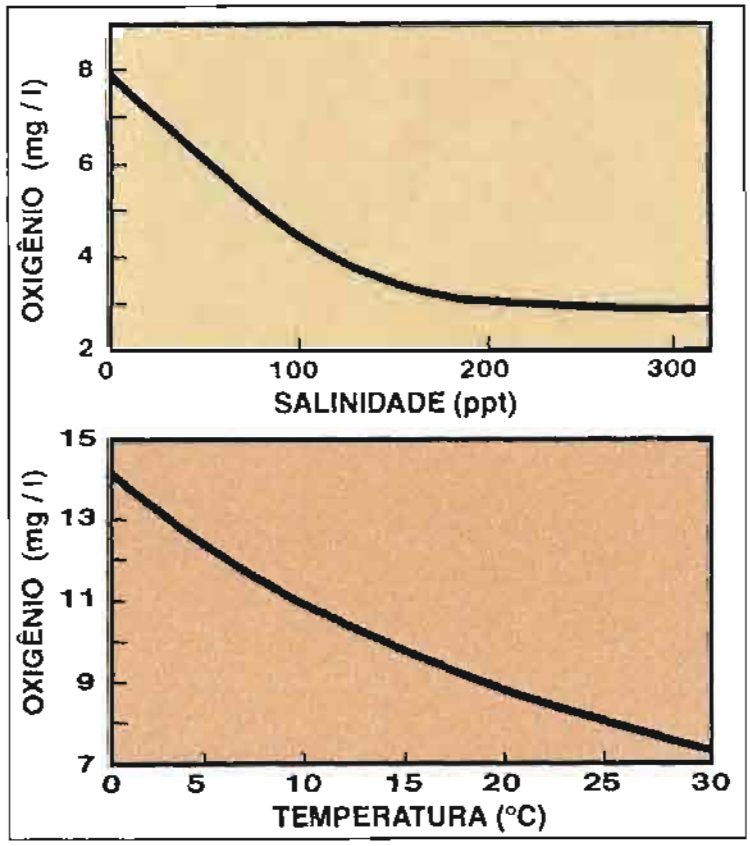


Figura 30 - Variação da solubilidade do oxigênio em função da salinidade e da temperatura da água (Katz, 1990)

Quanto à influência da atividade dos organismos sobre o grau de oxigenação, em lagos com alta produtividade primária, a decomposição da matéria orgânica formada na zona fótica resulta num grande aumento da produção de gás carbônico e do consumo de oxigênio no hipolímnio, que pode tornar-se anóxico (Figura 31a). Por outro lado, em lagos com baixa produtividade primária, podem prevalecer condições óxicas ao longo de toda coluna d'água (Figura 31b). Como o transporte do oxigênio por difusão molecular na água é pouco eficiente (Esteves, 1988), sua distribuição nos lagos é fortemente afetada pelo padrão de estratificação e circulação. Nos lagos meromíticos, por exemplo, como a circulação não alcança toda a coluna d'água, a camada mais profunda (monimolímnio), isolada do processo de circulação da camada superficial, tende a permanacer permanentemente anóxica (Figura 32).

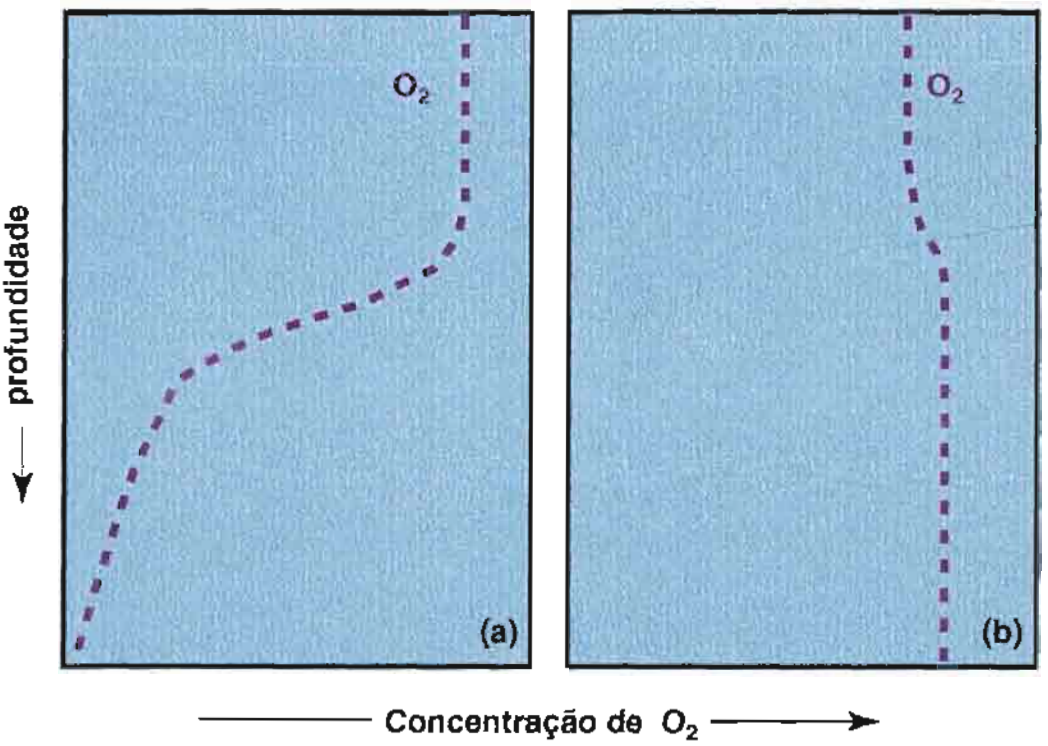


Figura 31 - Concentração de oxigênio dissolvido ao longo da coluna d'água em lagos com alta (a) e baixa (b) produtividade primária (adaptado de Esteves, 1988 e Wetzel, 1983).

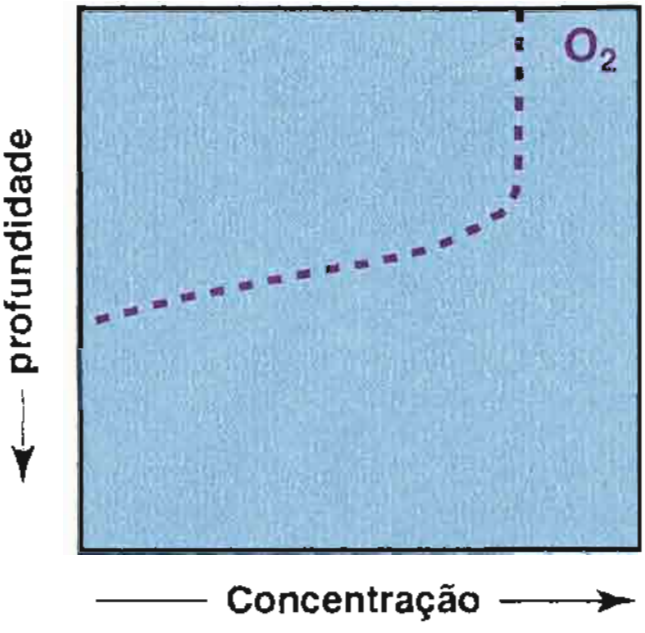


Figura 32 - Concentração de oxigênio dissolvido ao longo da coluna d'água num lago meromítico (adaptado de Esteves, 1988 e Wetzel, 1983).

A salinidade da água também constitui um importante parâmetro ecológico nos sistemas lacustres. Ao contrário dos sistemas marinhos, onde os íons cloreto (Cl^-) e sódio (Na^{2+}) são os predominantes, nos lagos também podem ocorrer em elevada proporção os íons cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e potássio (K^+), bicarbonato (HCO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) (Wetzel, 1983). Quanto à salinidade, as águas podem ser classificadas como doces (<1000ppm de sólidos dissolvidos), salobras (entre 1000 e 20.000ppm), salinas (entre 20.000 e 50.000ppm) e hipersalinas (>50.000ppm) (Kelts, 1988). Como resultado de uma série de fatores, dentre os quais os mais importantes são a composição das rochas da bacia de drenagem e o balanço hidrológico, os lagos podem apresentar águas variando de doce à hipersalina (Wetzel, 1983; Kelts, 1988 e Esteves, 1988). Variações de salinidade ao longo da coluna d'água, por sua vez, estão relacionadas à profundidade e ao padrão de estratificação e circulação do lago. Assim, em lagos rasos a salinidade é praticamente homogênea ao longo da coluna d'água, enquanto em lagos profundos e termicamente estratificados, pode haver um acentuado aumento na concentração de sais no hipolímnio. A salinidade da água condiciona fortemente a diversidade de organismos em um ecossistema. Para a maioria dos seres vivos, verifica-se uma tendência de decréscimo da produtividade primária com o aumento de salinidade. Entretanto,

alguns organismos adaptados a condições de alta salinidade podem ser favorecidas, como por exemplo as algas verdes do gênero *Dunaliella*, dominantes em lagos hipersalinos (Katz, 1990).

O pH da água completa o conjunto dos principais parâmetros físico-químicos que afetam diretamente os ecossistemas lacustres. Na maior parte dos lagos atuais, o pH varia de 3 (lagos ácidos localizados em crateras vulcânicas) a 12 (lagos evaporíticos) (Allen & Collinson, 1986). O valor do pH nas águas continentais é controlado por uma série de fatores bióticos e abióticos, mostrando uma estreira relação com a natureza e a proporção entre as formas de ocorrência de carbono inorgânico. Nas águas com baixos valores de pH predominam as formas H_2CO_3 e CO_2, nas águas com altos valores de pH a espécie dominante é CO_3^{2-}, e nas águas com valores intermediários de pH (7-8) a forma HCO_3^{2-} é a mais abundante (Davis, 1983).

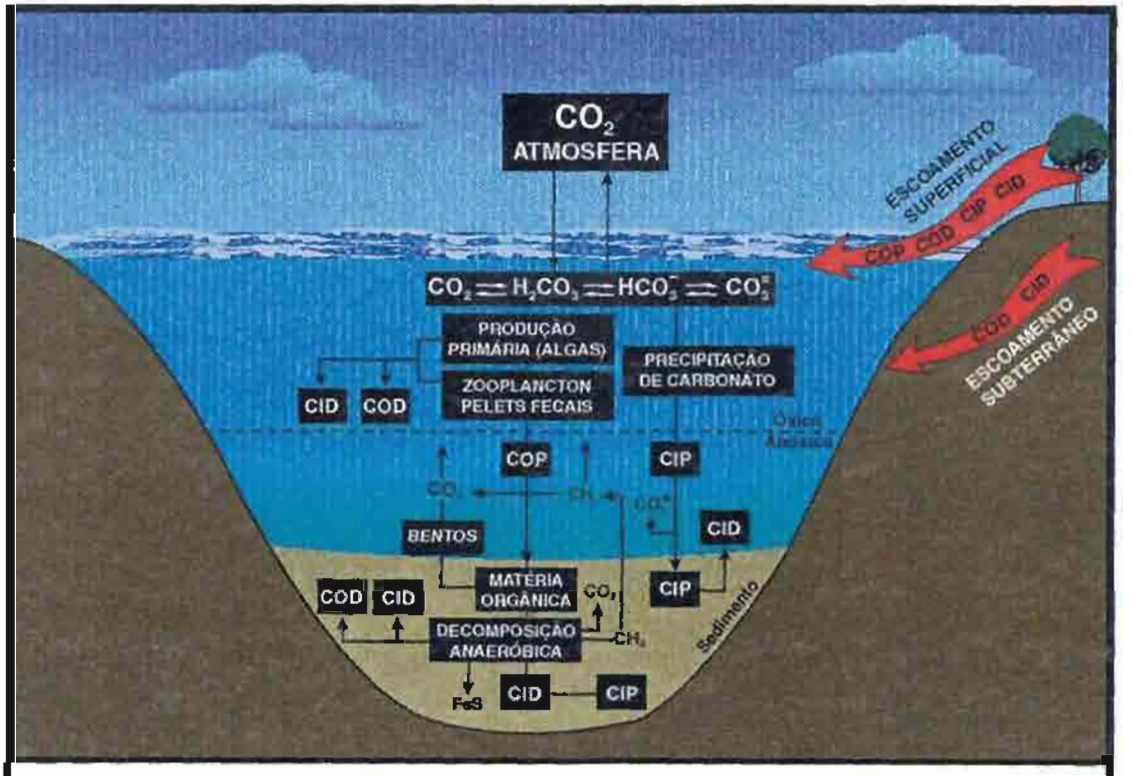
A precipitação de carbonatos é condicionada pelo equilíbrio entre as formas inorgânicas do carbono, que podem variar sazonalmente ou ao longo da coluna d'àgua, em função da temperatura e da atividade dos organismos (Kelts & Hsü, 1978). Nos lagos onde a retirada de CO_2 no epilímnio, seja pela ação dos organismos fotossintéticos ou pelo efeito do aumento de temperatura, excede a capacidade de reposição do sistema (por troca com a atmosfera), ocorre aumento do pH e a precipitação de carbonato. Por outro lado, no hipolímnio, a produção de CO_2 como produto do processo de respiração dos organismos heterotróficos e da decomposição da matéria orgânica pode reduzir o pH, colocando o carbonato em suspensão. A espécie de carbono inorgânico dominante também afeta a distribuição, abundância e variedade das espécies de organismos fotossintéticos. Algumas espécies assimilam mais facilmente o carbono sob a forma de CO_2, enquanto outras espécies têm a capacidade de assimilar também o carbono oriundo do carbonato (Esteves, 1988).

5.2 - O ciclo do carbono em lagos: produção e preservação da matéria orgânica

O ciclo do carbono constitui um dos mais importantes ciclos biogeoquímicos dos sistemas aquáticos, não só por sua complexidade e abrangência, como pela importância econômica, na compreensão da origem e ocorrência de combustíveis fósseis. O ciclo do carbono compreende a interação entre diferentes formas de carbono orgânico e inorgânico, cuja quantidade e proporção relativa refletem as condições ambientais do lago e de sua bacia de

drenagem.

A maior parte (cerca de 80 a 90%) do carbono orgânico nos lagos ocorre sob a forma de carbono dissolvido, sendo o restante constuído é de natureza particulada (de 10 a 20%) (Wetzel, 1983). O carbono orgânico dissolvido, composto principalmente por substâncias húmicas, proteínas, carboidratos e lipídios (Esteves, 1988), consiste no produto da decomposição de plantas e animais e da excreção destes organismos. Já o carbono orgânico particulado compreende a matéria orgânica em suspensão, incluindo a pequena fração representada pelos organismos vivos. O ciclo do carbono orgânico (resumido esquematicamente na Figura 33) consiste basicamente em um contínuo processo de produção, consumo e decomposição de matéria orgânica ao longo da coluna d'água, na interface água/sedimento ou nos sedimentos do fundo do lago, estando diretamente relacionado ao ciclo do carbono inorgânico. A depender da eficiência destes processos, a matéria orgânica pode ser totalmente reciclada ou em parte, mineralizada, incorporando-se ao registro sedimentar.



COP = Carbono orgânico particulado; COD = Carbono orgânico dissolvido; CIP = Carbono inorgânico particulado; CID = Carbono inorgânico dissolvido.

Figura 33 - Representação esquemática do ciclo do carbono em lagos (adaptado de Kelts, 1988).

A produção de matéria orgânica em um ecossistema é medida através do parâmetro produtividade, que consiste na quantidade de biomassa formada por unidade de tempo (dia, mês, ano, etc) em uma determinada área. O conceito de produtividade pode ser aplicado aos diversos níveis tróficos do ecossistema, ou mesmo a um conjunto específico de organismos. Assim, a produtividade primária se refere à biomassa gerada pelos produtores primários, representados basicamente pelos organismos fotossintéticos (algas e plantas), mas também incluindo os organismos quimiotróficos (ex: sulfobactérias). Do mesmo modo, a produtividade secundária refere-se aos organismos consumidores (ex: zooplâncton). A estrutura trófica é completada pelos decompositores, representados principalmente por bactérias e fungos (Wetzel, 1983). Em função das condições ambientais e do grau de maturidade do sistema pode observar-se tanto o predomínio da atividade de organismos de um determinado nível trófico, quanto o equilíbrio entre os três grupos de organismos. Quanto ao nível de produtividade primária, os lagos podem ser classificados como oligotróficos (produtividade menor que 30 $gC/m^2/ano$), mesotróficos (entre 30 e 60 $gC/m^2/ano$), eutróficos (de 60 a 200 $gC/m^2/ano$), e hipereutróficos (> 200 $gC/m^2/ano$) (Katz, 1990).

A produtividade primária é condicionada por uma série de fatores, como a disponibilidade de nutrientes (especialmente fósforo e nitrogênio), salinidade, pH, luminosidade e temperatura. O suprimento de nutrientes, considerado como o fator mais importante, pode ser de origem externa ou proveniente da reciclagem da biomassa depositada no fundo do lago (Wetzel, 1983; Esteves, 1988 e Katz, 1990). Enquanto nos pequenos lagos, o escoamento superficial e os rios podem representar as maiores fontes de nutrientes, nos lagos de maiores dimensões a manutenção de altos níveis de produtividade orgânica depende quase exclusivamente da reciclagem de nutrientes (Katz, 1990). Em estudos realizados nos Estados Unidos, Fee (1979) observou uma correlação linear entre a produção primária e a razão entre a área de sedimento de fundo exposta ao epilímnio e o volume de epilímnio do lago, bem como a inexixtência de qualquer relação entre a produtividade e a contribuição de nutrientes trazida pelos rios. Quanto maior o valor desta razão, maior a probalidade de uma partícula depositar-se na área sedimentar exposta ao epilímnio, onde pode ser reciclada.

O grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio e do tempo de trânsito da biomassa ao longo da coluna d'água e de exposição na interface água/sedimento (Demaison & Moore, 1980 e Katz, 1990). O tempo de trânsito é reflexo da profundidade e do contraste de densidade entre a água e a matéria orgânica, já o tempo de exposição na interface água/sedimento é afetado principalmente pela taxa de sedimentação. Em lagos cuja toda a coluna d'água é óxica, altas taxas de sedimentação podem auxiliar na

preservação da matéria orgânica, retirando-a da interface água/sedimento. Já em lagos onde a porção inferior da coluna d'água é anóxica, a matéria orgânica está exposta apenas ao longo da parte óxica da coluna, e a taxa de sedimentação não representa um fator tão crítico para preservação da matéria orgânica no fundo do lago (Katz, 1990).

A atividade de organismos heterotróficos também exerce importante um papel no processo de degradação da matéria orgânica. Sob condições óxicas, as bactérias aeróbicas e de organismos metazoários desempenham um importante papel na degradação da biomassa primária (Figura 34; Demaison & Moore, 1980). Sob condições disóxicas/anóxicas, a ação desses organismos é limitada ou mesmo eliminada, e a alteração da matéria orgânica passa a ser realizada por bactérias anaeróbicas, que empregam nitratos e sulfatos como agentes oxidantes. Já na ausência desses agentes oxidantes, a matéria orgânica é decomposta por bactérias metanogênicas (Figura 34). Nos sistemas lacustres de água doce (onde é baixa a disponibilidade de sulfato) a metanogênese pode ser responsável, junto com a oxidação por oxigênio livre, pela decomposição da maior parte da matéria orgânica produzida.

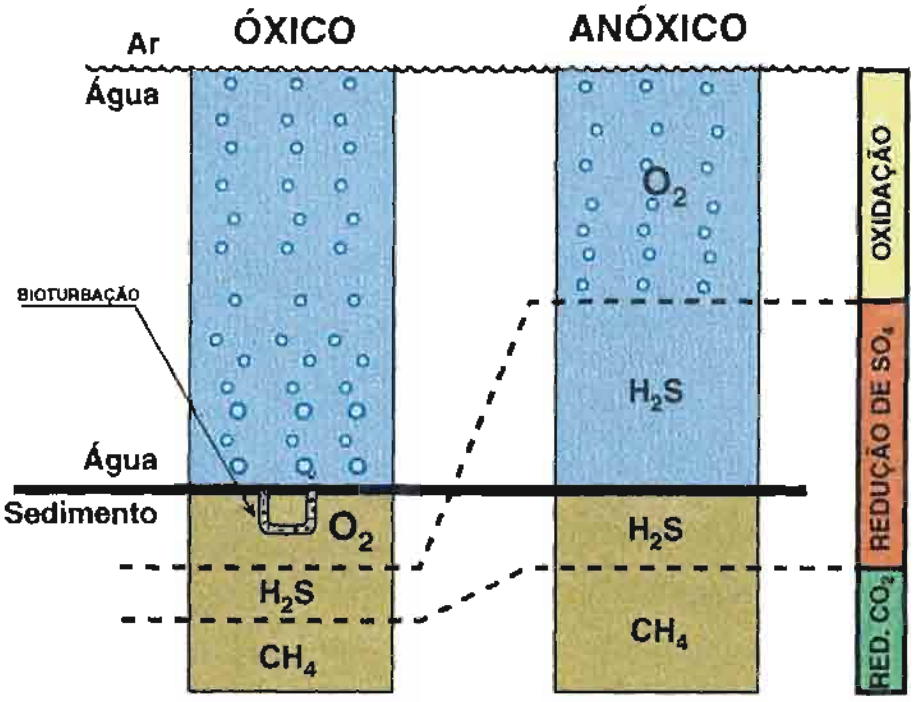


Figura 34 - Esquema mostrando os processos de degradação da matéria orgânica em condições óxicas e anóxicas (adaptado de Demaison & Moore, 1980).

Estudos de laboratório e em ambientes recentes mostram resultados controversos quanto à influência do nível de oxigenação sobre a eficiência do processo de alteração da matéria orgânica. Enquanto alguns trabalhos reportam taxas similares de decomposição da matéria orgânica sob condições óxicas e anóxicas, outros estudos mostram que a taxa de decomposição sob condições anóxicas é significativamente menor (ex: Demaison & Moore, 1980; Pederson & Calvert, 1990; Canfield, 1994; e Harvey *et al.*, 1995). Cabe lembrar que nos experimentos de laboratório o suprimento de qualquer agente oxidante não constitui um fator limitante, enquanto sob condições naturais esses agentes oxidantes são supridos principalmente pela ação dos organismos bentônicos. Deste modo, como no ambiente anóxico estes organismos estão ausentes, não há uma renovação adequada dos agentes oxidantes (sulfatos e nitratos), resultando em menores taxas de decomposição e num produto final mais rico em hidrogênio. Já sob condições óxicas os agentes oxidantes (principalmente oxigênio) são permanentemente supridos pela ação dos organismos bentônicos (Peters & Moldowan, 1993).

5.3 - Paleolimnologia do "*rift* Camamu"

As características geoquímicas de uma rocha sedimentar refletem as condições ambientais à época da sua deposição. A integração dos parâmetros gequímicos empregados neste trabalho permitiu reconstituir alguns aspectos da paleolimnologia da sequência *rift* da Bacia de Camamu, como o regime hidrológico; salinidade e oxigenação da água; padrão de estratificação e circulação da massa d'água; e nível trófico.

Regime Hidrológico

A marcante evolução da razão isotópica do oxigênio, bem como a tendência geral de covariância entre as curvas $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$ (Figuras 24 e 25), sugerem que o paleolago de Camamu comportou-se como um sistema hidrologicamente fechado, independente dos sistemas lacustres adjacentes (Recôncavo e Almada). A integração dos dados de isótopos de oxigênio ($\delta^{18}O$) e de palinologia quantitativa (Picarelli & Grillo, 1996) indica que o clima exerceu um papel preponderante sobre o balanço hídrico do paleolago. O clima eocretáceo na região da Bacia de Camamu caracterizou-se, em linhas gerais, por condições de aridez crescente do Rio da Serra ao Aratu, e por condições de umidade crescente do Buracica ao

Jiquiá (Picarelli & Grillo, 1996), o que está de acordo com a indicação da curva de $\delta^{18}O_{CARB}$ de que houve o predomínio da evaporação em relação ao influxo de água (balanço hídrico negativo) ao longo do Rio da Serra/Aratu, e a situação inversa (balanço hídrico positivo) no Buracica/Jiquiá (Figura 35). Superimpostas a esta tendência geral da curva de $\delta^{18}O_{CARB}$, verificam-se oscilações de freqüência mais alta nos valores de $\delta^{18}O_{CARB}$, interpretadas como o resultado de flutuações climáticas de duração mais curta.

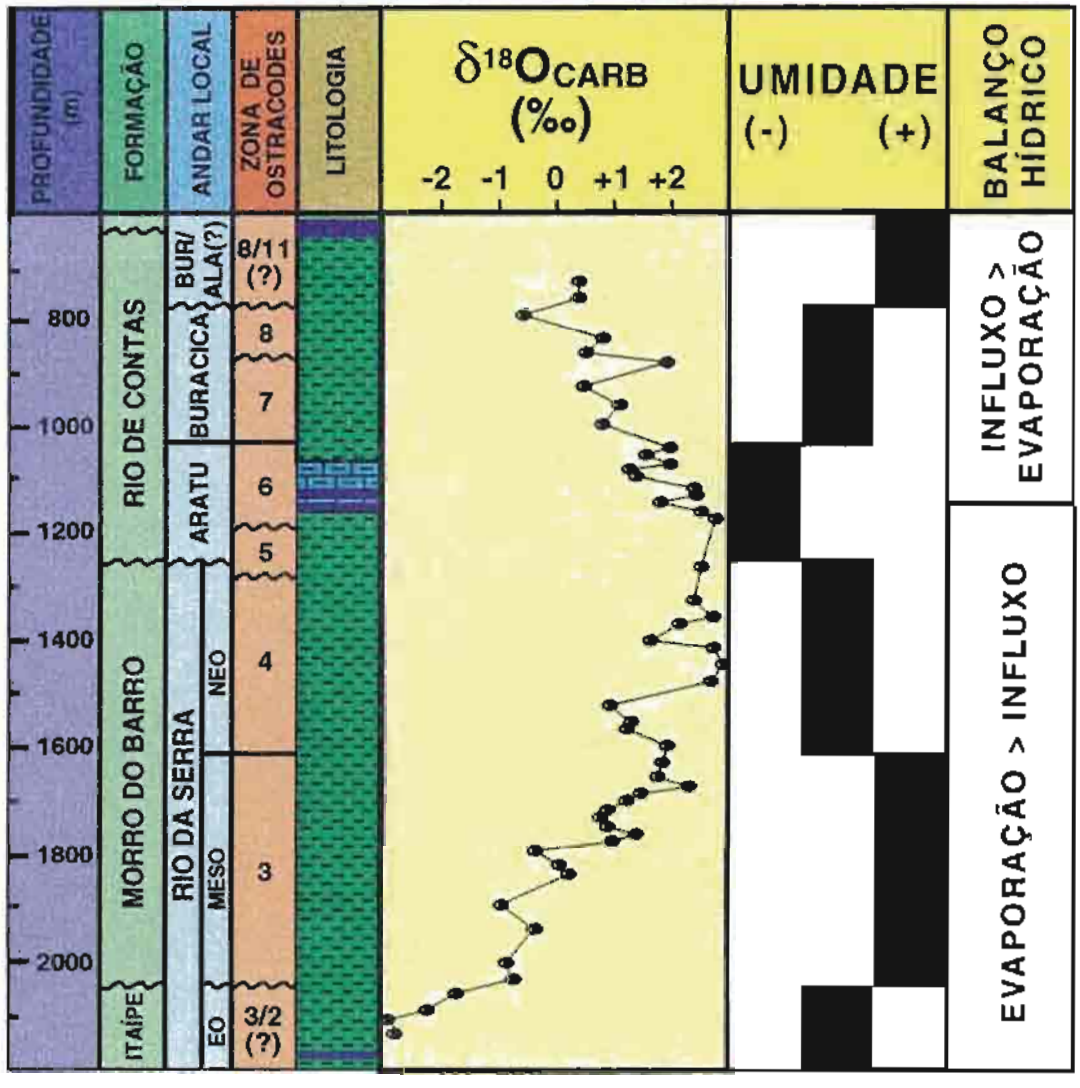


Figura 35 - Evolução do balanço hídrico do paleolago de Camamu, inferido a partir da razão isotópica do oxigênio ($\delta^{18}O_{CARB}$) dos carbonatos do poço 1-BAS-64, e da umidade do clima durante o Eocretáceo conforme proposto por Picarelli & Grillo (1996).

Cabe ressaltar, que a magnitude das variações do nível do lago resultantes das mudanças de volume do corpo aquoso dependem da forma da bacia. A evolução dos *rifts* é iniciada, de um modo geral, pela formação de uma bacia profunda e "encaixada" em grandes sistemas de falhas, seguida por uma fase de progressiva colmatação sedimentar e atenuação do relevo, a qual resulta em uma bacia mais rasa e ampla (Lambiase, 1990). No caso da Bacia de Camamu, no Andar Rio da Serra deu-se a implantação do *rift*, com a definição da geometria da bacia e intensa atividade das falhas de charneira e zonas de transferência, associada à subsidência. Seguiu-se nos andares Aratu, Buracica e Jiquiá uma fase de relativa quiescência, com subsidência menos intensa e mais uniforme ao longo da bacia (Picarelli & Grillo, 1996). Portanto, mudanças de volume de água durante o Aratu/Jiquiá devem ter produzido maiores variações na área superficial e menores oscilações do nível de lago do que aquelas geradas durante o Rio da Serra.

Salinidade

Como já discutido no capítulo 3, no que diz respeito à salinidade da água do lago eocretáceo de Camamu, os trabalhos anteriores mostram resultados contraditórios. No presente estudo, a integração dos dados de teor de carbonatos, isótopos de oxigênio e palinologia, sugere que a salinidade da água teria aumentado progressivamente da base do Rio da Serra ao Aratu, onde são encontrados os teores mais altos de carbonato (até 50%), os valores mais positivos de $\delta^{18}O$, bem como evidências palinológicas de clima árido (Figuras 35 e 36). A partir deste ponto, a redução dos teores de carbonato e a tendência de decréscimo dos valores de $\delta^{18}O$, associado à presença em maior proporções de algas *Botryococcus*, sugerem condições de água progressivamente mais doces do Buracica até o topo da seção analisada.

Os teores de S e os valores da razão COT/S indicam que condições de águas doces a salobras dominaram durante a deposição da maior parte da seção *rift* da Bacia de Camamu. Salinidades mais elevadas (águas salobras/salinas), indicadas pelos valores de COT/S menores que 5 (Figura 36), teriam ocorrido ocasionalmente no Andar Rio da Serra, e de modo mais persistente, nos andares Aratu, Buracica e Jiquiá. Outrossim, há uma correlação positiva entre a razão COT/S, o teor de carbonatos e o valor $\delta^{18}O$, principalmente nos andares Buracica e Jiquiá. Ou seja, cada redução dos valores de teor de carbonatos e de $\delta^{18}O$ (indicativos de águas mais doces) é acompanhada por uma diminuição da razão COT/S (indicativa de águas mais salgadas). A incompatibilidade desses dados pode ser interpretada como resultado de uma forte estratificação da coluna d'água, causada pelo aporte crescente de

água doce no lago, a partir do topo do Andar Aratu. Deste modo, o teor de $CaCO_3$ e o valor de $\delta^{18}O$ (resultantes principalmente de processos atuantes na porção superficial do lago) estariam indicando salinidades mais baixas (águas doces), enquanto a razão COT/S (essencialmente um reflexo das condições de fundo do lago) indicariam as salinidades mais altas da porção inferior da coluna d'água.

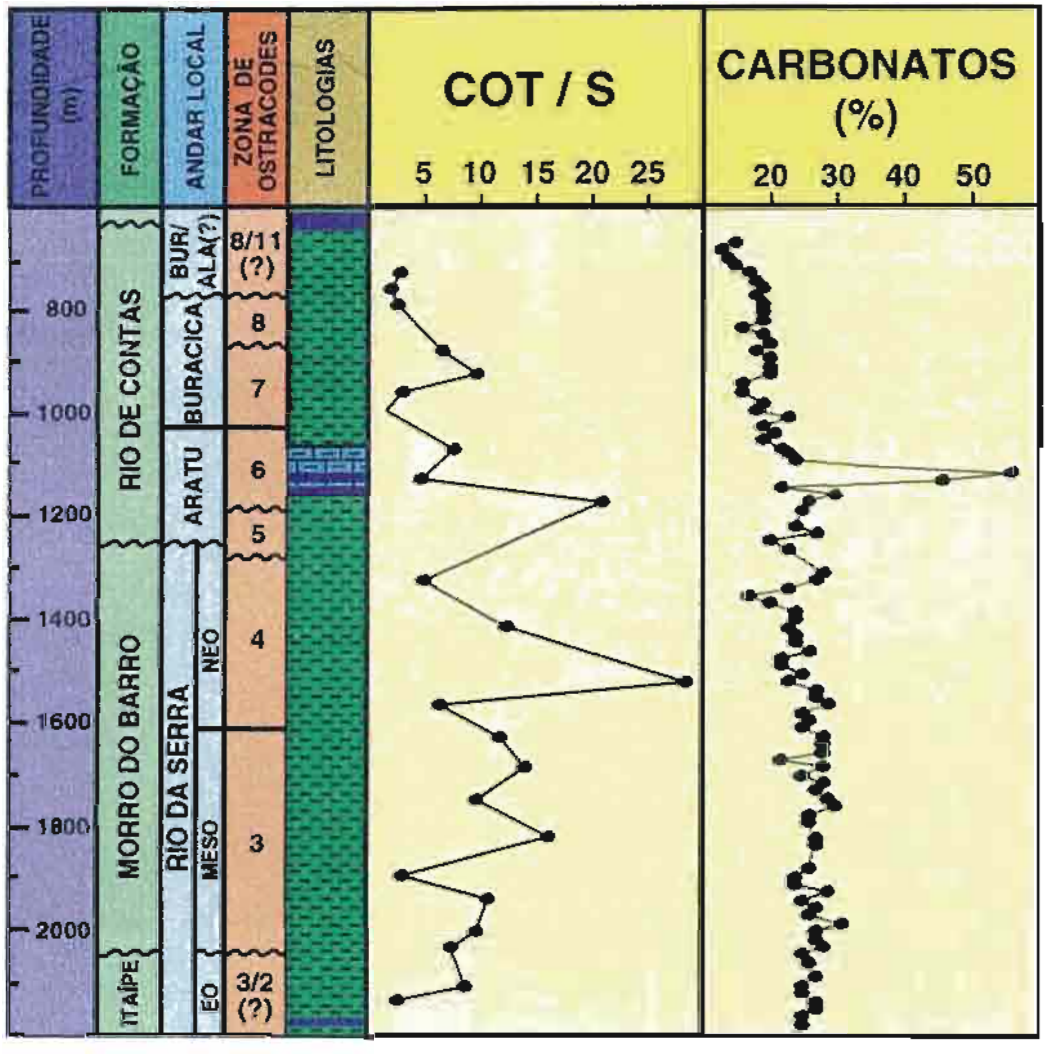


Figura 36 - Variação da razão COT/S e do teor de carbonatos no poço 1-BAS-64.

Oxigenação

A variação dos valores de índice de hidrogênio (IH) ao longo da coluna sedimentar indicam que as condições de oxigenação da coluna d'água oscilaram ao longo da evolução do lago eocretáceo da Bacia de Camamu, permitindo a definição de quatro intervalos quimioestratigráficos (Figura 37):

(a) o intervalo I, que inclui o eo-rio-da-serra e a metade inferior do meso-rio-da-serra, (de 1800 a 2200m), mostra valores de IH de 300 até 1000mgHC/gCOT, sugerindo um predomínio condições óxicas, com um perído restrito de anoxia;

(b) o intervalo quimioestratigráfico II, que compreende a metade superior do meso-rio-da-serra e a metade inferior do neo-rio-da-serra (1350/1750m), apresenta de modo geral valores de IH maiores que 1000mgHC/gCOT, indicando condições predominantemente anóxicas;

(c) o intervalo III, correspondente à metade superior do neo-rio-da-serra, Aratu e Buracica (850/1350m), mostra valores de IH flutuando principalmente entre 700 e 800mgHC/gCOT, à exceção de um intervalo em torno de 1000m de profundidade com IH de cerca de 300mgHC/gCOT, sugerindo um predomínio de condições disóxicas a anóxicas;

(d) o intervalo IV (636/850m), apresenta valores de IH na faixa de 200 a 400mgHC/gCOT, indicando que prevaleceram condições óxicas.

Padrão de estratificação/circulação da coluna d'água

A reconstituição do padrão de estratificação e circulação da água no paleolago de Camamu (Figura 38) baseou-se principalmente no nível de oxigenação da coluna d'água, já que a distribuição dessa substância é fortemente afetada pela circulação do lago.

Durante a deposição do intervalo II, a persistência de condições anóxicas sugere um lago do tipo meromítico, no qual a camada mais profunda da coluna d'água (monimolímnio) permanece isolada do processo de circulação da camada superficial (mixolímnio). Já nos períodos correspondente aos intervalos quimioestratigráficos I, III e IV, a alternância de condições disóxicas e óxicas sugere um lago do tipo oligomítico, no qual a estratificação térmica é esporadicamente interrompida por circulações completas da coluna d'água. A variação dos valores de IH observada nesses intervalos pode refletir tanto a frequência com que ocorriam as circulações completas da coluna d'água, quanto a espessura do epilímnio (porção óxica da coluna d'água) na área do poço analisado.

A profundidade da termoclina (que limita a base do epilímnio) depende da intensidade do vento e, principalmente, da distância percorrida por ele percorrida (*fetch*) sobre a superfície do lago. Como resultado da evolução do *rift* da Bacia de Camamu, a deposição da

Formação Rio de Contas provavelmente ocorreu num lago com razão área superficial/ profundidade maior do que a do lago em que se deu a sedimentação da Formação Morro do Barro. Consequentemente, a espessura de epilímnio no lago de idade Aratu/Jiquiá teria sido maior do que no lago de idade Rio da Serra. Esta interpretação está de acordo com o fato de que a matéria orgânica associada aos sedimentos de idade Rio da Serra é de modo geral mais rica em hidrogênio e mais pobre em oxigênio do que a matéria orgânica da seção de idade Aratu/Jiquiá.

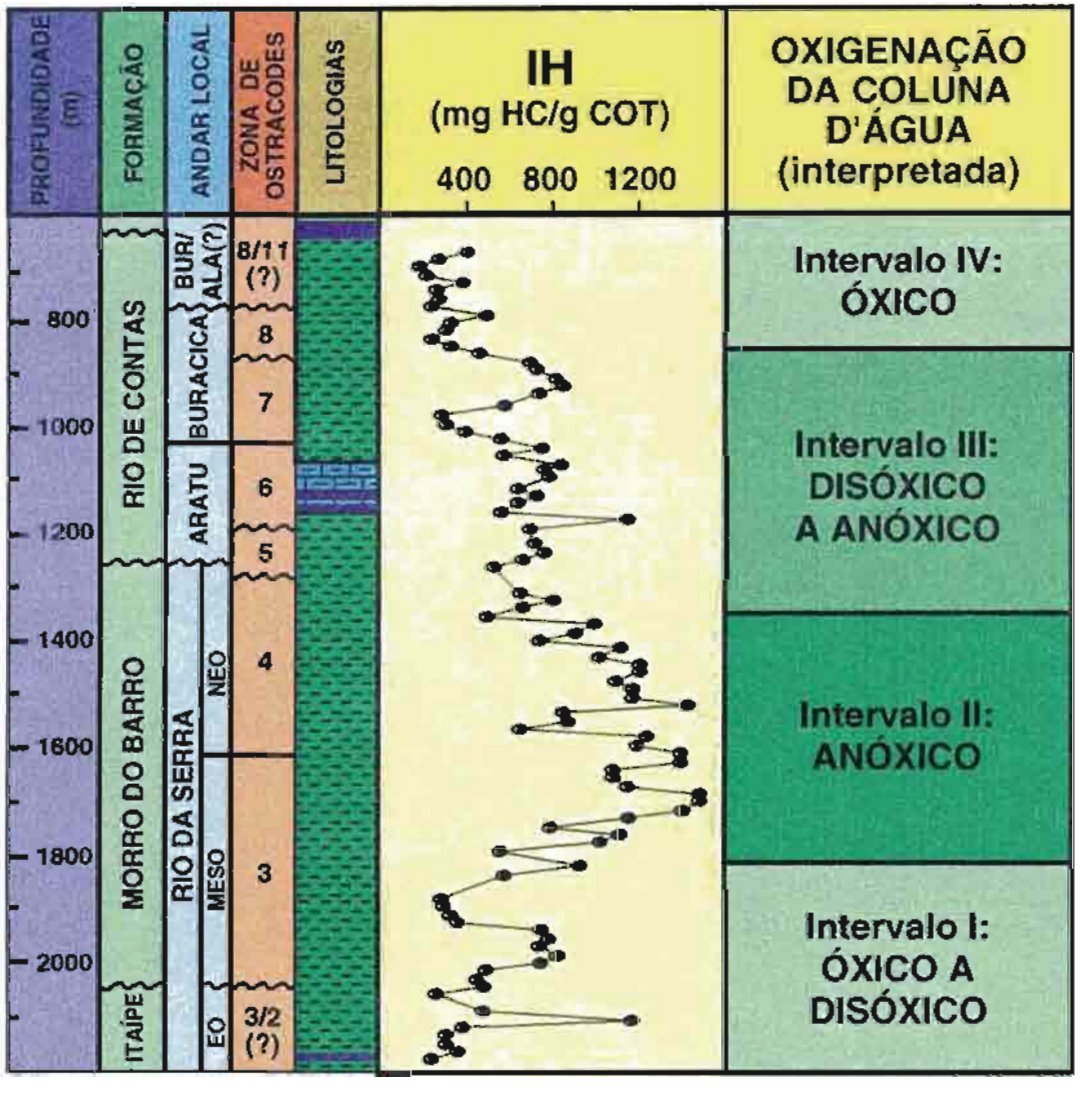


Figura 37 - Grau de oxigenação da coluna d'água do paleolago de Camamu, inferido a partir da variação dos índices de hidrogênio no poço 1-BAS-64.

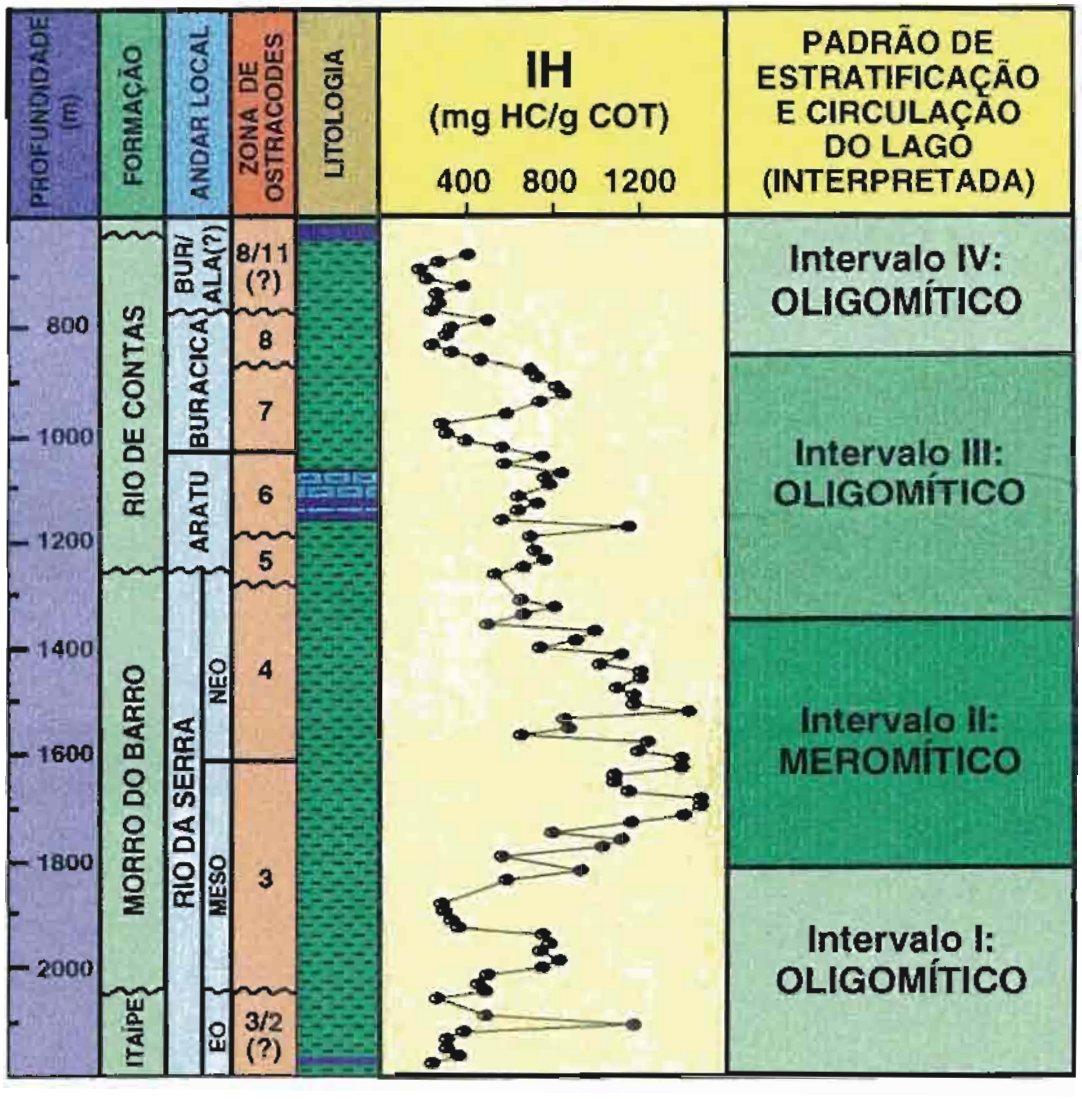


Figura 38 - Padrão de estratificação e circulação da coluna d'água do paleolago de Camamu, inferido a partir da variação dos índices de hidrogênio (IH) no poço 1-BAS-64 e do modelo de evolução do *rift*.

Nível trófico

Quanto ao nível de produtividade primária, os parâmetros geoquímicos permitem distinguir dois intervalos com características distintas (Figura 39): a seção de idade Aratu e Buracica (eutrófico a hipereutrófico) e a de idade Rio da Serra (oligotrófico a mesotrófico).

Na seção de idade Aratu e Buracica, a associação de elevados valores de COT e

IH com desvios isotópicos positivos nas curvas de $\delta^{13}C_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{MO}$ (ver discussão nos ítens 4.4 e 4.5) é interpretada como resultante de eventos de grande aumento da produtividade primária. Como a manutenção de altos níveis de produtividade em grandes lagos depende quase exclusivamente da reciclagem de nutrientes no próprio sistema, estes eventos de eutrofização devem refletir a expansão do epilímnio do lago nessa época.

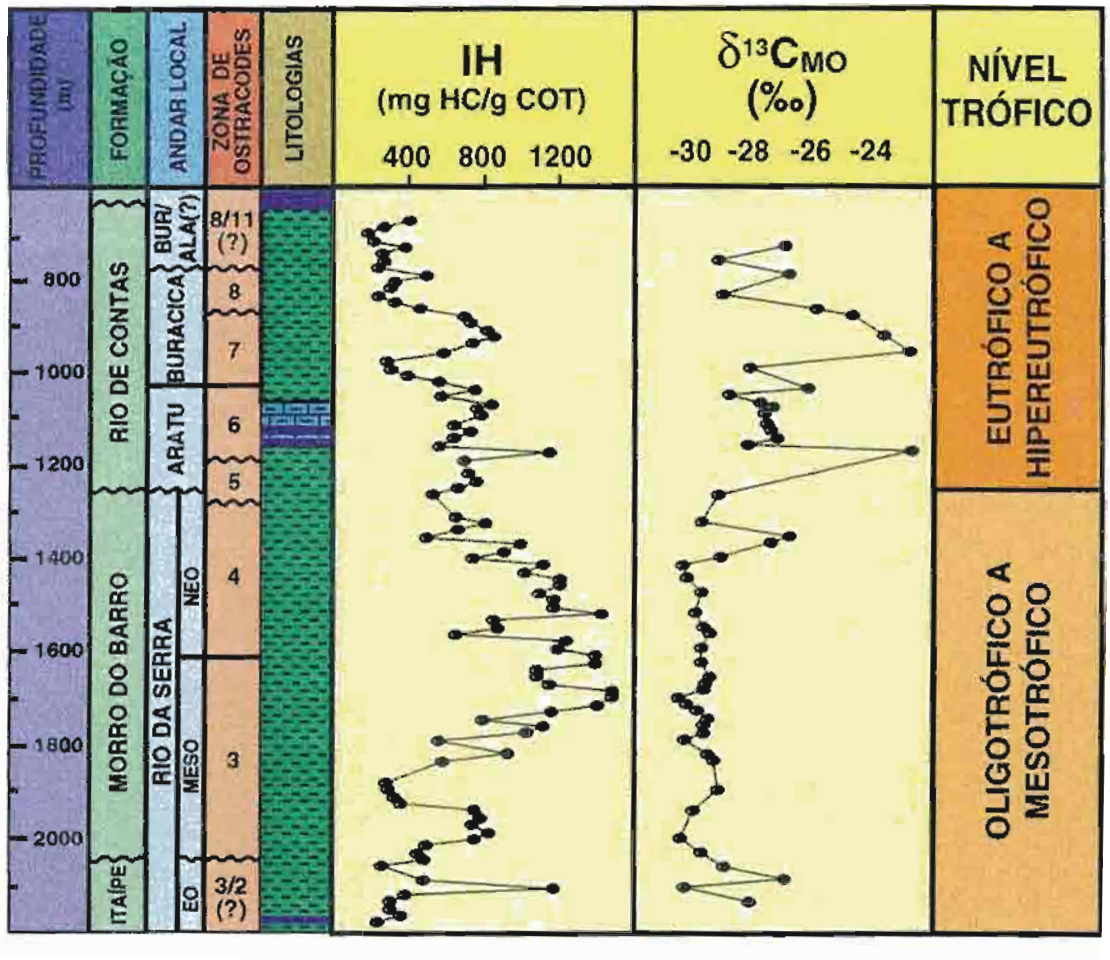


Figura 39 - Evolução do nível trófico (produtividade primária) do paleolago de Camamu, inferido a partir da variação do índice de hidrogênio (IH) e da razão isotópica do carbono da matéria orgânica ($\delta^{13}C_{MO}$) no poço 1-BAS-64.

Já na seção de idade Rio da Serra, os altos valores de IH associados a valores mais negativos de $\delta^{13}C_{MO}$ (ver discussão no ítem 4.5) sugerem condições de lago oligotrófico a mesotrófico, com a incorporação de metano depletado em ^{13}C gerado pelo processo de metanogênese. Este fenômeno é típico de lagos profundos, estratificados e estagnados, com baixa disponibilidade de sulfato (água doce/salobra) e fundo anóxico, o que está de acordo com o quadro inferido para o lago de idade Rio da Serra da Bacia de Camamu. Os baixos níveis de produtividade dessa idade estão provevelmente relacionados às condições de meromixia, na qual os nutrientes são retidos no monimolímnio, não retornando ao mixolímnio para reutilização pelos organismos primários.

5.4 - Formação de rochas geradoras de petróleo da Bacia de Camamu

Rochas geradoras de origem lacustre são responsáveis pela origem de uma parcela significativa das reservas de petróleo em várias regiões do mundo (ex: Indonésia, China, Brasil, Sumatra, Oeste da África e Austrália; Katz, 1990). No Brasil, por exemplo, estas rochas são responsáveis por cerca de 95% das reservas de petróleo descobertas até o momento (Mello & Maxwell, 1990). As rochas geradoras lacustres mostram em geral altos teores de carbono orgânico e possuem querogênio do tipo I, sendo constituídos por matéria orgânica amorfa (de origem algálica e/ou bacteriana), algas (ex: *Botryococcus*), e matéria orgânica terrestre (cutículas, esporos, etc.) em proporções variáveis (Powell, 1986 e Talbot, 1988).

O diagrama esquemático da figura 40 apresenta de modo resumido a relação entre os principais fatores que, direta ou indiretamente, condicionam a produção e preservação de matéria orgânica em lagos. Com o objetivo de discutir a importância relativa desses fatores na formação de rochas geradoras, serão apresentados alguns resultados de trabalhos realizados nos lagos africanos, que pela variedade de condições limnológicas constituem um laboratório natural para o estudo da dinâmica dos sistemas lacustres.

Talbot (1988) reuniu dados de teor médio de carbono orgânico total (COT) em sedimentos recentes e informações sobre o padrão de estratificação e circulação de água de diversos lagos africanos (Figura 41). O autor verificou que os lagos com estratificação permanentemente (meromíticos; como os lagos Tanganika, Kivu, Malawi, Bosumtwi) ou com circulações episódicas (oligomíticos, como os lagos Edward e Victoria) mostram de modo

geral altos teores de COT. Já os lagos Chad e Turkana, embora possuam altos níveis de produtividade primária, apresentam baixos teores de COT, possivelmente como reflexo da ausência de estratificação na coluna d'água (Figura 41). Este conjunto de dados sugere que a estabilidade da estratificação térmica nos lagos e sua influência sobre a preservação da matéria orgânica constituem fatores determinantes na formação da rochas geradoras lacustres. Entretanto, cabe ressaltar que existem exceções como a do Lago Bogoria, que mantém-se estratificado por longos períodos, mas apresenta baixos teores de COT; e do Lago Albert, cuja coluna d'água é periodicamente submetida à uma circulação completa e ainda assim apresenta altos teores de COT (Figura 41).

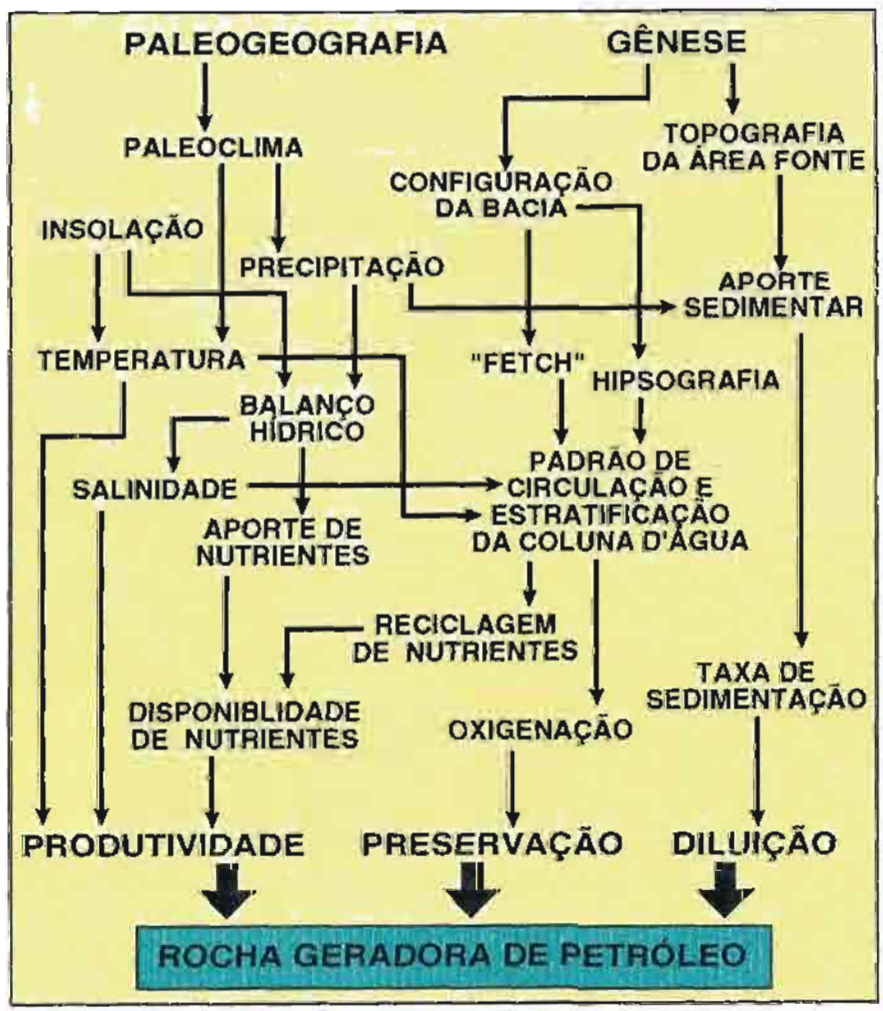


Figura 40 - Representação esquemática da relação entre os diversos fatores que, diretamente ou indiretamente, controlam a formação de rochas geradoras de petróleo em sistemas lacustres.

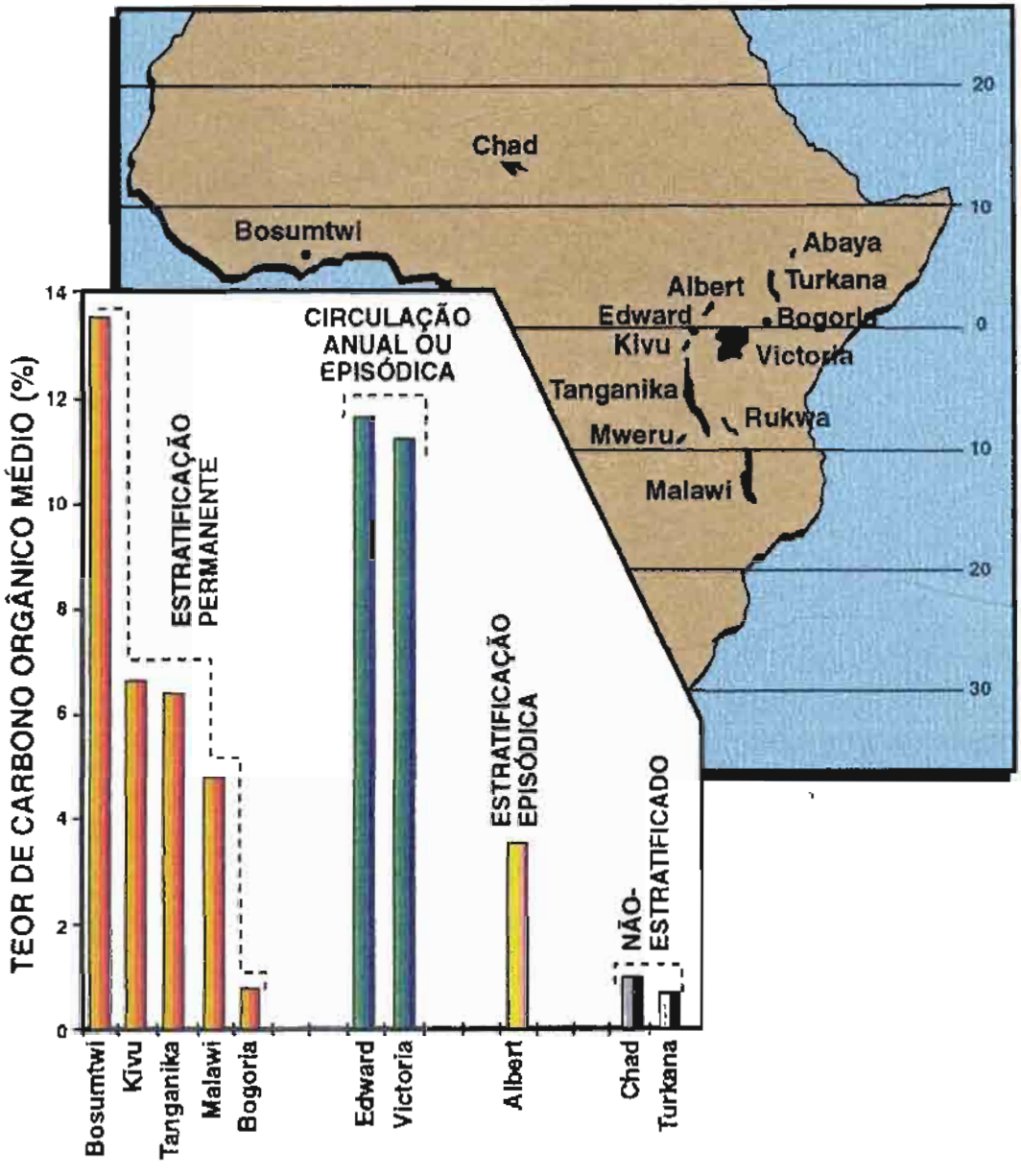


Figura 41 - Correlação dos teores médios de carbono orgânico de sedimentos recentes com o padrão de circulação e estratificação da coluna d'água em lagos africanos (adaptado de Talbot, 1988).

No mesmo trabalho, Talbot (1988) também compilou dados geoquímicos de amostras de sedimentos pleistocênicos e holocênicos dos lagos Bosumtwi, Bogoria, Tanganika, Edward e Victoria, observando que baixos valores de COT e IH são encontrados nos sedimentos depositados sob condições de clima seco, elevado aporte de terrígenos e nível de lago baixo. Já os valores elevados de COT e IH ocorrem nos sedimentos depositados em condições de clima úmido, nível de lago alto, baixo aporte de clásticos e intensa lixiviação associada a um grande influxo de nutrientes.

Katz (1990), com base em outro conjunto de dados de COT e IH de sedimentos recentes dos lagos Tanganika, Albert, Edward e Kivu, conclui que a preservação constitui o fator preponderante na formação de rochas geradoras lacustres. Segundo o autor, sedimentos com matéria orgânica de boa qualidade podem se formar em lagos com baixa produtividade primária, desde que existam condições favoráveis à preservação. Por outro lado, lagos sem condições adequadas à preservação, mesmo com alta produtividade, dão origem à sedimentos pobres em matéria orgânica.

Huc *et al.* (1990), a partir do estudo dos sedimentos do Lago Tanganika, destacam que além das condições limnológicas (produtividade, estratificação da coluna d'água), processo sedimentares como as correntes de turbidez, podem afetar significativamente a distribuição do conteúdo orgânico dos depósitos lacustres.

No caso da Bacia de Camamu, os elevados valores de COT e IH e a coloração escura dos sedimentos pelíticos sugerem que as condições de preservação da matéria orgânica desempenharam um papel fundamental na formação das rochas ricas em matéria orgânica presentes ao longo de toda a seção investigada. Apenas nos andares Aratu e Buracica, foram encontradas evidências de que as condições de preservação ocorreram associadas a elevados níveis de produtividade primária. A reconstituição de aspectos da paleolimnologia da seção *rift* da Bacia de Camamu (ver ítem 5.3) associada ao conhecimento da relação entre os fatores que condicionam a acumulação da matéria orgânica em lagos (Figura 40), permitiu reconhecer modelos de formação distintos para as rochas geradoras de idade Rio da Serra e para as de idade Aratu/Buracica (Figura 42a e b).

As rochas potencialmente geradoras do Rio da Serra (Figura 42a) depositaram-se num lago profundo, de águas doces a salobras, e sob condições climáticas de aridez crescente. A coluna d'água manteve-se estratificada, com uma termoclina estável e relativamente rasa. Deste modo, a maior parte da coluna d'água era anóxica, o que favorecia a preservação da matéria orgânica, porém não possibilitava o retorno dos nutrientes incorporados à biomassa. Como resultado do baixo influxo de água e da ineficiência da reciclagem de nutrientes, a produtividade primária manteve-se em níveis moderados a baixos. O processo de metanogênese constituiu o principal mecanismo de degradação da matéria orgânica produzida no nível trófico primário, o que deve ter resultado na incorporação de uma quantidade significativa de biomassa de origem bacteriana (bactérias metanogênicas e metanotróficas). Nestas condições formaram-se rochas geradoras com altos índices de hidrogênio, teores de carbono orgânico moderados a altos, e matéria orgânica depletada em ^{13}C.

Já as rochas geradoras do Aratu/Buracica (Figura 42b) depositaram-se num lago

mais raso e amplo, de águas variando de doces a salgadas ao longo da coluna d'água, e clima progressivamente mais úmido. Com a maior área superficial e o consequente aumento do *fetch*, a termoclina do lago tornou-se mais profunda, favorecendo a reciclagem dos nutrientes e proporcionando uma melhor oxigenação da massa d'água. O maior influxo de água doce e o retorno mais eficiente dos nutrientes para zona fótica acarretaram um aumento significativo da produtividade primária, produzindo uma grande quantidade de biomassa de origem essencialmente algálica. Por outro lado, com o aumento da porção óxica da coluna d'água, pioraram as condições de preservação da matéria orgânica em relação àquelas vigentes durante o Rio da Serra. Como resultado, formaram-se rochas geradoras com altos teores de carbono orgânico, índices de hidrogênio moderados a altos, e matéria orgânica enriquecida em ^{13}C.

42

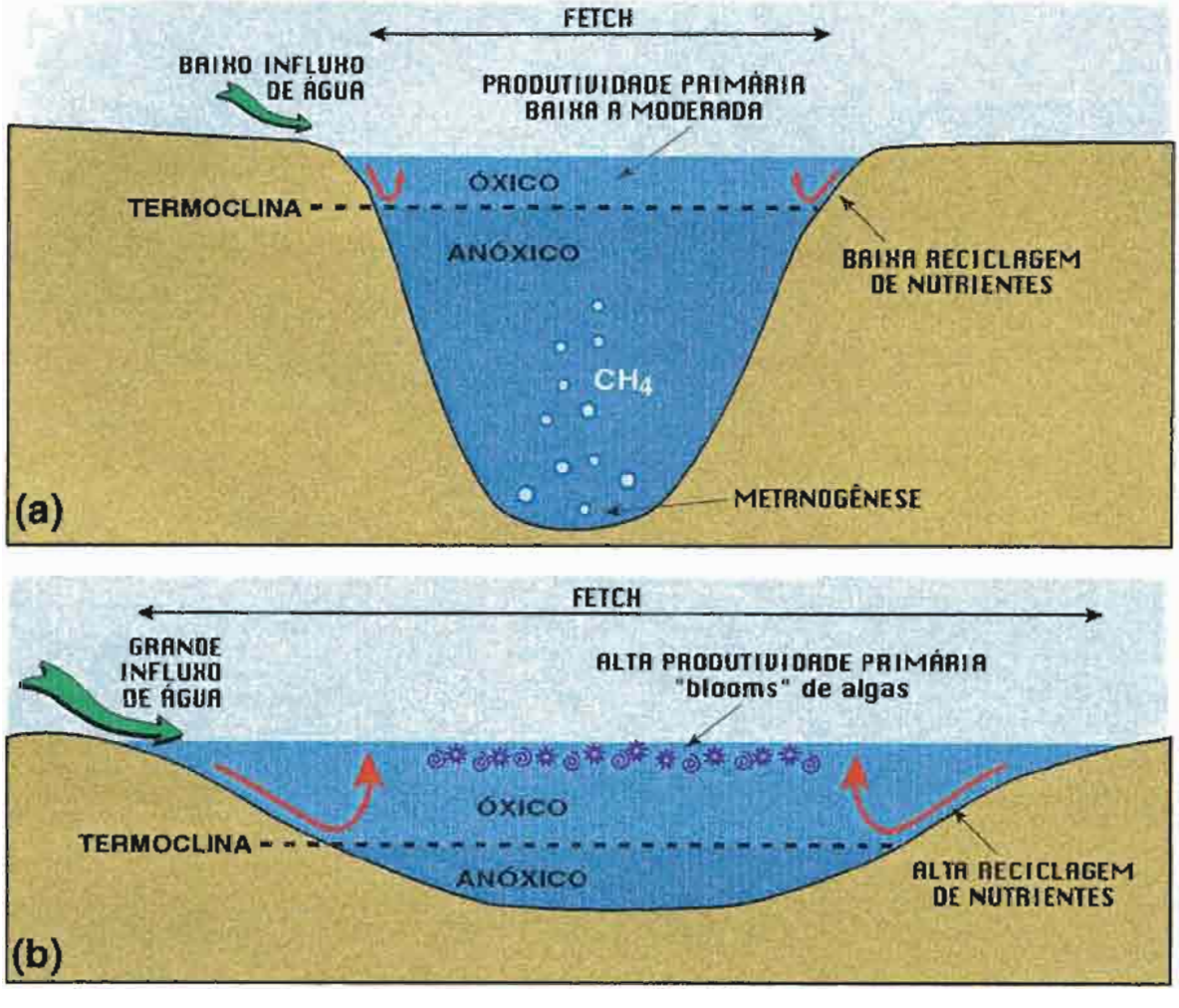


Figura 42 - Modelos esquemáticos representando as condições limnológicas vigentes quando da formação das rochas geradoras de idade Rio da Serra (a) e Aratu/Buracica (b).

Capítulo 6

Conclusões

A integração dos parâmetros geoquímicos obtidos neste estudo com os dados geológicos disponíveis contribuiu significativamente para reconstituição das condições ambientais, hidrológicas e tróficas do paleolago *rift* eocretáceo da Bacia de Camamu, fornecendo subsídios para a compreensão das condições que controlam o desenvolvimento de rochas geradoras de petróleo de origem lacustre.

Ao longo da seção investigada são constatadas significativas variação dos teores de carbono orgânico (COT), e dos índices de hidrogênio e de oxigênio (IH e IO). Os gráficos de COT *vs.* S_2 e COT *vs.* S_3 indicam que a matéria orgânica do Andar Rio da Serra é mais rica em hidrogênio e mais pobre em oxigênio que aquela depositada nos andares Aratu, Buracica e Jiquiá. A análise petrográfica sob luz transmitida mostrou que o querogênio presente nas amostras selecionadas é constituído essencialmente por matéria orgânica amorfa (teores variando de 90 a 100%), de origem do fitoplanctônica e/ou bacteriana. A maior abundância relativa de algas *Botryococcus* observada nas amostras dos andares Aratu, Buracica e Jiquiá indicam um maior aporte de água doce durante a deposição dos sedimentos desta idade. As evidências de retrabalhamento (ausência de fluorescência) da matéria orgânica amorfa em algumas amostras, sugere que as variações de IO e IH refletem o grau de preservação da matéria orgânica devido à alternância entre condições anóxicas (redutoras) e subóxicas/óxicas durante a sedimentação. Os dados de Índice de Coloração de Esporos (ICE) fluorescência da matéria orgânica, índice de produção e Tmax indicam que a seção estudada possui um baixo grau de evolução térmica.

A razão isotópica do oxigênio dos carbonatos ($\delta^{18}O_{CARB}$) mostra uma tendência geral de enriquecimento em ^{18}O do Rio da Serra ao Aratu, sugerindo um aumento progressivo da evaporação em relação ao influxo de água no balanço hídrico do paleolago *rift*. A partir do topo do Aratu, a tendência de enriquecimento no isótopo ^{16}O, sugere um aumento progressivo

do influxo em relação à evaporação. Esta interpretação está de acordo com a indicação dos dados de palinologia, de condições de aridez crescente do Rio da Serra ao Aratu, e de umidade crescente a partir do Buracica. As oscilações de freqüência mais alta, superpostas à tendência geral da curva de $\delta^{18}O$, possivelmente refletem flutuações climáticas de duração mais curta. A tendência geral de covariância entre $\delta^{18}O_{CARB}$ e $\delta^{13}C_{CARB}$, associada à notável variação da razão isotópica do Oxigênio, indicativa de um elevado tempo de residência, sugerem que o paleolago de Camamu comportou-se como um sistema hidrologicamente fechado.

Os baixos valores da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}C_{MO}$ em torno de -29‰) verificados na seção de idade Rio da Serra sugerem uma assimilação por parte de organismos autotróficos, de metano depletado em ^{13}C produzido pela metanogênese. A partir da porção superior da seção de idade neorio-da-serra, até o topo da coluna sedimentar estudada, a curva de $\delta^{13}C_{MO}$ apresenta três grandes eventos isotópicos positivos, interpretados como resultantes de períodos de redução da concentração de CO_2 no ambiente deposicional devido ao incremento da produtividade primária do lago. A diferença entre as razões isotópicas do carbono na matéria orgânica e no carbonato, representada pelo parâmetro $\Delta\delta^{13}C$, mostra uma correlação positiva com os valores de IH as amostras da seção de idade Rio da Serra, e inversa com as amostras de idade Aratu e Buracica. Este resultado sugere que o grau de preservação foi o fator determinante na formação dos sedimentos ricos em matéria orgânica da Formação Morro do Barro (Rio da Serra), enquanto a produtividade primária exerceu papel preponderante na formação dos sedimentos ricos em matéria orgânica da Formação Rio de Contas (Aratu/ Buracica).

A boa correlação entre o conteúdo de carbonato e os dados de palinologia sugere que o aumento na quantidade de carbonato verificado do Andar Rio da Serra até a porção média do Andar Aratu reflete um aumento de salinidade do lago provocado pelo incremento na aridez do clima, enquanto a gradativa redução dos teores de carbonato observado a partir do Aratu até o Jiquiá resulta da mudança para um clima progressivamente mais úmido. Os teores de enxofre (S) e os valores da razão COT/S, por sua vez, indicam que condições de água doce a salobra dominaram durante a deposição da maior parte da seção *rift* da Bacia de Camamu. Condições de água salobra/salina teriam ocorrido ocasionalmente no Andar Rio da Serra, e de modo mais persistente, nos andares Aratu, Buracica e Jiquiá. A aparente incoerência entre os dados de teor de carbonato e de enxofre pode ser interpretada como o produto de uma forte estratificação da coluna d'água, causada pelo aporte crescente de água doce no lago.

Com base na variação dos valores de índice de hidrogênio (IH) ao longo da coluna sedimentar foram diferenciados quatro intervalos quimioestratigráficos, os quais

refletem padrões distintos de circulação e estratificação do lago e, consequentemente, níveis diferentes de oxigenação da coluna d'água. Nos intervalos I (1800/2200m) e IV (636/850m), predominaram condições óxicas. No intervalo quimioestratigráfico II (1350/1750m), as condições foram anóxicas e no intervalo III (850/1350m), predominaram condições disóxicas. Durante a deposição do intervalo II, a persistência de condições anóxicas sugere um lago do tipo meromítico, enquanto à época da deposição dos intervalos I, III e IV, a alternância de condições disóxicas e óxicas sugere um lago do tipo oligomítico, com variações na frequência com que ocorriam as circulações completas da coluna d'água e na espessura do epilímnio.

Os elevados valores de COT e IH e a coloração escura dos sedimentos pelíticos da coluna sedimentar investigada indicam que o fator preservação desempenhou um papel fundamental na formação das rochas ricas em matéria orgânica presentes ao longo de toda a seção investigada, especialmente no andar Rio da Serra. Já nos andares Aratu e Buracica, as boas condições de preservação ocorreram associadas a elevados níveis de produtividade primária. Com base nas características paleolimnológicas inferidas a partir dos dados geoquímicos, foram elaborados dois modelos de deposição de rochas geradoras distintos. Durante o Rio da Serra, os sedimentos depositaram-se em um lago profundo, de águas doces a salobras, meromítico e oligo/mesotrófico; enquanto no Aratu/Buracica as rochas geradoras depositaram-se em um lago mais raso e amplo, de águas doces a salgadas, oligo/meromítico e eutrófico.

Referências bibliográficas

ABRAHÃO, D. & WARME, J.E. (1990) Lacustrine and associated deposits in a rifted continental margin - Lower Cretaceous Lagoa Feia Formation, Campos Basin, Offshore Brazil. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p.287-306.

ALLEN, P.A. & COLLINSON, J.D. (1986) Lakes. In: READING, H.G. (ed.) *Sedimentary Environments and Facies*. Oxford, Blackwell, p. 63-94.

ANADÓN, P.; UTRILLA, R.; JULIÀ, R. (1994) Palaeoenvironmental reconstruction of a Pleistocene lacustrine sequence from faunal assemblages and ostracod shell geochemistry, Baza Basin, SE Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **111**: 191-205.

ARAI, M.; HASHIMOTO, A.T.; UESUGUI, N. (1989) Significado cronoestratigráfico da associação microflorística do Cretáceo Inferior do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **3 (1/2)**: 87-103.

AZEVEDO, R.L.M. (1994) Isótopos de Oxigênio e Carbono e estudos estratigráficos de detalhe na Bacia de Campos: aplicações no Quaternário e Oligoceno. Rio de Janeiro (Tese de Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 138p.

BARRON, E.J. & WASHINGTON, W.M. (1982) Crataceous Climate: a comparison of atmosferic simulations with geological record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **40**: 103-133.

BERNER, R.A. & RAISWELL, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**: 855-862.

BERNER, R.A. & RAISWELL, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, **12**: 365-368.

BURWOOD, R.; LEPLAT, P.; MYCKE, B. PAULET, J. (1991) Rifted margin source deposition: a carbon isotopeand biomarker study of a West African Lower Cretaceous "lacustrine" section. *Organic Geochemistry*, **19 (1-3):** 41-52.

CANFIELD, D.E. (1994) Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, **114:** 315-329.

CRAIG, H. (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: TONGIORGI, E. (ed.) *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Consig. Nazionale Richerche, p. 161-182.

DAVIS JR., R.A. (1983) Depositional Systems. Englewood Cliffs, Prentice Hall, p. 141-168.

DAVISON, W.; LISHMAN, J.P.; HILTON, J. (1985) Formation of pyrite in freshwater sediments: implications for C/S ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49:** 1615-1620.

DAVISON, W. (1988) Interactions of iron, carbon and sulfur in marine and lacustrine sediments. In: FLEET, A.J.; KELTS, K; TALBOT, M.R. (eds.) *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society Special Publication 40, p. 131-137.

DEAN, W.E.; ARTHUR, M.A.; CLAYPOOL, G.E. (1986) Depletion of 13C in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic or environmental signal? *Marine Geology*, **70:** 119-157.

DEMAISON, G.J. & MOORE, G.T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. *The Americam Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **64 (8):** 1179-1209.

DEUSER, W.G. (1970) Isotopic evidence for diminishing supply of available carbon during diatom bloom in the Black Sea. *Nature*, **225:** 1069-1071.

DIAS, J.L. (1991) Análise estratigráfica e evolução da fase "rift" nas bacias das margens leste e sudeste do Brasil. Rio de Janeiro (Tese de Mestrado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 144p.

DIQUIM/SEQUIM (1995) Determinação de carbono e enxofre em metais e materiais inorgânicos utilizando absorção de infravermelho. PETROBRAS/CENPES. Rio de Janeiro, 5p.

ECKARDT, C.B. & MELLO, M.R. (1994) Livro de Laboratório. PETROBRAS/CENPES/ DIVEX. Rio de Janeiro, 3 vol.

ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; MARQUIS, F. (1985) La pyrolise Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institute Français du Pétrole*, **40:** 563-579.

ESTEVES, F.A. (1988) Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro, Interciência, 575p.

EUGSTER, H.P. & HARDIE, L.A. (1978) Saline Lakes. In: LERMAN, A. (ed.) *Lakes:*

Chemistry, Geology and Physics. New York. Springer-Verlag, p. 237-294.

FEE, E.J. (1979) A relation between morphometry and primary productivity and its use in interpreting whole-lake eutrophication experiments. *Limnology and Oceanography*. **24** (3): 401-416.

FREEMAN, K.H. (1991) The carbon isotopic compositions of individual compounds from ancient and modern environments. Bloomington, Estados Unidos (PhD Thesis) Indiana University, 146p.

GOLDHABER, M.B. & KAPLAN, I.R. (1974) The sulphur cycle. In: GOLDBERG, E.D. (ed.) *The Sea vol.5, Marine Chemistry*. Wiley, New york, p. 303-336.

GONÇALVES, F.T.T.; MELLO, M.R.; NETTO, A.S.T. (1994) Rochas geradoras do cretáceo das bacias marginais do sul da Bahia: caracterização geoquímica e paleoambiental. In: 3° Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, Rio Claro-SP, 1994. *Boletim de resumos expandidos*, p. 55-57.

GONÇALVES, F.T.T.; ARAUJO, C.V.; PENTEADO, H.L.B.; HAMSI JR., G.; FROTA, E.S.T.; SOLDAN, A.L. (1996) Séries Naturais: aplicação no estudo da geração e expulsão do petróleo e no mapeamento de "oil-kitchens". Relatório interno PETROBRAS/ CENPES/DIVEX, Rio de Janeiro, 34p.

HARLAND, W.B.; ARMSTRONG, R.L.; COX, A.V.; CRAIG, L.E.; SMITH, A.G.; SMITH, D.G. (1989) A Geologic Time Scale. Cambridge, Cambridge University Press, 263p.

HARVEY, H.R.; TUTTLE, J.H.; BELL, J.T. (1995) Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59 (16)**: 3367-3377.

HOLLANDER, D.J.; MCKENZIE, J.A.; HSU, K.J.; HUC, A.Y. (1993) Application of an eutrophic lake model to the origin of ancient organic carbon-rich sediments. *Global Biogeochemical Cycles*, **7 (1)**: 157-179.

HUC, A.Y.; FOURNIER; J.; VANDENBROUCKE, M.; BESSEREAU, G. (1990) Northern Lake Tanganika - an example of organic sedimentation in an anoxic rift lake. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p. 169-185.

KATZ, B.J. (1990) Controls on distribution of lacustrine source rocks through time and space. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p. 61-76.

KELTS, K. (1988) Environments of deposition of lacustrine source rocks: an introduction. In:

FLEET, A.J.; KELTS, K.; TALBOT, M.R. (eds.) *Lacustrine petroleum source rocks*, Geological Society Special Publication 40, p. 3-26.

KELTS, K. & HSÜ, K.J. (1978) Freshwater carbonate sedimentation. In: LERMAN, A. (ed.) *Lakes: Chemistry, Geology and Physics*. New York, Springer-Verlag, p.295-324.

KELTS, K. & TALBOT, M.R. (1990) Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic/abiotic interactions. In: TILZER, M.M. & SERRUYA, C. (eds.) *Large Lakes: Ecological Structure and Function*. Springer-Verlag, Berlin, p. 288-315.

KUO, L-C. (1994) Lower Cretaceous source rocks in northern Gabon: effect of organic facies and thermal maturity on crude oil quality. *Organic Geochemistry*, **22 (2)**: 257-273.

LAMBIASE, J.J. (1990) A model for tectonic control of lacustrine stratigraphic sequences in continental rift basins. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p.265-276.

LANGFORD, F.F. & BLANC-VALLERON, M.M. (1990) Interpreting Rock-Eval data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vs. total organic carbon. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **74 (6)**: 799-804.

LEVENTHAL, J.S. (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition.*Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**: 133-137.

LISTER, G.S.; KELTS, K.; ZAO, C.K.; YU, J-Q; NISSEN, F. (1991) Lake Qinghai, China: closed basin lake levels and the oxygen isotope record for ostracoda since the latest Pleistocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **84**: 141-162.

MARGALEF, R. (1983) Limnología. Ediciones Omega, Barcelona, p. 77-116.

MCKENZIE, J.A. (1982) Carbon-13 cycle in Lake Greifen: a model for restricted ocean basins. In: SCHLANGER, S.O. & CITA, M.B. (eds.) *Nature and origin of Cretaceous carbon-rich facies*. San Diego, Academic, p. 197-207.

MELLO, M.R. (1988) Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the brazilian marginal basins. Bristol, Reino Unido (PhD Thesis) University of Bristol, 270p.

MELLO, M.R. & MAXWELL, J.R. (1990) Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p.77-98.

MELLO, M.R.; GONÇALVES, F.T.T.; NETTO, A.S.T.; AMORIM, J.L.; WITZKE, R.E.

(1995) Application of the Petroleum System concept in the assessment of exploration risk: the Camamu Basin example, offshore Brazil. In: 4° Cogresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro-RJ, 1995. *Boletim de resumos expandidos*, vol. 1, p. 90-92.

MOHAMMED, M.U.; BONNEFILLE, R.; JOHNSON, T.C. (1995) Pollen and isotopic records in Late Holocene sediments from Lake Turkana, Kenya. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **119:** 371-383.

NETTO, A.S.T. & RAGAGNIN, G.M. (1990) Compartimentação exploratória da Bacia de Camamu, Bahia. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia, Natal-RN, 1978. *Anais...*, vol. 1, p. 171-182.

NETTO, A.S.T.; WANDERLEY FILHO, J.R.; F.; FEIJÓ, F.J. (1994) Bacias de Jacuípe, Camamu e Almada. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **8 (1):** 173-184.

OLSEN, P.E. (1990) Tectonic, climatic, and biotic modulation of lacustrine ecosystems - examples from Newark Supergroup of Eastern North America. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. AAPG Memoir 50, p.209-224.

PATALAS, K. (1990) Patterns in zooplancton distribution and their causes in North American great lakes. In: TILZER, M.M. & SERRUYA, C. (eds.) *Large Lakes: Ecological Structure and Function*. Springer-Verlag, Berlin, p. 441-XXX.

PEDERSON, T.F. & CALVERT, S.E. (1990) Anoxia vs. Productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **74 (4):** 454-466.

PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M. (1993) The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice- Hall, New Jersey, 363p.

PICARELLI, A.T.; LANA, C.L.; GUZZO, J.; MILHOMEM, P. (1993) Correlação e refinamento estratigráfico da sequência "rift" das bacias do Recôncavo, Tucano e Potiguar. Relatório interno PETROBRAS/ CENPES/DIVEX, Rio de Janeiro, 187p.

PICARELLI, A.T. & GRILLO, J.L. (1996) Considerações sobre a paleogeografia da seção "rift" das bacias de Camamu-Almada e Recôncavo com base em dados micropalentológicos. Relatório interno PETROBRAS/ CENPES/DIVEX, Rio de Janeiro, 102p.

PONTE, F.C. & ASMUS, H.E. (1976) The Brazilian Marginal Basins: current state of knowledge. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **48:** 215-239.

POWELL, T.G. (1986) Petroleum geochemistry and depositional setting of lacustrine source rocks. *Marine and Petroleum Geology*, **3:** 200-219.

RODRIGUES, R. & TAKAKI, T. (1987) Estratigrafia isotópica de sequências carbonáticas da costa norte do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **1(2)**: 177-182.

RODRIGUES, R.; TRINDADE, L.A.F.; CARDOSO, J.N.; AQUINO NETO, F.F. (1988) Biomarker stratigraphy of the Lower Cretaceous of Espírito Santo Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, **13**: 707-714.

SCHALLER, H. (1969) Revisão estratigráfica da Bacia de Sergipe/Alagoas. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **12 (1)**: 21-86.

SCLATER, J.G. & CHRISTIE, P.A.F. (1980) Continental stretching: an explanation of the post-mid-Cretaceous subsidence of the Central North Sea Basin. *Journal of Geophysical Research*, **85**: 3711-3739.

SERRUYA, C. (1990) Overview: an appraisal of concepts. In: TILZER, M.M. & SERRUYA, C. (eds.) *Large Lakes: Ecological Structure and Function*. Springer-Verlag, Berlin, p. 663-673.

SHACKLETON, N.J.; HALL, M.A.; PATE, D. (1993) High-resolution stable isotope stratigraphy from bulk sediment. *Paleoceanography*, **8 (2)**: 141-148.

SILVA, H.T.F. (1993) Flooding Surfaces, Depositional Elements, and Accumulation Rates - Characteristics of the Lower Cretaceous Tectonosequence in the Recôncavo Basin, Northeast Brazil. Austin, Estados Unidos (PhD Thesis) University of Texas, 313p.

SLY, P.G. (1978) Sedimentary Processes in Lakes. In: LERMAN, A. (ed.) *Lakes: Chemistry, Geology and Physics*. New York, Springer-Verlag, p.65-89.

SMITH, B.N. & EPSTEIN, S. (1971) Two categories of $^{13}C/^{12}C$ Ratios for Higher Plants. *Plant Physiology*, **47**: 380-384.

STUIVIER, M. (1970) Oxygen and Carbon Isotope Ratios of Fresh-Water Carbonates as Climatic Indicators. *Journal of Geophysical Research*, **75**: 5247-5257.

TAKAKI, T. & RODRIGUES, R. (1984) Utilização de isótopos como indicadores amientais: bacias de Campos, Santos e Espírito Santo. Relatório interno PETROBRAS/CENPES/DIVEX, Rio de Janeiro, 24p.

TALBOT, M.R. (1988) The origins of lacustrine source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa. In: FLEET, A.J.; KELTS K.; TALBOT, M.R. (eds.) *Lacustrine petroleum source rocks*, Geological Society Special Publication 40, p. 29-43.

TALBOT, M.R. (1990) A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **80**: 261-279.

TALBOT, M.R. (1994) Paleohydrology of the Late Miocene Ridge basin lake, California.

Geological Society of America Bulletin, **106**: 1121-1129.

TALBOT, M.R. & LIVINGSTONE, D.A. (1989) Hydrogen Index and Carbon Isotopes of Lacustrine Organic Matter as Lake Level Indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **70**: 121-137.

TALBOT, M.R. & KELTS, K. (1990) Paleolimnological signatures from carbon and oxygen isotopic ratios in carbonates from carbon-rich lacustrine sediments. In: KATZ, B.J. (ed.) *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir 50, p.99-112.

TILZER, M.M. (1990) Specifc properties of large lakes. In: TILZER, M.M. & SERRUYA, C. (eds.) *Large Lakes: Ecological Structure and Function*. Springer-Verlag, Berlin, p. 39-43.

TISSOT, B.P.; DURAND, B.; ESPITALIÉ, J.; COMBAZ, A. (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58 (3): 499-506.

TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. (1984) Petroleum Formation and Ocurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699p.

TRIGÜIS, J.A. & HENZ, G.I. (1987) A petrografia orgânica na pesquisa de petróleo. In: I Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1987. *Anais...*, vol. 2, p. 395-408.

TYSON, R.V. (1994) Sedimentary Organic Matter - Organic facies and palynofacies. Chapman & Hall, Londres. 615p.

TYSON, R.V. & PEARSON, T.H. (1991) Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: TYSON, R.V. & PEARSON, T.H. (eds.) *Modern and ancient continental shelf anoxia*, Geological Society Special Publication 58, p. 1-24.

VALERO GARCÉS, B.L., KELTS, K. & ITO, E. (1995) Oxygen and carbon isotope trends and sedimentological evolution of a meromitic and saline lacustrine system: the Holocene Medicine Lake basin, North American Great Plains, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **117**: 253-278.

VIANA, C.F., GAMA JR., E.G., SIMÕES, I.A., MOURA, J.A., FONSECA, J.R. & ALVES, R.J. (1971) Revisão estratigráfica da Bacia do Recôncavo/Tucano. *Boletim Técnico da Petrobrás*, **14 (3/4)**: 157-192.

WETZEL, R.G. (1983) Limnology. Saunders College, Philadelphia, 767p.

WONG, W.W. & SACKET, W.M. (1978) Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**: 1809-1815.