

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS – UNISINOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**Dissertação de Mestrado**

**Silicificação sin- e pós-deposicional em um reservatório carbonático do  
pré-sal: um estudo de caso na Bacia de Santos (SE do Brasil)**

Anderson de Oliveira Vieira

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Gomes Paim

São Leopoldo, 2021

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS – UNISINOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**Silicificação sin- e pós-deposicional em um reservatório carbonático do  
pré-sal: um estudo de caso na Bacia de Santos (SE do Brasil)**

Anderson de Oliveira Vieira

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Gomes Paim

BANCA EXAMINADORA

Dr. Roberto Salvador d'Avila

Prof. Dr. Farid Chemale Jr.

São Leopoldo, 2021

V658s Vieira, Anderson de Oliveira.  
Silicificação sin- e pós-deposicional em um reservatório carbonático do pré-sal : um estudo de caso na Bacia de Santos (SE do Brasil) / Anderson de Oliveira Vieira. – 2021.  
81 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2021.  
“Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Gomes Paim.”

1. Pré-sal. 2. Santos, Bacia de. 3. Silicificação.  
4. Carbonatos continentais Aptianos. 5. Alteração hidrotermal.  
6. Formação Barra Velha. I. Título.

CDU 552

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

## DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente dedicar esta dissertação de mestrado à minha amada esposa Marinez Oliveira dos Santos. Por saber, como poucas pessoas, a ter paciência, carinho e atenção em períodos que mais precisei. Agradeço a dedicação e atenção que vem me presenteando nesses 13 anos, mas em especial nesses dois últimos anos, com a pandemia e o estresse do dia a dia se manteve forte e firme ao meu lado. Sou eternamente grato.

Dedico também a todos meus familiares e amigos que foram compreensivos com as minhas seguidas ausências em encontros, aniversários, churrascos, chopps etc. Vocês foram incríveis durante este período e agora poderemos matar a saudade.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Sergio Gomes Paim por toda a atenção, dedicação, comprometimento e paciência nesta longa caminhada no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) e a todos funcionários e professores que fazem parte do programa de pós-graduação em geologia. Agradeço a atenção, paciência e compreensão. Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela disponibilização da bolsa taxas, sem a qual essa dissertação não seria possível.

Agradeço ao projeto de pesquisa Sapinhoá pela oportunidade de trabalhar com os dados do projeto, pelo suporte e parceria de todos os integrantes durante as discussões sobre o tema tratado nesta dissertação. Um especial agradecimento ao Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) pela disponibilização dos dados extremamente necessários para o desenvolvimento do tema.

## Sumário

1. Resumo.....	6
2. Introdução .....	7
3. Localização da área de estudo .....	8
4. Objetivo.....	9
5. Materiais e métodos.....	9
6. Sílica .....	12
7. Cimentação e substituição por sílica.....	15
8. Tempo relativo da silicificação .....	18
9. Fontes de Sílica .....	25
10. Sílica no Pré-sal.....	26
11. Manuscrito .....	41
12. Considerações finais .....	75
13. Referências .....	76

## 1. Resumo

Rochas carbonáticas continentais, via de regra, apresentam evolução diagenética complexa, em grande parte devido a serem mais suscetíveis a variações químicas (concentrações de íons, pH) e físicas (temperatura) da água além de recorrentes exposições subaéreas. Neste contexto, os carbonatos continentais aptianos presentes nas bacias de Kwanza, Campos e Santos tem suscitado muito debate quanto a sua origem e evolução diagenética. Para melhor entender esse assunto, em especial no que tange a origem, fonte e tempo relativo da precipitação da sílica, foi realizada uma análise integrada de dados sísmicos, de poços e de lâminas delgadas em um campo de óleo e gás situado da Bacia de Santos. Através deste estudo, foram distinguidas duas zonas principais de silicificação no interior da Formação Barra Velha. A primeira destas zonas (Zona Silicificada A) se caracteriza pela presença de nódulos e camadas estratiformes de sílica em meio a laminitos, muitas vezes perturbando os sedimentos. Já na segunda zona (Zona Silicificada B) a sílica ocorre como quartzo macro e microcristalino e agregados fibrosos, cimentando poros, veios e fraturas. A sílica que ocorre na Zona Silicificada A foi associada a processos singenéticos (sindeposicionais e/ou diagênese precoce) ocorridos durante os estágios finais de ciclos regressivos. Já a sílica presente na Zona Silicificada B foi relacionada a circulação de fluídos de alta temperatura durante estágios de soterramento profundo. A sílica relacionada aos processos próximos à superfície ou à mesodiagênese não são exclusivos a uma zona específica, mas amplamente dominantes nas zonas silicificadas A e B, respectivamente.

**Palavras-chave:** Pré-sal, Bacia de Santos, silicificação, carbonatos continentais Aptianos, alteração hidrotermal, Formação Barra Velha.

## 2. Introdução

Desde a descoberta, em 2006, do campo de óleo e gás de Tupi, hospedado em rochas carbonáticas Aptianas da Formação Barra Velha, na Bacia de Santos, inúmeros trabalhos foram realizados para compreender a origem dos carbonatos do então chamado pré-sal (e.g. Wright e Barnett, 2015; Saller *et al.*, 2016; Wright e Tosca, 2016; Mercedes-Martín *et al.*, 2019) e também os diferentes tipos de processos diagenéticos e hidrotermais que impactaram a porosidade do reservatório, em especial a silicificação (Herlinger Jr. *et al.*, 2017; Poros *et al.*, 2017; Lima e De Ros, 2019; Tritlla *et al.*, 2018; 2019).

A sílica presente em rochas não siliciclásticas pode formar-se durante a deposição pela nucleação devido a ação microbiana ou de forma abiótica ou pode precipitar durante a diagênese. Na diagênese precoce ocorre na forma de: i) precipitados de sílica gel (Renaut *et al.*, 2002); ii) substituição direta de minerais de magadiita por quartzo (Schubel e Simonson, 1990); iii) substituições de nódulos de anidrita/gesso por sílica em carbonatos (Milliken, 1979) e iv) corpos de *chert* formados pela substituição de finos níveis de sepiolita (Bustillo e Alonso-Zarza, 2007). Por outro lado, na mesodiagênese deriva da i) dissolução de silicatos, tais como argilas Mg (Tosca e Wright, 2015) e/ou ii) precipitação resultante da atividade de fluidos de alta temperatura (Lima and De Ros, 2019).

Para Davies e Smith (2006) qualquer fluido mais quente que a temperatura ambiente da rocha hospedeira é um fluido hidrotermal. Este fluido necessita de condutos para acender de grandes profundidades até a superfície, geralmente falhas e/ou fraturas. Lima e De Ros (2019) apontaram que os minerais mais comumente precipitados a partir de soluções hidrotermais em rochas carbonáticas são a dolomita em sela, calcita ferrosa, dawsonita, fluorita, pirita, marcassita, esfalerita, galena, barita, anidrita, celestita, svanbergita, goyazita e adularia.

Muito embora a silicificação tenha sido um processo diagenético comum em reservatórios carbonáticos, tal como descrito nas bacias de Paris / França (Thiry e Ribet, 1999), Tarim / China (You *et al.*, 2018), Kwanza / Angola (Poros *et al.*, 2017) e Campos e Santos / Brasil (Lima e De Ros, 2019; Wright e Barnett, 2015), assim como no Campo de Parkland / Canada (Packard *et al.*, 2001), a falta de dados, principalmente na reprodução em laboratório, torna o processo de silicificação ainda pouco claro. Soma-se a isso o fato de que muitas vezes a rocha hospedeira teve uma evolução diagenética complexa e heterogênea, o que torna difícil a correta identificação do momento em que ocorreu a silicificação e a caracterização da fonte de sílica, já que a sílica precoce pode ser remobilizada e reprecipitada durante a mesodiagênese.

### 3. Localização da área de estudo

A Bacia de Santos está localizada na margem sudeste do Brasil e compreende uma área de 350.000 km<sup>2</sup> limitada a norte pelo Alto de Cabo Frio e a sul pelo Alto de Florianópolis com as Bacias Campos e Pelotas, respectivamente (Fig. 1A). A bacia foi gerada durante o rifteamento Cretáceo do continente Gondwana (Biari *et al.*, 2021) e a consequente expansão do Oceano Atlântico Sul. A sua orientação NE é o resultado de tensões extensionais oblíqua afetando um embasamento caracterizados por zonas de sutura proterozóicas de orientação NE (Chang *et al.*, 1992).

A Bacia de Santos comporta vários campos de óleo e gás explorados por diversas petroleiras. O campo estudado está localizado na porção central da Bacia de Santos, a 360 km da costa do Estado de São Paulo e 290 km da cidade do Rio de Janeiro, a uma profundidade de 2.140 m de lâmina d'água (Fig. 1B).

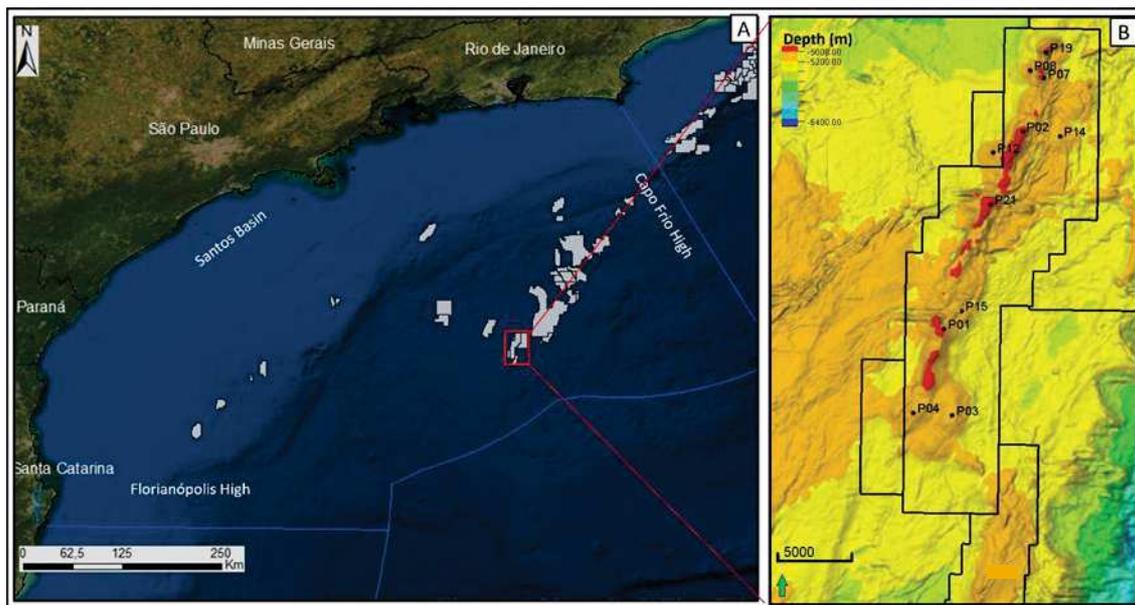


Figura 1: Localização da área de estudo. A) delimitação da Bacia de Santos e os campos exploratórios. B) mapa da base do sal com a delimitação da área de estudo. Pontos pretos mostram a localização dos poços analisados neste estudo.

#### 4. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo compreender o timing e os processos envolvidos na silicificação que ocorre nas rochas carbonáticas continentais Aptianas da Formação Barra Velha em um campo de petróleo da Bacia de Santos. Hipóteses associadas a processos sinsedimentares, a diagênese precoce ou tardia, ou ainda a circulação de fluídos hidrotermais, serão testadas.

#### 5. Materiais e métodos

Os dados utilizados para a realização deste trabalho incluem levantamento sísmico 3D e perfis de poços adquiridos junto a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) além de lâminas delgadas obtidas a partir de amostras laterais de 11 poços perfurados na área de estudo (Fig. 2). O uso das lâminas deu-se por meio de empréstimo escudado pelo Termo de

Cooperação 2018/00713-0 e contrato 5900.0113025.19.9, ambos firmados entre Universidade do Vale do Rio do Sinos (UNISINOS) e Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras). As lâminas delgadas foram examinadas em microscópio óptico sob luz natural (LN) e luz polarizada (LP).

O cubo sísmico 3D (levantamento 0282, adquirido em 2001) processado em PSTM possui resolução vertical aproximada de 30 m e resolução da célula de 50 x 50 m. Posteriormente, o cubo sísmico 3D foi escalado em profundidade usando dados de VSP, *check shot*, sismograma sintético e dados de modelo de velocidade de oito poços perfurados na área de estudo.

Os dados geofísicos de poços incluem os perfis de raio gama (GR), caliper (HCAL), raio gama espectral (HURA, HFK e HTHO), ressonância magnética nuclear (NMR) com porosidade total (NMRT), limite capilar-porosidade de fluido (NMRE), porosidade de fluido livre (NMRFL) e registros da espectroscopia de captura elementar de peso seco de silício (DWSI), alumínio (DWAL) e cálcio (DWCA).

Os dados sísmicos foram interpretados no software Petrel<sup>®</sup> utilizando os critérios de Misra e Mukherjee (2018) para caracterizar as principais falhas e reconhecer os principais horizontes estratigráficos que cruzam a área de estudo. O software Techlog<sup>®</sup> foi utilizado para a seleção, controle de qualidade e análise dos perfis dos poços. A caracterização dos intervalos silicificados foi realizado principalmente por meio da curva de silício (DWSI), associando intervalos de altos valores com zonas ricas em sílica. Outras curvas, como as de ressonância magnética nuclear e de raios gama, foram usadas para caracterizar intervalos ricos em argila. O controle de qualidade para a presença de sílica ou argilas nesses intervalos deu-se a partir da descrição de lâminas delgadas.

As lâminas delgadas foram impregnadas com epóxi e resina azul para evidenciar poros, tingidas com vermelho de alizarina e solução de ferrocianeto de potássio para diferenciar minerais carbonáticos. A classificação e terminologia para carbonato adotadas foram baseadas em Terra *et al.* (2010)

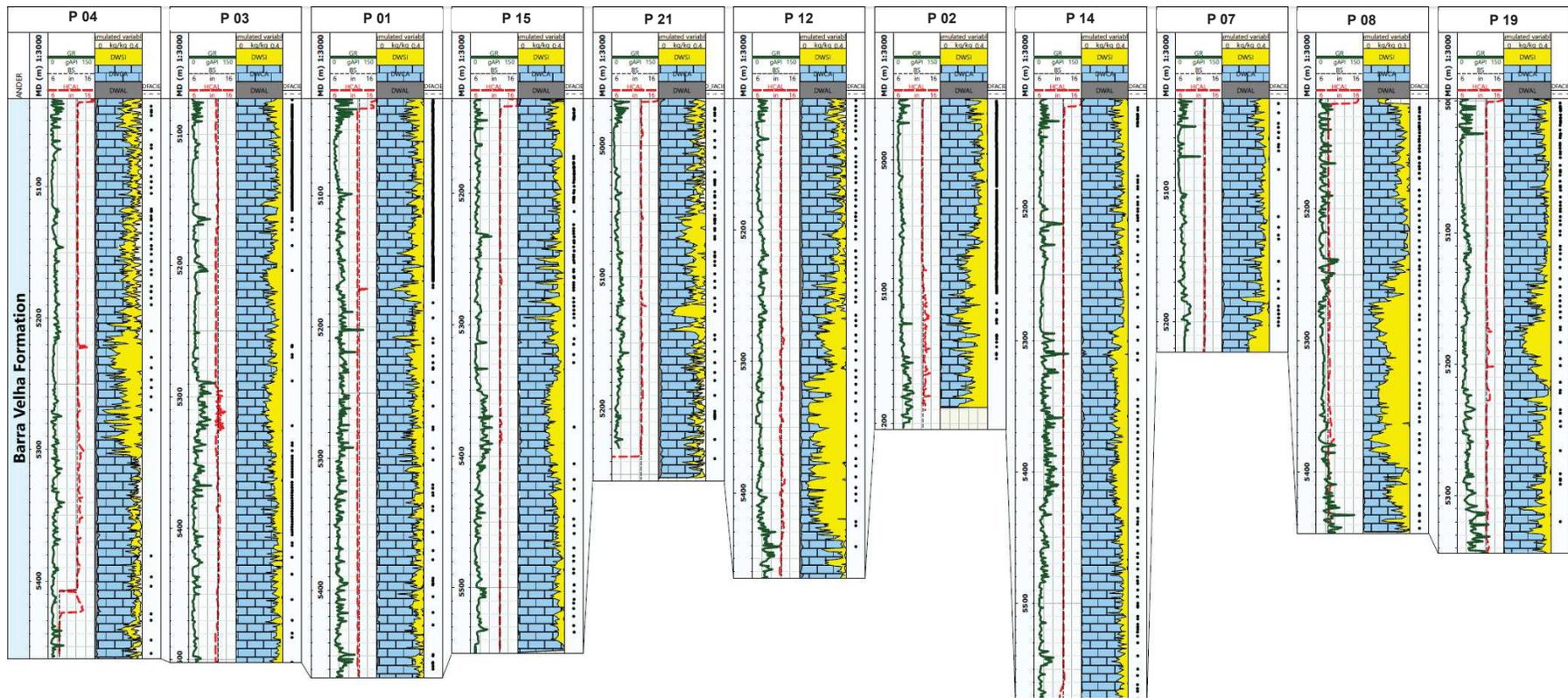


Figura 2: Dados petrofísicos dos 11 poços utilizados no estudo. Pontos na última coluna mostram a profundidade das lâminas delgadas analisadas.

adaptado de Embry e Klovan (1971) e Dunham (1962). A classificação da porosidade foi baseada em Choquette e Pray (1970). A caracterização dos intervalos silicificados foi realizada através do reconhecimento do tipo e forma de ocorrência da sílica, bem como sua relação textural com os principais cimentos (dolomita e calcita). Os resultados da análise microscópica foram então comparados com os perfis dos poços para a definição das zonas silicificadas.

## 6. Sílica

Rocha de sílica é um termo geral usado para definir uma rocha composta principalmente por  $\text{SiO}_2$ . O termo “chert” *strictu sensu* é usado para definir uma rocha de sílica composta principalmente de quartzo e pequenas quantidades de minerais opalinos. Já o termo “opala” é usado na literatura para representar um mineral e uma rocha (Bustillo, 2010). Para Hesse (1989) a expressão sílica diagenética tem um duplo significado, referindo-se as transformações entre as diferentes fases e formas sólidas de sílica que ocorrem em (1) sedimentos silicosos durante estágios de soterramento, que vão da eodiagênese a mesodiagênese, e (2) silicificação incipiente a pervasiva que ocorre em sedimentos originalmente não silicosos.

A silicificação é um fenômeno comum em uma grande variedade de sedimentos não silicosos e ocorre em ambientes lacustres, pedogênicos e hidrotermal-vulcanogênicos (Hesse, 1989). Exemplos de silicificação incipiente ocorrem em: (1) madeira fóssil; (2) carbonatos e arenitos contendo carbonato e (3) pela substituição de evaporitos, tendo geralmente a sílica biogênica como fonte nestes exemplos. Já a silicificação pervasiva ocorre na escala de crostas, camadas e mesmo atingindo formações inteiras. Os exemplos deste tipo de silicificação são: (4) *cherts* do tipo Magadii; (5) *cherts* lacustres; (6) silcretos e (7) *cherts* hidrotermal-vulcânicos. Nestes casos, a fonte de sílica é predominantemente inorgânica (Hesse, 1989).

A silicificação de rochas carbonáticas é um processo diagenético que em grande parte envolve a substituição de minerais carbonáticos por minerais de

sílica (fases opalinas, quartzo e moganita) e, em menor parte, na forma de sílica cimentando poros (Bustillo, 2010). Wells (1983) resumiu quatro mecanismos de formação de chert em rochas carbonáticas: (1) precipitação inorgânica primária na forma de gel, (2) singenética a soterramento muito raso pela substituição da calcita, (3) preenchimento tardio de poros (após dolomitização e soterramento) e (4) silicificação semelhante a silcrete.

De acordo com Hesse (1989) os estudos de carbonatos silicificados focam em (i) descrição e análise da fábrica da sílica, (ii) tempo relativo do processo de silicificação no que diz respeito a eventos diagenéticos que afetam o sedimento carbonático, e (iii) restrições gerais para o ambiente químico de silicificação com base em evidências geológicas, bem como na identificação da(s) fonte(s) de sílica. Hesse (1989) descreveu sete tipos de fábrica de sílica que ocorrem na forma de quartzo, que inclui os tipos equigranular (microcristalino e megaquartzo) e fibroso (calcedônia (*length-fast* e *length-slow*), lutecita, calcedônia zebrada e quartzo *microflamboyante*) (Fig. 3).

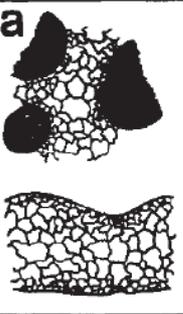
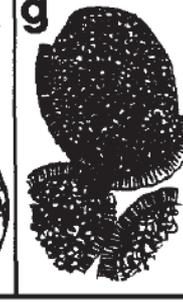
		M O R P H O L O G Y				
		mosaic quartz	chalcedonic overlay	spherulitic chalcedony	lutecite	microcryst. granular qtz.
G E N E S I S	drusy/cement					
	replacement					

Figura 3: Desenhos esquemáticos de fábricas silicosas: (a) mosaico de quartzo drusiforme apresentando um aumento no tamanho dos cristais em direção ao centro do poro; (b) mosaico de quartzo substituindo fábrica carbonática biogênica; (c) cimento de calcedônia gradando para microquartzo e mosaico de megaquartzo em direção ao centro do poro; (d) cimento de calcedônia esferulítica preenchendo poro; (e) calcedônia esferulítica substituindo concha de composição aragonítica; (f) lutecita substituindo parcialmente conchas calcíticas; e (g) quartzo microcristalino substituindo bioclastos e envolvido por calcedônia (Hesse, 1989).

O quartzo microcristalino consiste em minúsculos cristais de quartzo (geralmente com 5 a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro) que exibem uma textura equigranular com padrão de extinção pontual. Já o megaquartzo possui tamanho de 20 a 2.000  $\mu\text{m}$  e comumente exhibe aumento progressivo no tamanho do cristal da margem para o centro. Essa fábrica caracteriza cimento de preenchimento de poros (Hesse, 1989).

A calcedônia *length-fast*, a forma mais abundante e comum entre os quartzos fibrosos, possui alongamento das fibras perpendiculares ao eixo “c” cristalográfico e normalmente ocorre como um cimento preenchendo poros. Já a calcedônia *length-slow* ou quartzina possui o alongamento das fibras paralelos ao eixo “c” cristalográfico e ocorre em nódulos de chert substituindo evaporitos (Hesse, 1989).

Folk e Pittman (1971) correlacionaram a precipitação de calcedônia *length-slow* a ambientes alcalinos ou ricos em sulfatos, marinho raso ou *playa-lake* evaporítico, enquanto a calcedônia *length-fast* é correlacionada a ambientes de pH neutro a ácido não evaporíticos. Bustillo *et al.* (2012), analisando a presença de moganita em calcedônias de cherts continentais da Bacia de Madri (Espanha), chegaram a mesma conclusão. Já Keene (1983) identificou calcedônia *length-slow* em sedimentos pelágicos da Bacia do Pacífico Norte sem qualquer relação com ambientes de águas rasas ou evaporíticos.

A lutecita é uma variedade de quartzo fibroso intermediário entre as calcedônias *length-fast* e a *length-slow*, com o eixo fibroso inclinado cerca de 30° em relação ao eixo “c” cristalográfico. Outra variedade de quartzo fibroso é a calcedônia zebrada, a qual exhibe um padrão de extinção com faixas sob

polarizadores cruzados como resultado da torção helicoidal sistemática dos eixos “c” cristalográficos em torno do eixo fibroso (Hesse, 1989).

O quartzo *microflamboyante* possui uma forma cristalina intermediária entre os tipos *equant* e fibroso e exibe extinção ondulante causada por sua composição e forma dos cristais em leque com limites individuais não claramente reconhecíveis. A extinção ondulante, neste caso, é o resultado do crescimento do cristal e não da deformação do grão (Hesse, 1989).

A opala ou sílica amorfa é outra forma de ocorrência de SiO<sub>2</sub> em sedimentos (Scholle e Ulmer-Scholle, 2005). Os minerais opalinos são metaestáveis e apresentam diferentes graus de cristalinidade, estrutura e proporções de água (Bustillo, 2010). Jones e Segnit (1971) classificaram os minerais de opala em três grupos em função de seus padrões de difração de raios-X (XRD): opala-A (amorfa), opala-C ( $\alpha$ -cristobalita) e opala-CT ( $\alpha$ -cristobalita e  $\alpha$ -Tridimita). A opala-A pode ser inorgânica, mas é frequentemente encontrada em microfósseis siliciosos (frústulas de diatomáceas, espículas de esponja, fitólitos, entre outros elementos orgânicos). A opala-C é muito rara em sedimentos enquanto a opala-CT é a mais comum (Bustillo, 2010). Durante a diagênese as fases opalinas sofrem sucessivas transformações (dissolução-precipitação-recristalização), incluindo a transição opala-A – opala-CT – quartzo (Williams *et al.*, 1985).

## 7. Cimentação e substituição por sílica

A cimentação é um processo diagenético associado à precipitação química de diversas substâncias que preenchem poros. Entre algumas causas da cimentação tem-se: (1) a precipitação inorgânica de íons saturados contidos em soluções, (2) precipitação orgânica de íons saturados através da atividade biológica de organismos e (3) reprecipitação inorgânica do cimento dissolvido por pressão de soterramento (Suguio, 2003). Segundo Hesse (1989), apenas uma fábrica de sílica é exclusivamente associada a cimentação de poro: a

sobreposição de calcedônias. A fábrica megaquartzo drusiforme não é um indicador confiável de um mecanismo de preenchimento de poro porque também é observado substituindo fragmentos fósseis (Hesse, 1989).

O requisito geoquímico e termodinâmico geral para a silicificação de carbonatos é a existência de fluidos de poros que sejam supersaturados em relação à fase de sílica precipitada e subsaturados em relação ao carbonato dissolvido. O valor necessário de sílica dissolvida no fluido para precipitação de quartzo é de  $6\text{mg dm}^{-3}$  e para a precipitação das fases opalina é de valores acima de  $80\text{mg dm}^{-3}$  (acima de  $80\text{mg dm}^{-3}$  para opala-CT e acima de  $120\text{mg dm}^{-3}$  para opala-A) (Bustillo, 2010).

O principal fator de controle da precipitação de sílica é a flutuação do pH. Valores de pH acima de 9 aumenta dramaticamente a solubilidade da sílica e abaixo deste valor a sílica é precipitada. Existe uma relação inversa de solubilidade entre calcita e sílica. O pH acima de 9 favorece a precipitação da calcita e a dissolução da sílica (Fig. 4), a situação é, entretanto, revertida em pH ligeiramente mais baixo (Bustillo, 2010).

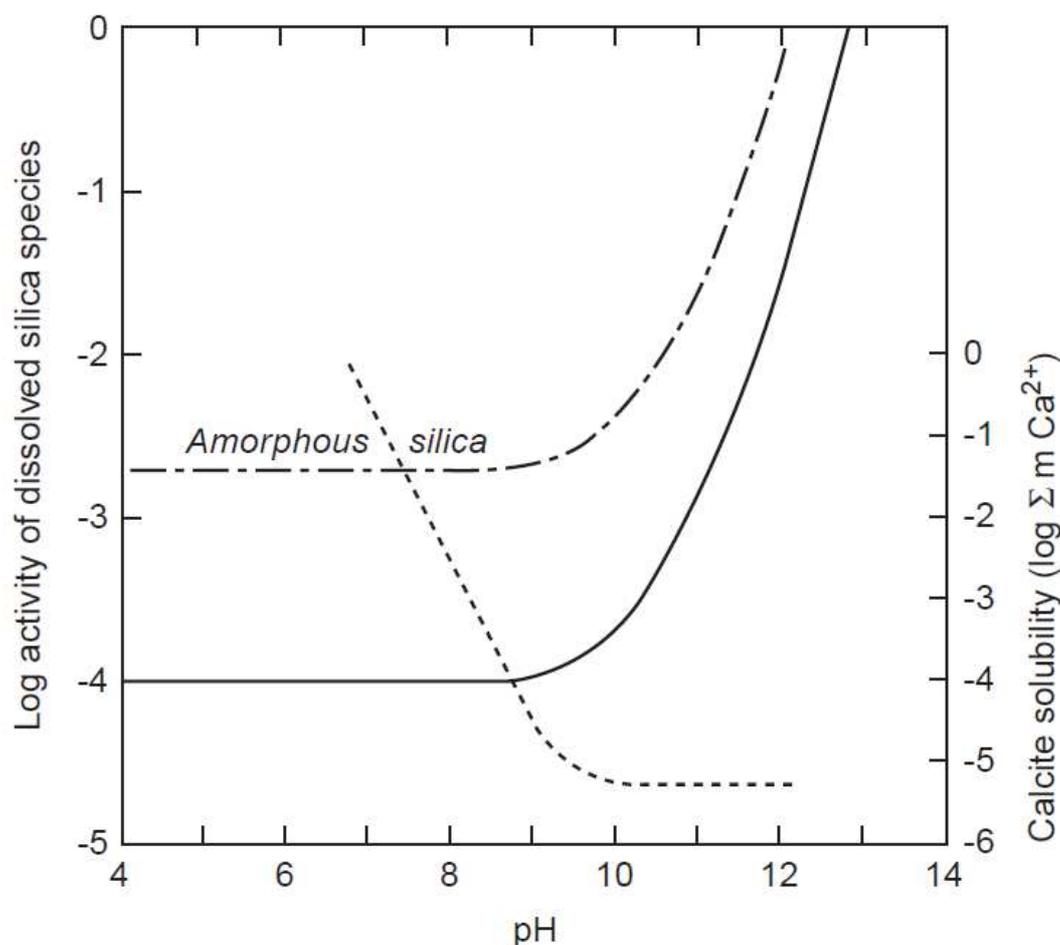


Figura 4: Sobreposição das curvas da solubilidade das fases de calcita e sílica em relação ao pH. A curva de solubilidade para calcita a 25°C e pressão atmosférica de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10<sup>1.5</sup> Pa s) (linha tracejada) foi retirada de Langmuir (1997). A linha contínua representa a concentração total de sílica dissolvida em equilíbrio com o quartzo. A outra linha é para sílica amorfa. As duas últimas linhas foram obtidas a 25°C (Drever, 1988). Retirado de (Bustillo, 2010).

Outros fatores que também afetam a solubilidade da sílica são: (i) temperatura; (ii) pressão; (iii) substâncias em solução e (iv) tamanho das partículas (Jiménez, 2011). A solubilidade da sílica aumenta com a temperatura e a pressão, apesar dessa taxa de variação ser pequena em relação à primeira e poder ser ignorada em relação a segunda (Williams e Crerar, 1985). A presença de diferentes compostos em uma solução siliciosa também pode causar a diminuição na solubilidade da sílica. Por exemplo, soluções saturadas

com MgCl diminuem em 10 vezes e com NaCl diminui em 2,5 vezes a solubilidade da sílica (Jiménez, 2011).

O tamanho da partícula é outro fator que afeta a solubilidade da sílica. Williams *et al.* (1985) demonstrou que a relação do tamanho da partícula é inversa à da solubilidade, desta forma, a solubilidade da opala-A > opala-CT > quartzo. Esta relação indica que a solubilidade tende a diminuir com o aumento do tamanho de partícula.

Segundo Hesse (1989) a única fábrica de sílica conhecida como sendo exclusivamente de substituição é a lucetita. Embora a calcedônia zebrada e a calcedônia *length-slow* também sejam predominantemente substitutos, a ocorrência de calcedônia *length-slow* nos cimentos como franjas de pressão, como o nome diz, sugere um mecanismo que envolve o crescimento de cristais em um espaço poroso. Quando este processo afeta certos componentes da rocha carbonática hospedeira, enquanto outros não são afetados, diz-se que o processo é seletivo (Hesse, 1989).

Maliva e Siever (1989) relataram três mecanismos para a substituição de carbonatos por sílica: (1) a produção de CO<sub>2</sub> pela decomposição de matéria orgânica ou CO<sub>2</sub> introduzido na água por atividade biológica que resultam em uma redução local do pH, afetando assim a solubilidade da calcita e induzindo a precipitação sílica; (2) oxidação de sulfeto de hidrogênio, reduzindo o pH no limite óxido/anóxico em sedimentos; e (3) a dissolução da calcita e a precipitação da sílica através da mistura das águas marinhas e continentais. Para Hesse (1989), o grau de seletividade do processo de silicificação aparentemente é em função de uma série de variáveis, incluindo pH, silício dissolvido, e a extensão da litificação anterior das rochas (redução da porosidade e permeabilidade anterior a silicificação).

## 8. Tempo relativo da silicificação

A silicificação em sedimentos carbonáticos pode ocorrer em diferentes momentos em sua história diagenética (singenética, eodiagenética e mesodiagenética) e este momento pode ser determinado com relação à cimentação que ocorre nos carbonatos (Hesse, 1989). Bustillo (2010) enumerou dez exemplos de silicificação precoce e quatro exemplos de silicificação tardia.

As características da silicificação precoce são:

- (1) A preservação de características típicas de ambientes lacustres ou palustres, como matéria orgânica, marcas de raízes, escavações, laminações, fendas de dessecação, pelóides, entre outras; estas características são obliteradas na rocha hospedeira carbonática circundante (Fig. 5) (Bustillo *et al.*, 2002);
- (2) Nódulos de sílica crescendo antes da formação de fendas de dessecação (Wells, 1983);
- (3) Fases de sílica de preenchimento de poros precipitadas antes ou durante a formação dos primeiros cimentos de carbonato (Namy, 1974);
- (4) Silicificação antes das transformações de aragonita em calcita (Wright *et al.*, 2003). A aragonita está presente em gastrópodes, ostracodes e outros organismos com conchas de calcita e/ou aragonita. Quando a microestrutura original da aragonita é pseudomorfa, a silicificação precoce torna-se evidente no calcário silicificado;
- (5) Silicificação anterior à dolomitização precoce. A substituição de carbonatos por sílica antes da dolomitização é mostrada pela preservação de muitas características primárias que são perdidas na dolomitização;
- (6) Silicificação associada à dedolomitização precoce como resultado da entrada de água meteórica em lagos (Arenas *et al.*, 1999). Após a

dolomitização singenética de carbonatos laminados e estromatolíticos lacustres, ocorreu a dedolomitização e as texturas de minerais de sílica (lutecita) formadas nas dolomitas foram corroídas;

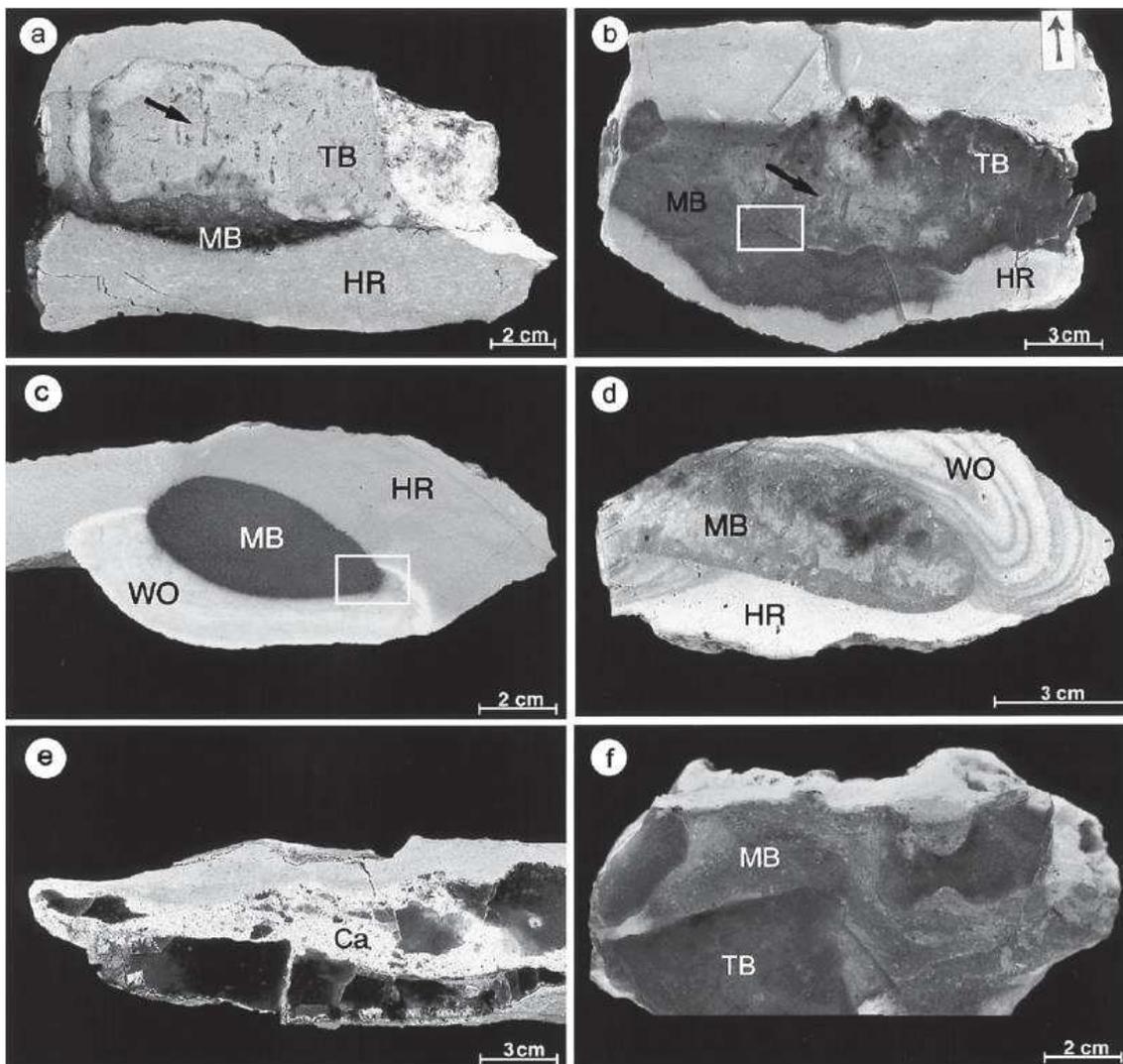


Figura 5: Fotografias de amostras de mão de nódulos de sílex. (a) Nódulo duplo formado por TB (*Translucent brown*) chert (superior) e MB (*Matt brown*) chert (inferior). MB chert cresce após TB chert e reproduz a mesma laminação lenticular descontínua que a rocha hospedeira atual (HR). TB chert mostra canais de bioturbação verticais milimétricos (seta) que não ocorrem nem no MB chert nem na rocha hospedeira (HR). (b) Nódulo duplo onde TB chert é parcialmente envolvido por MB chert. O chert TB, com alguns canais de bioturbação (seta), mantém contato agudo com a rocha hospedeira. MB chert exibe contato difuso com a rocha hospedeira reproduzindo sua estrutura lenticular. O quadrado contém a área vista em (a, b). (c) Nódulo duplo com uma parte interna de Chert MB e uma parte externa de Chert WO (*White opaline*). O quadrado contém a área

vista em (e). (d) MB *chert* parcialmente envolvido por WO *chert* que exhibe estruturas *Liesegang*. O *chert* WO é deformado por compactação no *chert* MB porque é opalino. (e) Nódulo de TB *chert* em calcário palustre. Algumas partes do *chert* têm um córtex carbonato branco que se rompe e substitui o nódulo. (f) Nódulo duplo onde se pode observar que a laminação do *chert* MB está adaptada ao *chert* TB. Retirado de Bustillo et al. (2002).

- (7) Clastos de *chert* incorporados em sedimentos mais jovens (cherts retrabalhados). Southgate et al. (1989) descreveram conglomerados de intraclastos de *chert* mal classificados cobrindo superfícies erosivas;
- (8) Desidratação interestratal de rochas silicosas durante a eodiagênese para produzir rachaduras, convoluções, *pinchouts*, dobras e estruturas semelhantes a cogumelos (Fig. 6) (Giménez-Montsant et al., 1999). As brechas intraformacionais são comuns nos corpos de sílica eodiagenética;
- (9) Silicificação antes do soterramento significativo. A preservação das características correspondentes à compactação mecânica inicial, como uma baixa densidade de empacotamento de calcários oolíticos silicificados, ou a preservação da fratura incipiente de oólitos, carapaças de ostracodes e outros aloquímicos define a silicificação precoce;
- (10) Em alguns casos, a compactação diferencial de carbonatos ocorre ao redor do sílex (Banks, 1970). Os nódulos de sílica podem endurecer rapidamente devido à rápida desidratação e se tornar mais resistentes à compactação do que os carbonatos. Além disso, o endurecimento completo dos nódulos de sílex dentro de carbonatos não consolidados pode gerar corpos frágeis que racham e se deslocam. Em outras ocasiões, pequenas características de compactação podem ser observadas em cherts eodiagenéticos, enquanto a compactação é intensa em seus equivalentes carbonáticos não silicificados (Bustillo et al., 2002).

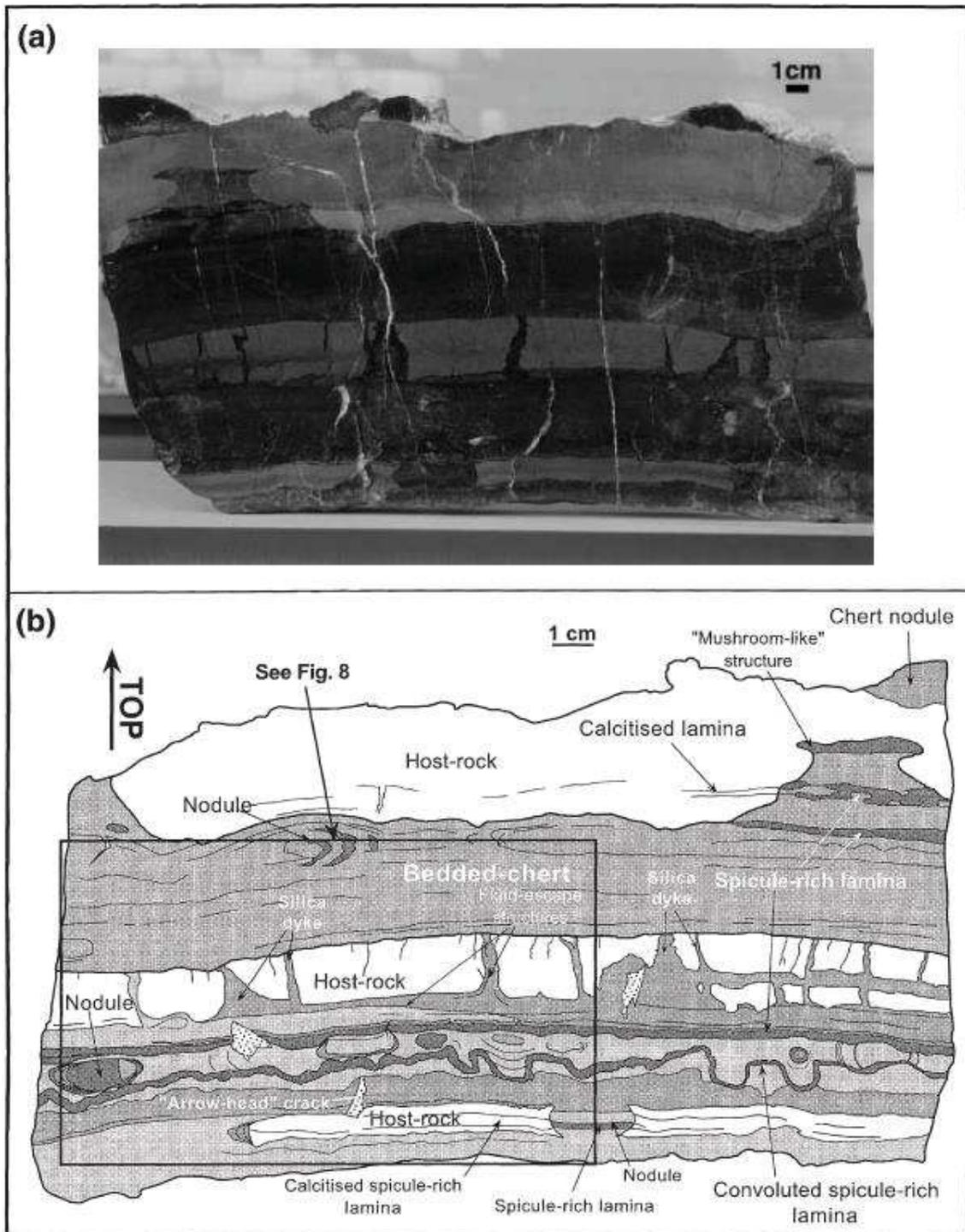


Figura 6: (a) amostra polida (desenho mostrado em b) constituída por alternâncias de camadas escuras de *chert* estratificado e camadas claras de rocha hospedeira (calcário) e (b) interpretação de amostra polida (imagem espelhada de a). A camada de calcário é intrudida por abundantes diques de sílica e sustentado por lâminas convolutas ricas em espículas, que mostram marcas variações laterais em espessura. Os nódulos de

*chert* cresceram perto das lâminas convolutas ricas em espículas. Figura retirada de Giménez-Montsant *et al.* (1999).

Grande parte da silicificação precoce em carbonatos continentais está associada aos últimos estágios da sequência regressiva nas quais os lagos evoluem de ambientes rasos para palustres (Bustillo, 2010; Bustillo *et al.*, 2002). Isto se deve ao fato destes ambientes estarem mais suscetíveis as grandes variações de pH, temperatura, composição e misturas das águas necessárias para a silicificação.

Outra forma de ocorrência de sílica precoce na forma de opala-A, mas que não está ligado a ambientes palustres, é a silicificação devido a atividade hidrotermal. Segundo Guidry e Chafetz (2003) vários modelos de silicificação abióticos foram propostos, entre eles: (1) rápido resfriamento de fluídos hidrotermais (Renaut *et al.*, 2002); (2) concentração através da evaporação (Braunstein e Lowe, 2001; Mercedes-Martín *et al.*, 2019); (3) variações no pH (Eugster, 1980) e efeitos catiônicos (ex. alumínio em solução). Guidry e Chafetz (2002) analisando a hidroquímica do sistema de fonte termal de Cistern em Yellowstone, E.U.A., concluíram que o fator dominante na precipitação de sínter, em escala macroscópica, é causado pelo rápido resfriamento de fluidos hidrotermais. Guidry e Chafetz (2003) ressalta que uma grande variedade de bactérias, incluindo cianobactérias, bactérias quimioorganotróficas e bactérias redutoras de sulfato, tem a capacidade de precipitar sílica.

A silicificação durante a mesodiagênese é menos comum que aquelas que ocorrem em ambientes superficiais, e as principais razões para esta redução são: (1) sílica biogênica intraformacional inexistente, uma vez que a opala dos microrganismos siliciosos é dissolvida ou completamente recristalizada em quartzo e (2) as mudanças no pH dos fluidos dos poros normalmente não são tão comuns quanto na eodiagênese (Bustillo, 2010). Para Bustillo (2010) a diagênese de soterramento pode ser reconhecida por meio destas características:

- (1) *Cherts* associados a fraturamento tardio;
-

- (2) Micronódulos de chert ocorrendo ao longo dos estilólitos;
- (3) *Cherts* após a compactação mecânica e química
- (4) Silicificação após a dolomitização ou dedolomitização.

Em ambientes com a presença de atividade magmática é comum a circulação de fluidos hidrotermais e ao interagirem com as rochas podem ocasionar uma silicificação tardia. Para Hesse (1989) a silicificação relacionada à atividade hidrotérmica ocorre em diferentes níveis, tanto em ambientes submarinos quanto continentais, e três configurações podem ser distinguidas: (1) rotas de ascensão dos fluidos dentro de complexos vulcânicos com silicificação generalizada e pervasiva; (2) lagoas isoladas e depressões no vale do rifte médio das dorsais meso-oceânicas, onde ocorre descarga de fluidos e pode acumular sedimentos silicosos; e (3) áreas geotérmicas associadas a lineamentos de propagação, mais comumente em arcos de ilha vulcânica, e também em zonas de falha transformantes ou vulcanismo intraplaca continental (pontos quentes). Estes ambientes podem acumular grandes quantidades de depósitos siliciosos.

A ascensão de fluido hidrotermal através das rochas necessita de condutos profundos que permitam a ascensão até a superfície. Para Davies e Smith (2006) o fluido hidrotermal é estruturalmente controlado e é favorecido por feições estruturais específicas, tais quais: (1) falhas extensionais e/ou transcorrentes, preferencialmente no bloco acima do plano de falha; (2) falhas de rasgamento (*wrench faults*) (*strike-slip* profundas); e (3) cruzamentos de falhas extensionais e/ou de rasgamento, incluindo as falhas de transferência.

Para Lima (2020) os parâmetros mais comumente aceitos para a definição de alteração hidrotermal de depósitos carbonáticos em subsuperfície são: (1) temperatura do fluido relativamente mais elevada do que a dos sedimentos com os quais há interação; (2) gênese ligada à circulação de fluidos originada por

processos magmáticos; (3) alimentação focalizada dos fluidos hidrotermais, preferencialmente por sistemas de falhas e fraturas; e (4) associações minerais localizadas e exóticas quando comparadas com a composição geral da rocha.

## 9. Fontes de Sílica

Segundo Hesse (1988) há três fontes principais de sílica em sedimentos: (1) testas e esqueletos silicosos de organismos; (2) soluções de intemperismo em climas semiáridos e (3) suprimento de silício em solução por sistemas vulcânicos/hidrotermais.

A grande maioria dos nódulos de *chert* em carbonatos pode ser explicada adequadamente pela redistribuição durante a diagênese da sílica biogênica (opala-A) contida nos sedimentos carbonáticos (Hesse, 1989; Bustillo *et al.*, 2002). Isso é possível devido à maior instabilidade da opala biogênica do que de outras formas de sílica (Bustillo, 2010). Geralmente os restos biogênicos encontrados são os de diatomáceas, pequenas esponjas e fitólitos; crisófitas, amebas e heliozoários (Denys *et al.*, 1998).

Outra fonte de sílica provém de soluções de intemperismo que é o resultado da dissolução de minerais silicáticos detríticos devido ao aumento do pH e a reprecipitação da sílica em períodos que o lago apresenta níveis de pH abaixo de 9 (Peterson e Von Der Borch, 1965; Thiry e Ribet, 1999; Bustillo e Alonso-Zarza, 2007).

A sílica introduzida por *vents* em regiões com vulcanismo ativo também é uma importante fonte de sílica. Atualmente, no leste Africano, os lagos Baringo e Bogoria apresentam silicificação relacionadas a sistemas hidrotermais (Renaut *et al.*, 1998; 2002), assim como no Parque Nacional de Yellowstone (E.U.A.) (Campbell *et al.*, 2015) e na região do lago Taupo no norte da Nova Zelândia (Rodgers *et al.*, 2004).

## 10. Sílica no Pré-sal

As rochas reservatório carbonáticas Aptianas do intervalo denominado de pré-sal nas bacias de Kwanza, Campos e Santos fazem parte de um importante sistema petrolífero. Nestas rochas estão hospedados alguns dos principais campos produtores de óleo e gás do mundo, sendo no Brasil responsáveis por conter 74% de todo o petróleo produzido no país. Devido a sua grande importância para a indústria do petróleo, inúmeros trabalhos foram realizados para compreender a sua origem (e.g. Wright e Barnett, 2015; Saller *et al.*, 2016; Wright e Tosca, 2016) e os diferentes tipos de processos diagenéticos e hidrotérmicos que impactaram a porosidade do reservatório (Herlinger Jr *et al.*, 2017; Poros *et al.*, 2017; Lima e De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020; Tritlla *et al.*, 2018; 2019).

Wright e Barnett (2015) e Wright e Tosca (2016) analisaram a Formação Barra Velha da Bacia de Santos e definiram a ocorrência de ciclotemas da ordem de 0.75 - 5.0 m de espessura composta por três fácies principais: Fácies 1 (com predominância de *shrubs in situ*), Fácies 2 (dominado por esferulitos) e Fácies 3 (intercalação de lama detrítica e carbonática) (Fig. 7). Na Fácies 3, é comum a presença de sílica formada antes da compactação do laminito sugerindo a formação de géis de silicato intersticial desencadeada por uma queda no pH associada a entrada de água doce no lago. Nesta fácies, ocorre ainda, a presença de ostracodes não marinhos e fragmentos fosfáticos, sugerindo um lago menos hostil para permitir a colonização. Ocorre, de forma menos comum, gretas de dissecação (Wright e Barnett, 2015).

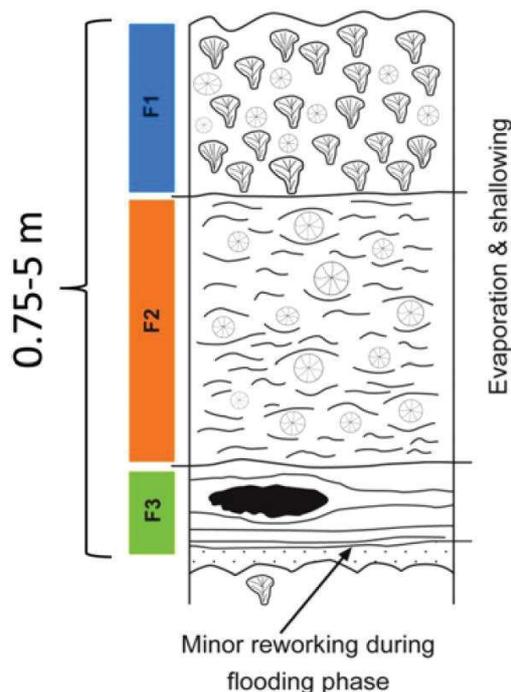


Figura 7: Ciclotema esquemático de Wright e Barnett (2015). F1 – *Shrubs*, formação rápida a partir de fluidos com baixo Mg/Ca. F2 – Esferulito e estevensita; estevensita requer pH > 10 e 30% de Mg; esferulito devido ao efeito do Si no crescimento da calcita. F3 – fase de inundação; reduz a salinidade e alcalinidade do lago permitindo a presença de ostracodes e peixes; também desencadeia a precipitação da sílica devido a diminuição do pH.

Saller *et al.* (2016) identificaram “*buildups*” isolados na plataforma carbonática da porção *sag* da Bacia de Kwanza (Fig. 8) compostos por intercalação de *boundstones* de *chert* microbial e brechas de litoclastos de *chert*. Os *cherts* frequentemente apresentam textura fechada (microporosa), possíveis estruturas microbianas remanescentes, e, por vezes, textura aberta e porosa sem sinais de compactação. Os poros maiores são revestidos com camadas de calcedônia. Os *cherts* apresentam fraturas, mas não demonstram uma orientação preferencial, muitas são abertas, enquanto outras são parcialmente preenchidas com sedimento e cimento de calcita (Fig. 9).

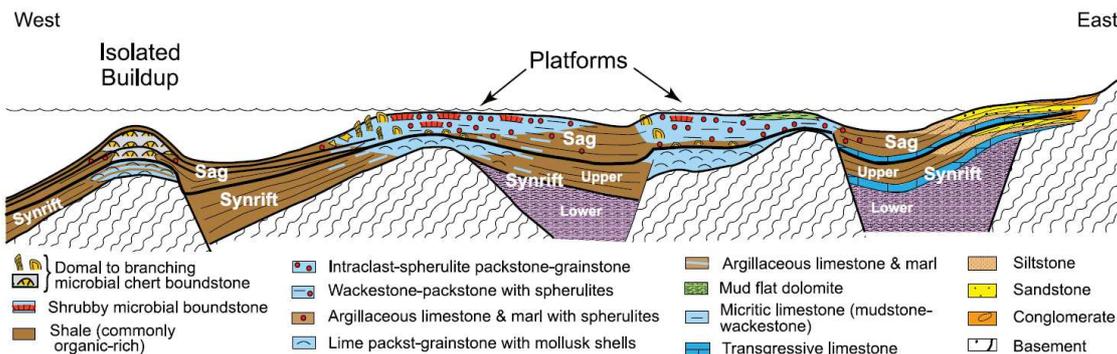


Figura 8: Modelo estratigráfico esquemático para o pré-sal na Bacia de Kwanza. Modelo deposicional ( fácies e batimetria) para o sag superior (Saller et al., 2016).

Segundo Saller *et al.* (2016) os dados petrográficos e de isótopos estáveis de  $\delta^{18}\text{O}$  indicam que os *boundstones* de chert microbial cresceram como recifes em baixas temperaturas (em torno de  $25^{\circ}\text{C}$ ) e em ambiente com altas taxas de evaporação. Já o cimento de quartzo tardio precipitou em torno de  $66^{\circ}\text{C}$  em uma profundidade não muito elevada. Saller *et al.* (2016) não encontraram evidências de que a sílica precipitada nos “*buildups*” esteja associada com falhas ou com condutos de fluídos hidrotermais.

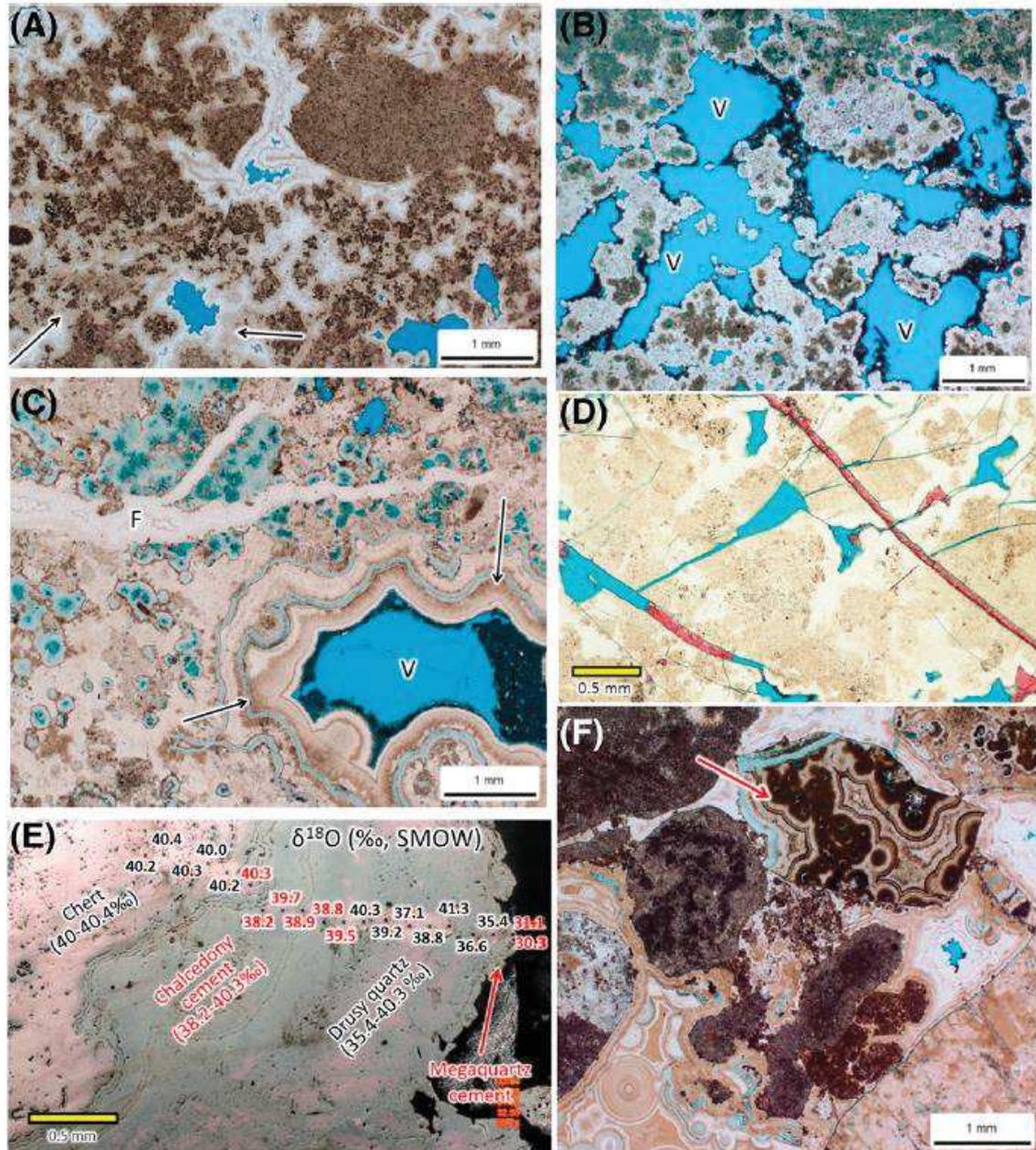


Figura 9: Fotomicrografias de *chert*. (A) *Chert* com estruturas microbianas coaguladas (castanho-escuras), com crostas de cimento de calcedônia (marrom claro; setas) e cimento de quartzo (branco). Permanece a porosidade vugular (azul). (B) *Chert* com estruturas microbianas (marrom azulado microporoso). O cimento de quartzo (branco) reveste o tecido microbiano. Porosidade vugular remanescente (V; azul). (C) *Boundstone* microbial. Estrutura microbianas revestidas com *chert* (marrom ou marrom azulado microporoso). Cimento de calcedônia (setas; marrom claro a azul claro com microporos) preenchem parcialmente um vug (V). Fratura irregular (F) preenchida com cimento de quartzo. (D) *Chert* fraturado. As fraturas são parcialmente preenchidas por cimento de calcita (vermelho) e parcialmente abertas (azul). As fraturas têm múltiplas orientações. Tingido com vermelho alizarina. (E) Fotografia de *chert* sob luz refletida, cimento de calcedônia e de quartzo mostrando resultados de análise isotópicas de oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ). (F) Brecha litoclástica-intraclástica com camadas de calcedônia (marrom claro) e cimento de quartzo

(branco). Clastos (seta) com cimentos de calcedônia truncados indicam precipitação sindeposicional de cimentos de sílica. SMOW = Padrão médio para água oceânica. Retirado de Saller *et al.* (2016).

Poros *et al.* (2017), com base em dados petrofísicos, petrográficos e de inclusões fluidas de um poço da seção sag da Bacia de Kwanza, descreveram seis fácies carbonáticas. As três primeiras são as mesmas de Wright e Barnett (2015) enquanto as outras três correspondem as seguintes fácies: F4 (*grainstones /rudstones* retrabalhados); F5 (microbialitos) e F6 (textura original destruída pela dolomitização). A silicificação (chert, calcedônia e mega quartzo) são mais comumente encontradas nas fácies F1, F2 e F5. Os dados de inclusões fluidas e petrográficos demonstraram que a silicificação ocorreu sob elevadas temperaturas ( $T_h=98-123^{\circ}\text{C}$ ) e em estágio avançado de soterramento. Poros *et al.* (2017) concluíram que a silicificação que afetou os “*buildups*” foi causado por fluidos de alta temperatura que migraram por falhas durante o estágio avançado de soterramento (Fig. 10).

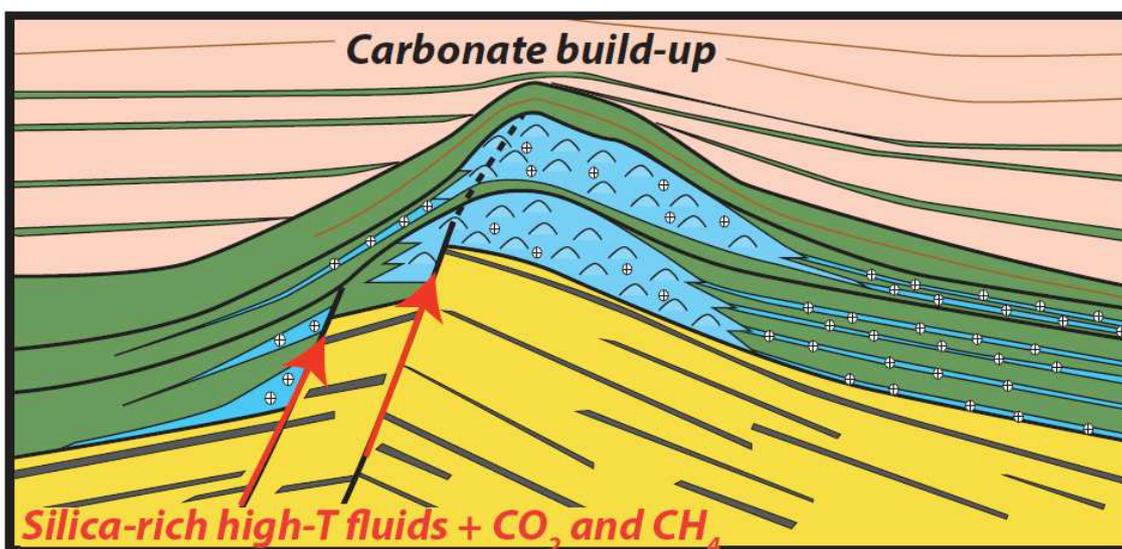


Figura 10: Modelo esquemático da silicificação proposto por Poros *et al.* (2017).

Teboul *et al.* (2019) analisaram a diversidade e origem dos cimentos de quartzo em carbonatos continentais do Cretáceo inferior nas Bacias do Congo,

Kwanza e Namibe. As observações através de lâminas delgadas demonstraram que a sílica precipitou após uma fase de fraturamento e forte dissolução de calcita e dolomita na Bacia Namibe (Fig. 11). Na Bacia de Kwanza os autores descreveram a primeira geração de cimento de sílica como micro quartzo fibroso radial (*length-slow*), formando franjas isópacas e botrioidais de até 500 µm de espessura e uma segunda geração de cimento de micro quartzo fibroso radial com textura semelhante a uma pétala (ver Fig. 11). Essas gerações sucessivas de quartzo são consideradas cimentos de pré-compactação com base na falta de características de compactação entre os grãos de carbonato. Na Bacia do Kongo os cimentos de sílica precipitaram após a dissolução da calcita ferrosa blocosa conforme revelado por *vugs* de dissolução obstruídos por cimentos de sílica. As microfaturas afetam as conchas e os cimentos de calcita blocosa (BC1+BC2), mas não os cimentos de sílica. Isso sugere que a precipitação de cimentos de sílica ocorreu após compactação mecânica (ver Fig. 11).

Os autores propõem que a provável fonte de sílica dissolvida em fluidos diagenéticos se deu através da alteração de produtos vulcânicos. Essa alteração pode ter ocorrido tanto em áreas de captação, em lagos, ou no substrato abaixo dos lagos por meio de processos hidrotermais. O fato da sílica diagenética ser posterior a fase significativa de cimentação por calcita e dolomita, constitui um argumento contra a ocorrência de depósitos subaéreos do tipo *sinter*. No entanto, esta observação não impede que possa ter ocorrido uma formação relativamente precoce de cimentos de sílica nos afloramentos de Mariquita e na Formação Chela no poço Shrubby-1, pois nesses dois locais, os cimentos de sílica precipitaram antes de ocorrer compactação mecânica significativa (Teboul *et al.*, 2019).

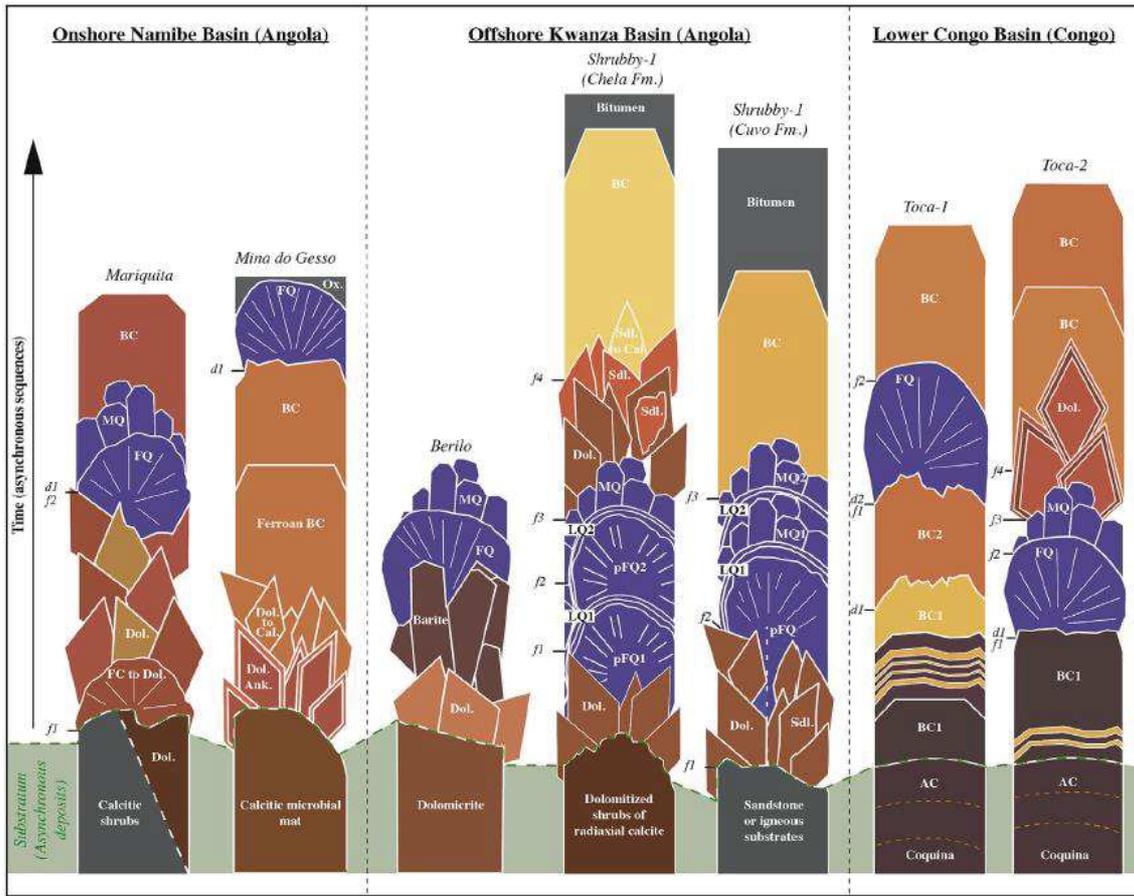


Figura 11: Representação esquemática de seqüências diagenéticas típicas (fora de escala; AC: neomorfismo de aragonita para calcita; Ank: ankerita; BC: calcita em blocos; Cal.: calcita; Dol: dolomita; F. BC: calcita ferrosa blocosa; FC para dol.: calcita radiofibrosa em dolomita; FQ: microquartzo fibroso; pFQ: microquartzo fibroso poroso; LQ: microquartzo laminado; MQ: megaquartzo; Ox: óxidos; Sdl: dolomita em sela; Sdl. para Cal: dolomita em sela substituída por calcita). Os principais estágios de fraturamento e dissolução são relatados como f (n) e d (n), respectivamente. As cores de carbonatos e sulfatos referem-se a observações de catodoluminescência. Os cimentos de quartzo estão em azul. Observe que o tempo não é restrito, todas as seqüências podem ser consideradas assíncronas. Retirado de Teboul *et al.* (2019).

Herlinger Jr *et al.* (2017) analisaram a influência da diagênese na qualidade dos reservatórios de carbonatos lacustres do pré-sal no norte da Bacia de Campos. Os autores descreveram seis fácies pertencentes as fases *rift* e *sag* da bacia (Fig. 12) e constataram que na fácies de coquinas a sílica ocorre em 44% das amostras e raramente constitui mais de 2% do volume da rocha. Calcedônia e quartzo (blocoso, prismático, mosaico e microcristalino), geralmente ocorrem

em pequenas quantidades, principalmente substituindo a calcita e raramente preenchendo porosidade. Quartzo drusiforme ocorre localmente preenchendo porosidade móldica e vugular.

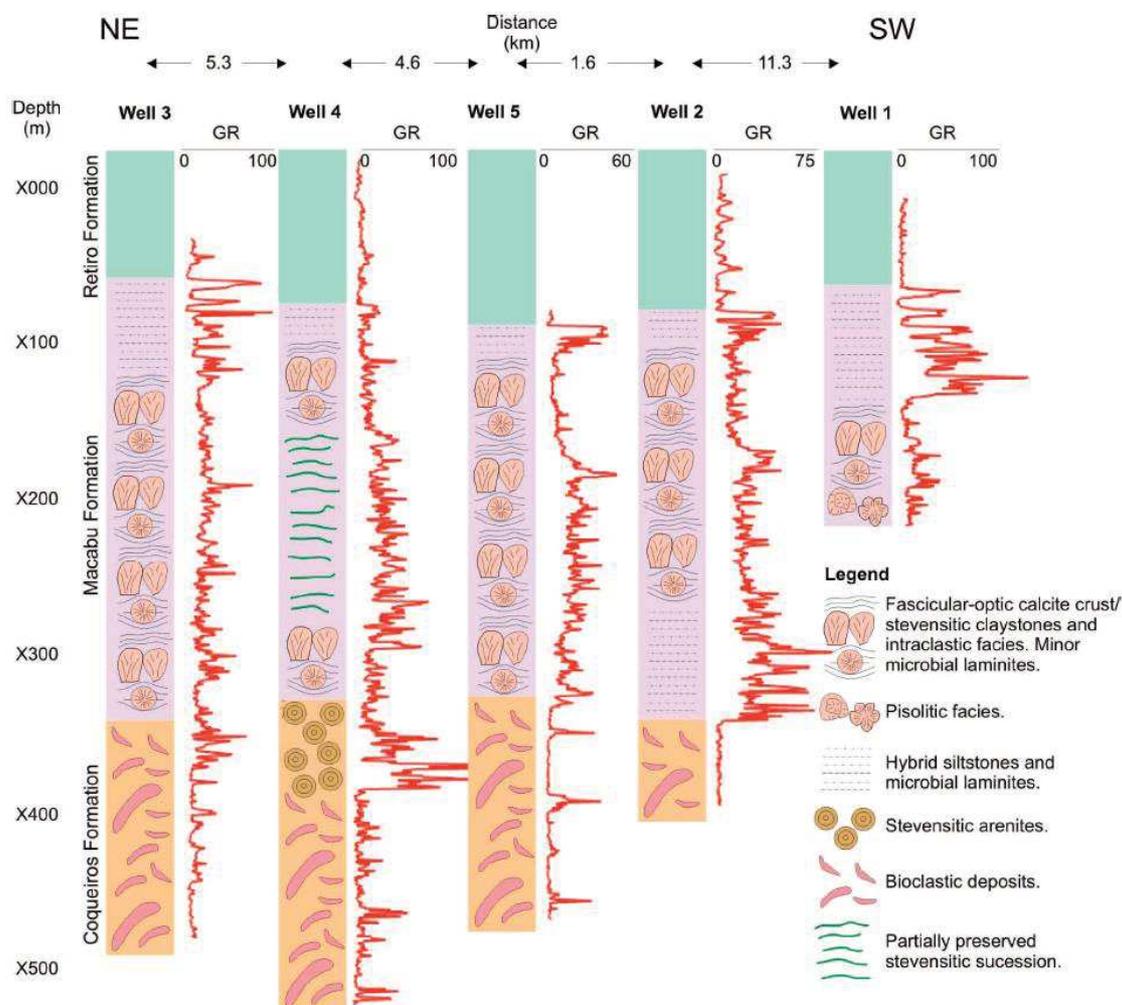


Figura 12: Correlação esquemática dos poços estudados, mostrando a distância entre os poços, unidades, perfis de raios gama e sucessão de fácies. Retirado de Herlinger Jr *et al.* (2017).

Na fácies de arenitos estevensíticos os oóides de argila são dissolvidos e substituídos por dolomita e quartzo, e/ou cimentados por dolomita ou quartzo, e/ou quase completamente silicificados e dolomitizados. A sílica microcristalina ocorre como agregados botrioidais ou drusiformes preenchendo poros vugulares, interpartículas e fraturas (Fig. 13).

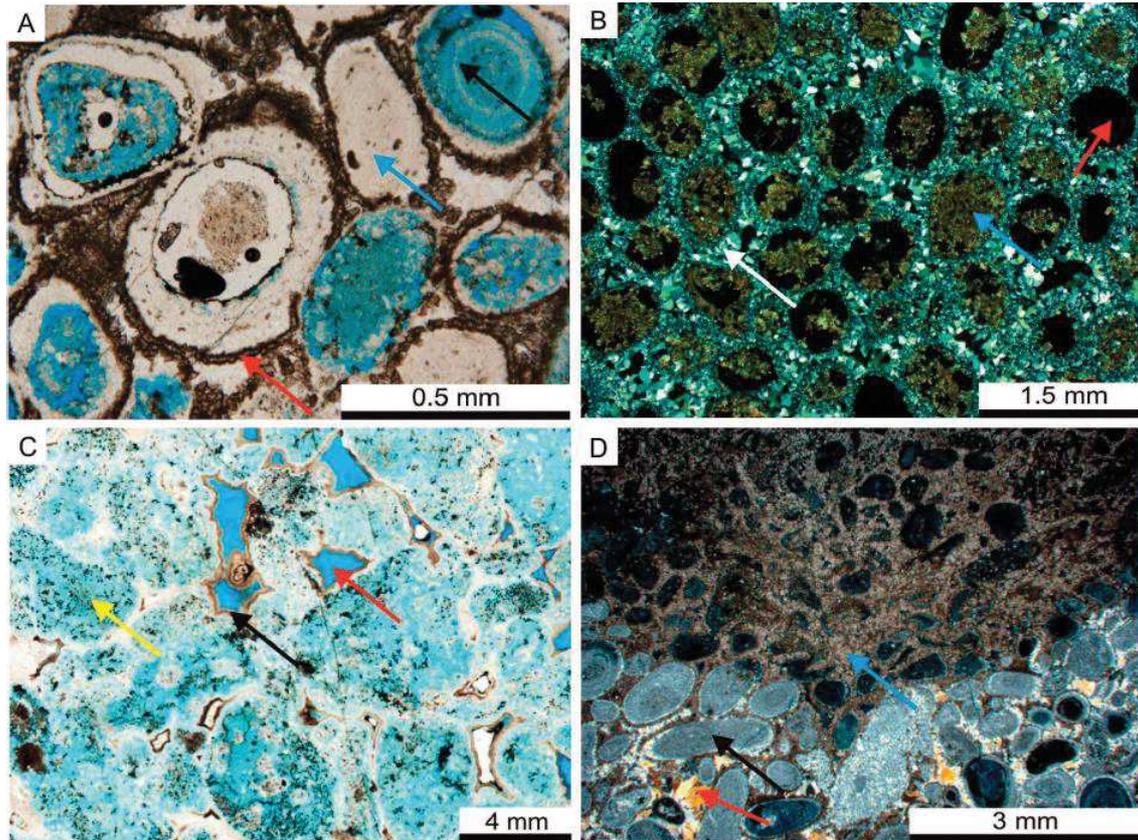


Figura 13: Fotomicrografias mostrando impressão altamente heterogênea de diagênese em arenitos estevensíticos: A) oóides estevensíticos parcialmente dissolvidos (seta preta), substituídos por sílica (seta azul) e com borda de dolomita (seta vermelha) (PL). B) Oóides parcialmente dissolvidos (seta vermelha), substituídos por dolomita (seta azul) e recoberto por borda de calcedônia e mosaico de quartzo (seta branca) (XPL). C) Chert microporoso (seta amarela) substituindo arenito estevensítico com restos de porosidade primária (seta vermelha). A microporosidade é ressaltada pela impregnação de resina azul, resultando em uma coloração azul pálida. A seta preta indica inclusões de óleo na microporosidade (PL). D) Contato entre arenito estevensítico silicificado (seta preta) e arenito dolomitizado (seta azul). A seta vermelha mostra a porosidade interpartícula com cimento de quartzo prismático (XPL). Retirado de Herlinger Jr *et al.* (2017).

Os depósitos de argilas magnesianas da seção sag foram frequentemente substituídos por esferulitos de calcita, dolomita e sílica. Análises semiquantitativas de EDS indicam quantidades consideráveis de SiO<sub>2</sub> (cerca de 65%) e MgO (cerca de 30%), e baixos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cerca de 2%). Herlinger Jr *et al.* (2017) associaram a silicificação que ocorreu nas fácies de coquinas como um produto da diagênese inicial devido a dissolução dos oóides de

estevensita, o que ocorre também na fácies arenitos estevensíticos. Os autores relatam a ocorrência de intensa dissolução, silicificação e dolomitização nesta fácies logo abaixo da discordância regional Pré-Alagoana, sugerindo alteração em um ambiente subaéreo durante o soerguimento e exposição pós-ripte.

Tritlla *et al.* (2018; 2019) reconheceram três fases de silicificação na porção sag da Bacia de Campos. A primeira é representada por precipitados lacustres diretos que ocorrem como crostas opalinas finas e discretas cobrindo a paleosuperfície topográfica formados durante episódios de entrada de água doce no lago. A segunda fase corresponde a um evento de silicificação sinsedimentar a diagenético precoce enquanto a terceira fase ocorreu durante estágios de soterramento profundo e foi causada por circulação de fluidos quentes (90°-170°C). Esta pluma hidrotermal causou: (1) fraturamento hidráulico, formação de porosidade e cimentação tardia por megaquartzo; (2) recristalização das primeiras texturas diagenéticas de sílica; (3) corrosão e silicificação dos componentes carbonáticos remanescentes e (4) geração de pirobetumen *in situ* após degradação térmica de hidrocarbonetos líquidos. Tritlla *et al.* (2018; 2019) utilizando o método de datação Ar-Ar em adularias (feldspato alcalino) dataram o evento da pluma hidrotérmica em  $107,0 \pm 1,0$  a  $104,3 \pm 0,8$ Ma.

Vieira De Luca *et al.* (2017) analisaram a silicificação presente no Campo de Pão de Açúcar na Bacia de Campos e constataram que um sistema hidrotérmico focalizado por falhas profundas afetou toda a coluna do Pré-sal, incluindo a unidade vulcânica, e produziu (1) fraturamento hidráulico; (2) alteração hidrotermal do basalto; (3) substituição quase completa do carbonato microbiano por sílica, aumentando a porosidade geral; e (4) metamorfismo hidrotérmico da fácies profunda do lago (Fig. 14). Baseados em dados petrofísicos, lâminas delgadas e amostras laterais os autores estimaram que o reservatório é composto por aproximadamente 90% de sílica (quartzo, chert, calcedônia e opala).

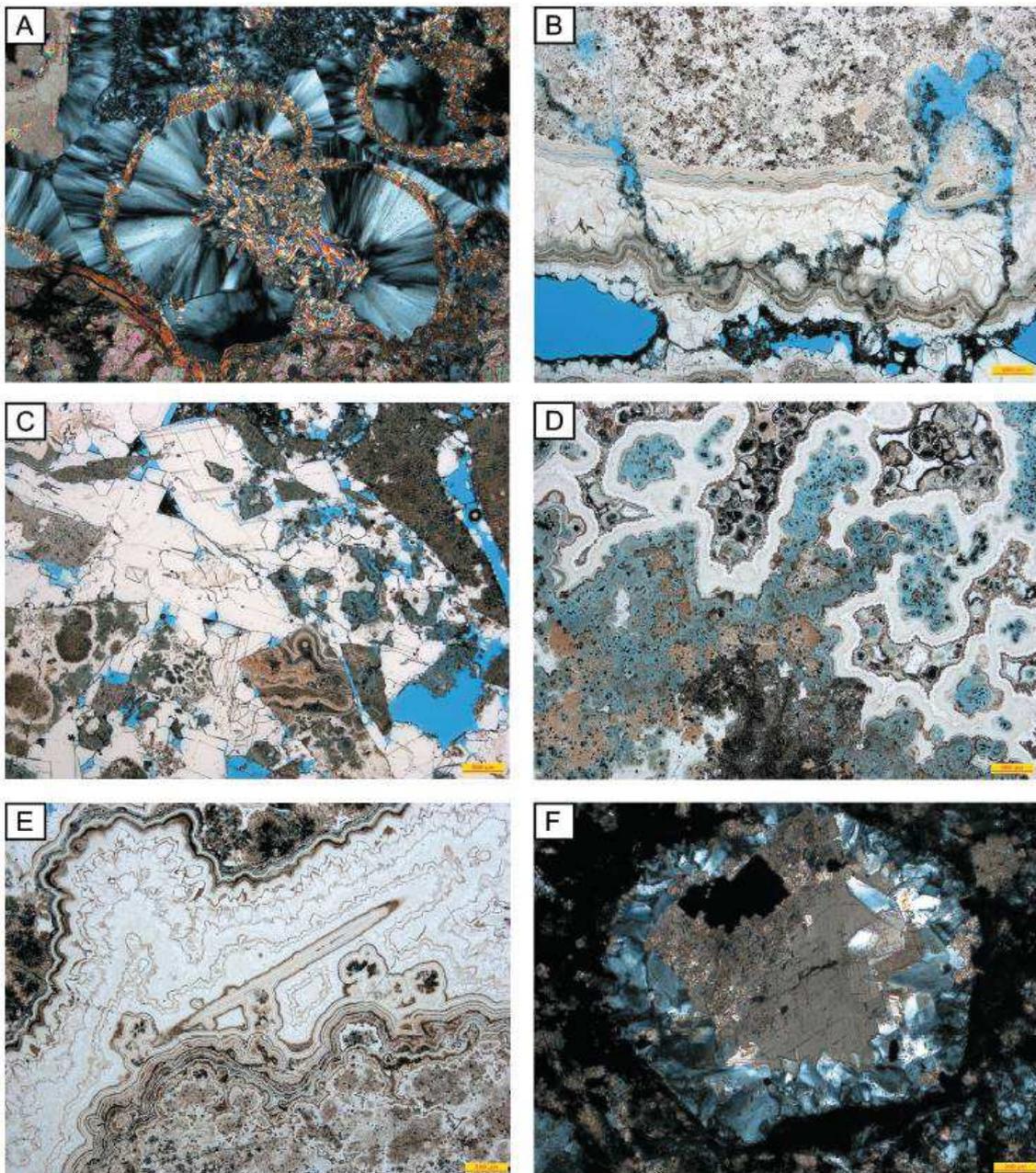


Figura 14: Características da rocha hidrotérmica do Campo de Pão de Açúcar. A) Fácies profunda do lago alcalino metamorfozada hidrotermicamente, esferulitos microbianos substituídos por calcedônia radial, querolita lacustre recristalizada para flocos de talco em nicóis cruzados. B) Corte transversal de carbonato silicificado por veios induzidos hidrotermicamente (hidráulica), incrustado por várias gerações de sílica (opala, calcedônia e quartzo), a porosidade é representada por *vugs* ao longo de estilólitos e veios, em luz natural. C) Brecha polimítica mista hidráulica / de colapso composta por um quebra-cabeças de fragmentos angulares silicificados e calcedônia parcialmente cimentadas por dolomita tardia com porosidade micro-vugular a vugular remanescente (azul) em luz natural. D) Carbonato microbiano altamente silicificado, alguns remanescentes não silicificados recristalizados e corroídos rodeados pela antiga opala e calcedônia, opala substituída por microquartzo com aumento de microporosidade (cores esverdeadas a azuladas) sob luz natural. E) Detalhe de *vug* parcialmente cimentado,

pseudomorfo de calcita laminada por sílica incrustada por várias gerações de calcedônia, em luz natural. F) Basalto, cristais de adularia euédricos (cor azulada) circundando uma vesícula vulcânica, a porosidade restante é preenchida com calcita e pirita em blocos em nicóis cruzados. Retirado de Vieira De Luca *et al.* (2017).

Segundo Vieira De Luca *et al.* (2017) o reservatório de Pão de Açúcar registra uma história muito complexa que começou com um episódio vulcânico seguido pelo desenvolvimento de uma sucessão lacustre carbonática alcalina. Posteriormente, um intenso sistema hidrotérmico afetou toda a seção do pré-sal, alterando as rochas vulcânicas, eliminando a sílica e silicificando a plataforma carbonática microbiana. Apesar da extensa silicificação, a dissolução causada pelos fluidos hidrotermais representou em um ganho significativo na porosidade.

Lima e De Ros (2019) analisaram o impacto da diagênese e dos processos hidrotermais nas rochas reservatório carbonáticas Aptianas no norte da Bacia de Campos. Destacaram que 27% das amostras analisadas na porção *sag* da bacia são compostas por rochas silicificadas constituídas por: sílica microcristalina e macrocristalina, bordas de quartzo prismático e mosaico, bordas de calcedônia fibrosa e agregados esferulíticos, que substituíram parcialmente ou totalmente os constituintes pré-existentes. A sílica também ocorre preenchendo poros secundários (Fig. 15). Os autores destacam ainda que a maior parte da silicificação observada ocorreu claramente após a dolomitização, conforme indicado por restos de constituintes dolomitizados que são preservados dentro das áreas silicificadas.

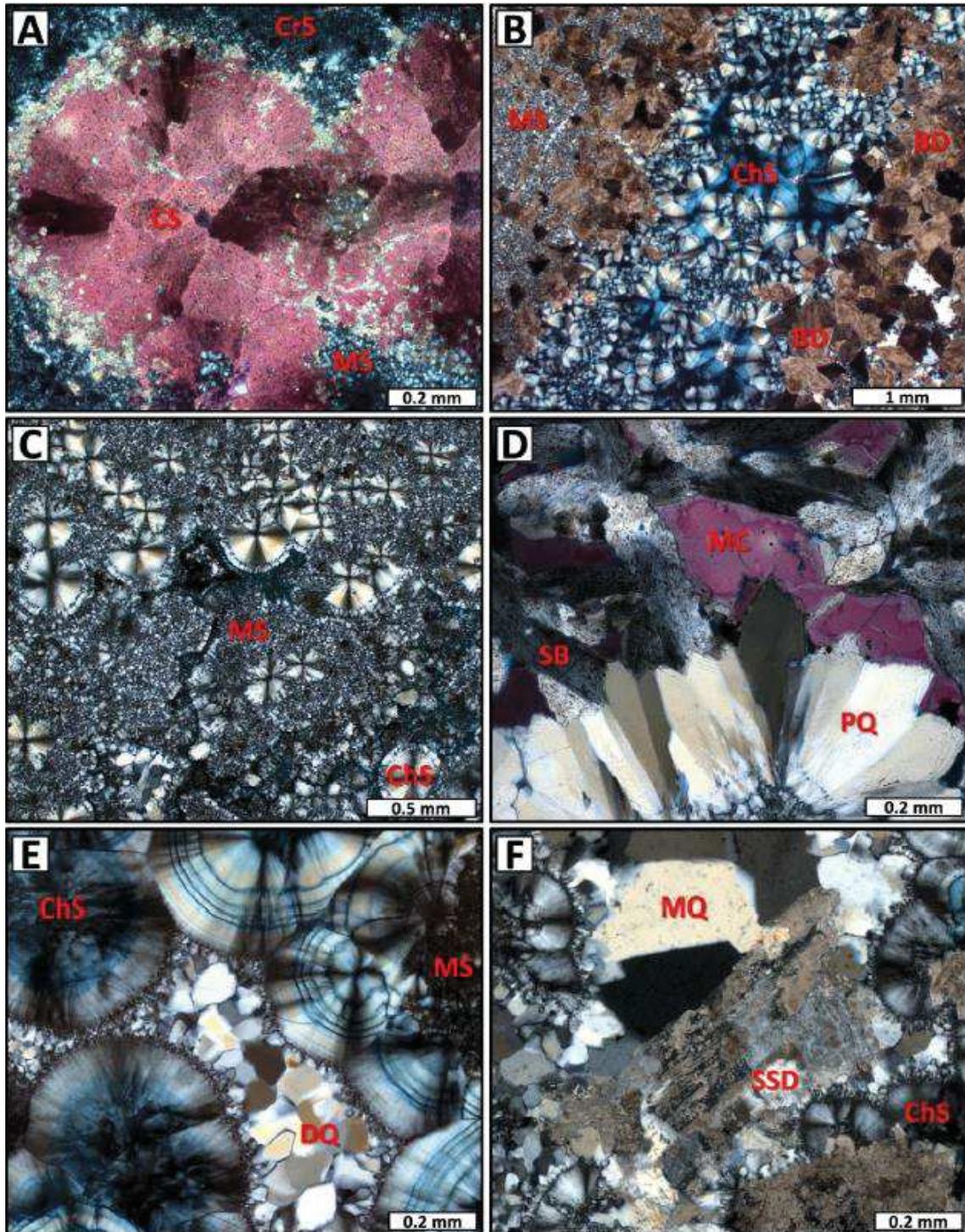


Figura 15: Principais aspectos da sílica diagenética em *cherts* e rochas parcialmente silicificadas. A) Esferulitos de calcita (CS) (tingidos com vermelho de alizarina) parcialmente substituídas por sílica microcristalina (MS) e criptocristalina (CrS) (XP). Observe que a silicificação afetou principalmente as bordas dos esferulitos; B) *Dolostone* constituído por dolomita blocosa (BD) parcialmente substituído por sílica microcristalina (MS) e esferulito de calcedônia (ChS) (XPL); C) Sílica microcristalina (MS) e esferulitos de calcedônia (ChS) substituindo totalmente os constituintes primários e cimentando os poros vulgares em chert (XP); D) Quartzo prismático

radial (PQ), Sr-barita (SB) e calcita macrocristalina (MC) preenchendo porosidade vugular (XP); E) Quartzo drusiforme (DQ) e calcedônia esferulítica (ChS) cimentando a porosidade vugular em protólito totalmente substituído por sílica microcristalina (MS) (XP); F) Dolomita em sela zonada intensamente silicificada (SSD), quartzo macrocristalino (MQ) e calcedônia esferulítica (ChS) preenchendo completamente o poro vugular (XP). Retirado de Lima e De Ros (2019).

Análises de inclusões fluidas em cimento de mega quartzo mostraram valores de precipitação na ordem de  $T_h=105^{\circ}\text{-}139^{\circ}\text{C}$  e em dolomita em sela na ordem de  $T_h=105^{\circ}\text{-}150^{\circ}\text{C}$ . Estes valores indicam que um sistema hidrotérmico estava ativo durante o soterramento, possivelmente relacionado a eventos magmáticos do Cretáceo Superior e/ou Paleógeno (Lima *et al.*, 2020). Estes autores propõem um modelo para a ocorrência da alteração hidrotermal no norte da Bacia de Campos (Fig. 16).

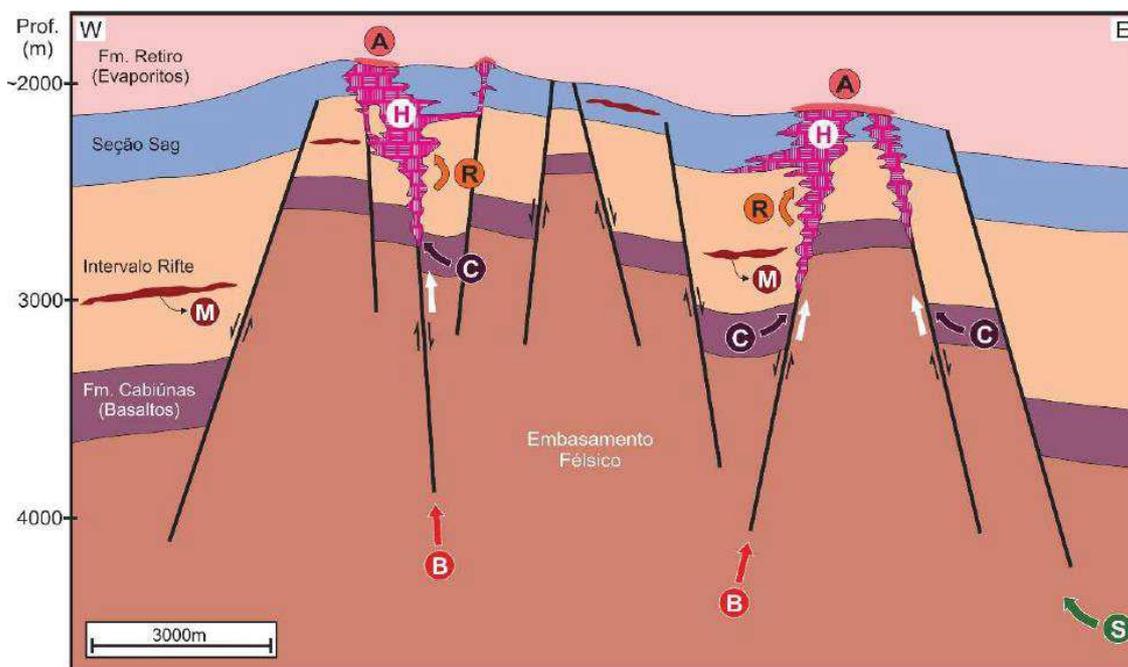


Figura 16: Representação esquemática do sistema hidrotérmico de soterramento profundo afetando os reservatórios do Pré-Sal da Bacia de Campos no norte da costa do Brasil. O sistema hidrotérmico focado na falha provavelmente envolveu a mistura de fluidos derivados de várias fontes: (B) embasamento pré-cambriano (principalmente rochas félsicas graníticas-gnáissicas), (C) rochas vulcânicas da Formação Cabiúnas (principalmente basálticas), (R) depósitos da fase rifte das formações Atafona e Coqueiros, e (S) serpentinização do manto superior. Observe as rochas magmáticas (máficas) intrusivas (M) nas formações Coqueiros (intervalo do rifte) e Macabu (seção de curvatura); alteração hidrotermal (H) que compreende extensa dolomitização, silicificação e dissolução, com a paragênese incluindo dolomita em sela, calcita macrocristalina,

megaquartzo, Sr-barita, celestina, fluorita, dickita, esfalerita, galena e outros sulfetos metálicos preenchendo porosidade de fraturas e de dissolução; e camada espessa de anidrita (A) no topo da seção sag do reservatório afetado pela alteração hidrotérmica (base de evaporitos). Retirado de (Lima, 2020).

Segundo os autores, o embasamento Pré-Cambriano (constituído principalmente por rochas granito-gnáissicas félsicas), rochas vulcânicas essencialmente basálticas da Formação de Cabiúnas e sedimentos das Formações Atafona e Coqueiros interagiram e modificaram as características geoquímicas do fluido hidrotermal, alterando a sua assinatura original e, conseqüentemente, dificultando a identificação da sua fonte primária.

## 11. Manuscrito

**Syn-depositional and post-depositional silicification across a pre-salt carbonate reservoir: a case study from the Santos Basin (SE Brazil)**

Vieira<sup>a</sup>, Anderson O., Santos<sup>a</sup>, Marinez O., Martins<sup>a</sup>, Marina L. J., Machado<sup>a</sup>, Marco A. P., Cayo<sup>a</sup>, Lubin E., Paim<sup>a</sup>, Paulo S. G.

<sup>a</sup> Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, Avenue Unisinos, 950, CEP 93022-750, São Leopoldo, Brazil.

**Abstract**

The Santos Basin is part of the East Brazilian Passive Margin. This basin was originated in the Jurassic-Cretaceous associated with the Western Gondwana breakup and resulting Africa and South America drift apart. The Aptian continental carbonates of the sag section of the basin are of great economic relevance as they host world class, Brazilian main oil reserves. In the last decade, countless works have been carried out focusing on the origin and main diagenetic phases of these carbonates. To improve our understanding on the origin, source, and relative timing of silica precipitation, 3D seismic data, well logs and thin sections from side cuts and cores from an oil field of the Santos Basin were analyzed. The analysis demonstrated the occurrence of two main silicification zones in the Barra Velha Formation. The Silicified Zone A displays abundant nodules and stratiform silica amidst laminites, usually disturbing their lamina. On the other hand, in the Silicified Zone B silica occurs as macro- and microcrystalline quartz as well as fibrous aggregates cementing pores, veins, and fractures. The silica that occurs in the Silicified Zone A was mostly related to syndepositional to early diagenetic processes taking place during the final stages of regressive cycles. Conversely, the silica present in the Silicified Zone B was mainly associated with high temperature, hydrothermal processes during late burial stages. Although silica related to near-surface processes or to burial diagenesis are

not exclusive of any zone, they are widely dominant in the silicified zones A and B, respectively.

*Keywords: Pre-salt, Santos Basin, silicification, Aptian continental carbonates, hydrothermal alteration, Barra Velha Formation.*

## 1. Introduction

Aptian carbonate rocks hosted in the Kwanza (Angola), Campos and Santos (Brazil) basins on the passive margin of the South Atlantic have been the subject of an increasingly number of studies since the last decade. This augmented interest was a result of the recent discoveries of giant oil and gas fields (Carminatti *et al.*, 2009) in the so-called pre-salt interval (carbonate rocks underneath a thick package of salt). A biotic or abiotic origin of these carbonates has been widely discussed (Wright and Barnett, 2015; Saller *et al.*, 2016; Wright and Tosca, 2016; Mercedes-Martín *et al.*, 2019). Other studies have focused on the impact of post-depositional processes, such as diagenesis and hydrothermal influence, on reservoir properties (Herlinger Jr *et al.*, 2017; Poros *et al.*, 2017; Lima and De Ros, 2019; Tritlla *et al.*, 2018; 2019).

Silicification of continental carbonate rocks is a common process. It can occur during early, syn-sedimentary to early-diagenetic stages as a result of either bioinductive organisms (Renaut *et al.*, 1998) or abiotic processes, such as (i) silica gel precipitation (Renaut *et al.*, 2002); (ii) direct replacement of magadiite minerals by quartz (Schubel and Simonson, 1990); (iii) anhydrite/gypsum nodules replacement by silica in carbonates (Milliken, 1979) or (iv) cherts/opal bodies formed by the replacement of thin levels of sepiolite (Bustillo and Alonso-Zarza, 2007). In addition, post-depositional silicification can take place later as a mesodiagenetic process associated with (i) dissolution of silicates (*e.g.*, Mg-clays; Tosca and Wright, 2015) and/or (ii) precipitation from high temperature fluids (Lima and De Ros, 2019).

Silicification of pre-salt carbonates as an early process was suggested by several authors. Wright and Barnett (2015) analyzed the silica present in pre-salt carbonates of the Santos Basin and proposed that silicification took place in a lacustrine setting as a syn-sedimentary process. They advocate that SiO<sub>2</sub> saturation was a response to high rates of evaporation whereas its precipitation as a gel resulted from eventual freshwater discharge and resulting pH drop. For Saller *et al.* (2016) the silicification that occurs in isolated buildups in the pre-salt carbonates of the Kwanza Basin is the result of silica precipitation at low temperatures, possibly at the depositional surface, associated with microbial activity. Herlinger Jr *et al.* (2017) proposed that the silicification of pre-salt carbonates of the Campos Basin was a product of the dissolution of stevensitic ooids during early diagenesis.

On the other hand, hydrothermal influence has been suggested by other authors. For Poros *et al.* (2017) and Girard and San Miguel (2017) silicification in the sag carbonate buildups of the Kwanza Basin was caused by the circulation of high temperature fluids (Th=98-123°C) migrating along faults during mesodiagenesis, burial conditions. Lima and De Ros (2019) and Lima *et al.* (2020) also pointed to hydrothermal influence on carbonates in the north portion of the Campos Basin. For them, a high temperature fluid (Th=105°-139°C) migrated through deep faults, possibly during the Late Cretaceous and/or Paleogene, causing intense silicification and dolomitization.

More complex silicification histories were also proposed. For instance, Tritlla *et al.* (2018; 2019) recognized three phases of silicification in the sag portion of the Campos Basin: (i) direct lacustrine precipitates as thin, discrete opal crusts covering the topographic paleo-surface caused by freshwater discharge into the lake; (ii) early diagenetic silicification (iii) silicification caused by the circulation of high temperature fluids (90°-170°C) during deep burial stages. This later process was dated at  $107.0 \pm 1.0$  to  $104.3 \pm 0.8$  Ma based on Ar-Ar analysis of adularias.

Although well-documented in the pre-salt section of the Kwanza, Campos, and Santos Basins, silicification remains a subject of vigorous debates and no consensus on the matter was achieved yet. Our hypothesis is that at least part of this disagreement may be a result of the presence of different types of silica rather than just a matter of opinion, as indicated by Tritlla *et al.* (2018; 2019). To teste this idea, and therefore improve our

---

understanding on the origin and timing of silica emplacement, this work sought to analyze the occurrence, origin, and distribution of silica within carbonates of the Barra Velha Formation in an oil field of the Santos Basin.

## 2. Geological setting

The Santos Basin, in the southeast Brazilian margin, comprises an area of 350,000 km<sup>2</sup>. It is limited to the north by the Cabo Frio High and to the south by the Florianópolis High with the Campos and Pelotas basins, respectively (Fig. 1A). The basin was formed during the Jurassic-Cretaceous breakup of the Gondwana Supercontinent (Mohriak, 2003) and ensuing development of the South Atlantic Ocean. Its NE orientation is a result of oblique extensional stresses affecting NE-oriented Proterozoic suture zones (Chang *et al.*, 1992).

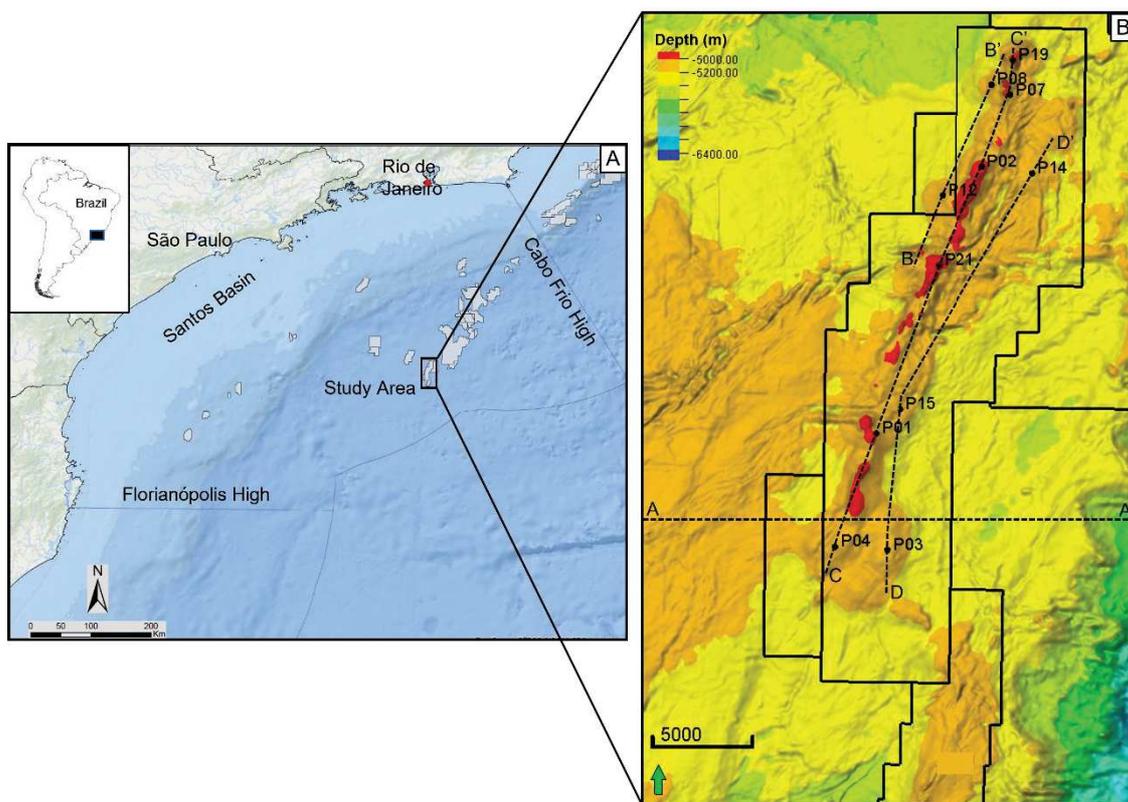


Figure 1: Location of the Santos Basin and study area. A) Santos Basin and study area. B) map of the base of the salt, study area and position of the analyzed wells (black dots) and interpreted seismic sections (dashed black lines AA', BB', CC' and DD').

Moreira *et al.* (2007) subdivided the evolution of the Santos Basin into three major tectonic stages: rift, post-rift, and drift. The first two rest below a thick evaporitic pile (Ariri Formation) and record three unconformity bounded units ascribed to the syn-rift I, syn-rift II, and sag tectonic phases (Fig. 2) of Carminatti *et al.* (2009).

The Hauterivian to Barremian syn-rift I phase (Meisling *et al.*, 2001) encompasses the 121 to 130 Ma basalts of the Camboriú Formation and overlying conglomerates, sandstones, and siltstones of the Piçarras Formation (Moreira *et al.*, 2007). These rocks rest on 130-? Ma volcanic rocks related to the pre-rift stage (Moreira *et al.*, 2007). The syn-rift I package was deposited during the maximum activity of the master faults that generated the hemi-grabens, hence producing wedge-shaped seismic bodies with divergent reflectors that thicken towards the active margins (Moreira *et al.*, 2007).

PERIOD	STAGE	LOCAL STAGE	UNCONFORMITY	STRATIGRAPHY	BASIN STAGE
LOWER CRETACEOUS	APTIAN	ALAGOAS	BASE SALT	ARIRI Fm.	SAG
			INTRA-ALAGOAS	BARRA VELHA Fm.	
	BARREMIAN	JIQUEIA	PRE-ALAGOAS	ITAPEMA Fm.	SYN-RIFT II
				BURACICA	
	HAUTERIVIAN	RIO DA SERRA	TOP BASALT	CAMBORIÚ Fm.	SYN-RIFT I
				ARATU	

Figure 2: Stratigraphic subdivision of the Guaratiba Group (Modified from Moreira *et al.*, 2007).

The Neobarremian to Eoaptian syn-rift II succession is bounded by the Intrabarremian (base) and Pre-Alagoas (top) unconformities and characterized by the intercalation of calcirudites and dark shales of the Itapema Formation (Moreira *et al.*,

2007). Deposition registers a reduced rifting activity when the main faults have drastically decreased or even ceased their activity (Moreira *et al.*, 2007).

The Eoaptian sag interval (Barra Velha Formation) is bounded by the Pre-Alagoas (base) and the base of salt (top) unconformities. It registers the prevalence of the thermal subsidence and resulting parallel seismic reflectors (Moreira *et al.*, 2007). The Barra Velha formation consists of carbonate rocks deposited in shallow, alkaline and hypersaline lakes and its main facies include laminites, grainstones, stromatolites and spherulitites (Wright and Barnett, 2015; Farias *et al.*, 2019). The origin of these limestones is still controversial, being postulated as either biotic (Moreira *et al.*, 2007; Carminatti *et al.*, 2009; Saller *et al.*, 2016) or abiotic (Wright and Barnett, 2015; Wright and Tosca, 2016; Lima and De Ros, 2019).

The studied oil field has a development area of 233 km<sup>2</sup>, is located 360 km off the São Paulo State coastline and 290 km far from the Rio de Janeiro city, in the central portion of the Santos Basin, at a water depth around 2.140 m (Fig. 1B).

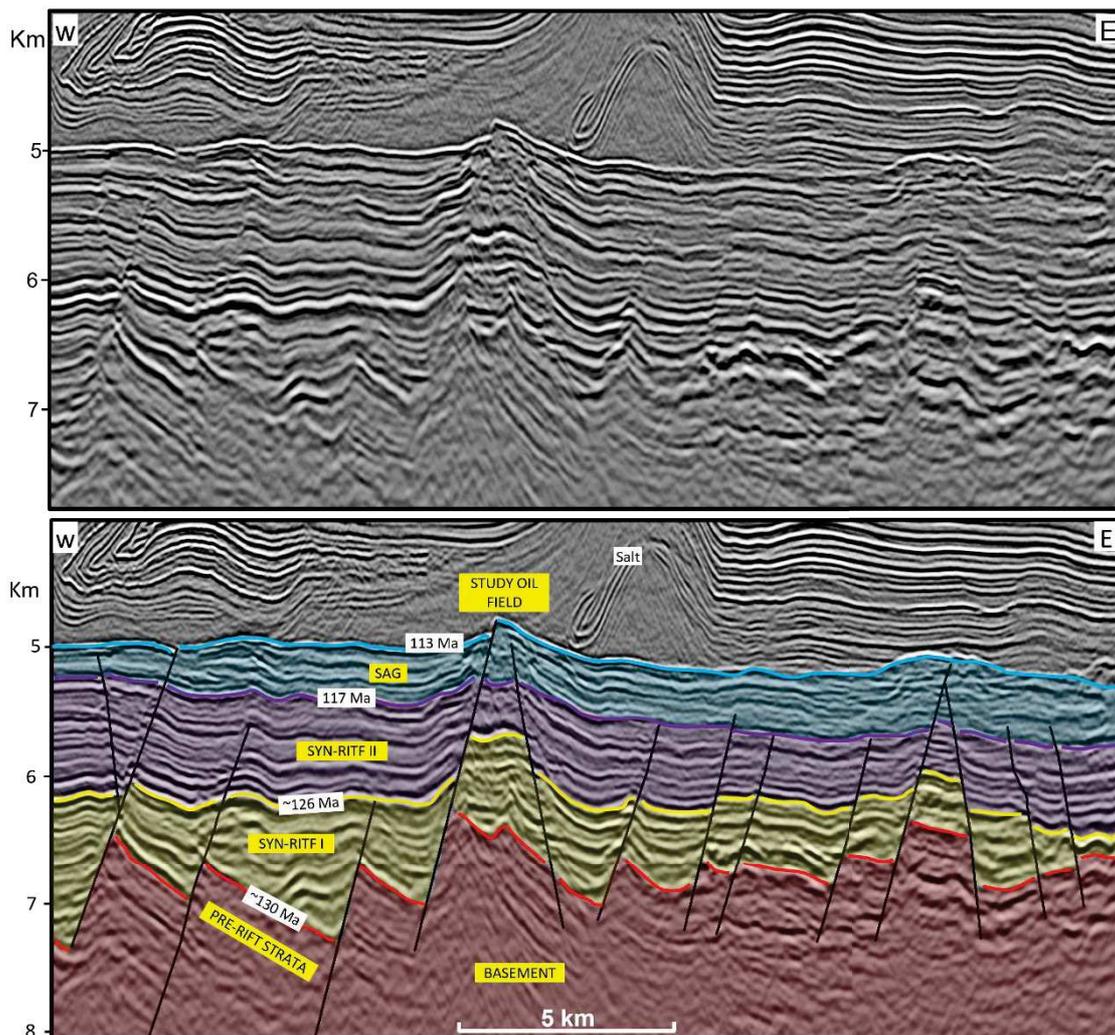


Figure 3: Pre-salt structural configuration in the study area (seismic section A – A' in Fig. 1). Uninterpreted (above) and interpreted (below) dip seismic section with the delineation of the syn-rift I and II and sag tectono-stratigraphic units (ages based on Moreira *et al.*, 2007).

The study area is located along a NE-oriented structural high related to the flexural edge of a hemi-graben generated during the rift phase by normal synthetic and antithetical growth faults. The pre-salt succession around the field area encompasses the three evolutionary phases, which are well-defined in the seismic section (Fig. 3). The sag interval rests on a seismic reflector of high positive acoustic impedance herein ascribed to the Paraty basalt, dated at 117 Ma through Ar/Ar method (Moreira *et al.*, 2007). These

presumed basalts rocks occur only in the northwest region of the field and are absent in the oil field structural high (Fig. 4).

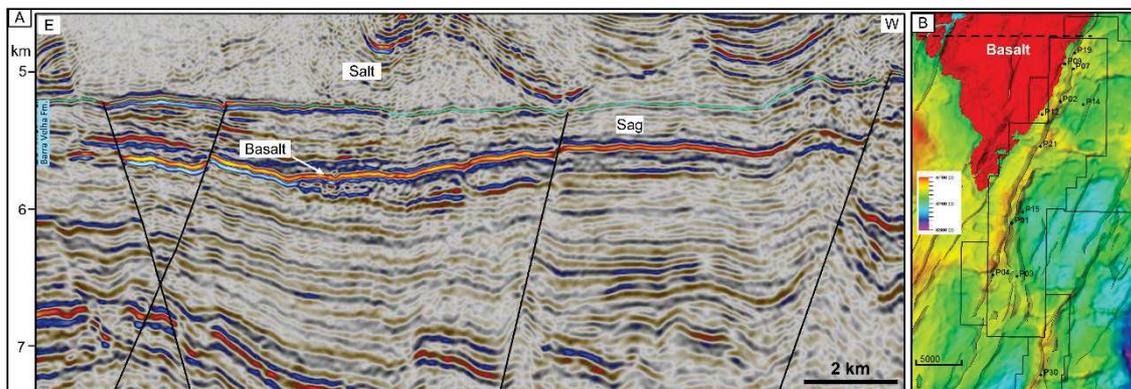


Figure 4: A) East-West dip seismic section in the northern part of the study area. Notice the high impedance seismic reflector herein interpreted as basalts that occur just below the sag deposits. B) Map of the top of the syn-rift II phase and its influence on constraining the basalt floods to the northern portion of the study area. The dashed black line points the location of seismic section.

### 3. Materials and methods

The dataset includes a 3D seismic survey and well logs acquired from the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), and thin sections made from lateral samples and core plugs and provided by Petrobras. The 3D seismic cube (survey 0282, acquired in 2001) processed in PSTM has an approximate vertical resolution of 30 m and a bin size of 50 x 50 m. It was scaled in depth using VSP, check shot, synthetic seismogram, and velocity model data from eight well drilled in the study area. Eleven wells with the following logs were used: gamma ray (GR), caliper (HCAL), spectral gamma ray (HURA, HFK and HTHO), nuclear magnetic resonance (NMR) with total porosity (NMRT), capillary bound-fluid porosity (NMRE) and free-fluid porosity (NMRFL) and the logs from the elemental capture spectroscopy (dry weight) of silicon (DWSI), aluminum (DWAL) and calcium (DWCA). Notice that the elemental logs do not sum 1 or 100%, because they are result of the conversion to elementary weight fractions through the closure of modified geochemical oxides. The remnant elements are

mainly oxygen and other lesser important elements. The well P01 does not have the spectral gamma ray curve in its database. Thin sections were examined in petrographic microscope under plane polarized light (PPL) and crossed polarizers (XP).

Seismic data was interpreted in the Petrel<sup>®</sup> software. Misra and Mukherjee (2018) criteria were used to characterize the main faults and recognize key stratigraphic horizons. The Techlog<sup>®</sup> software was used for the selection, quality control and analysis of the well logs. The characterization of the silicified intervals was mostly done principally through the silicon curve (DWSI) by associating high values intervals with silica-rich zones. Other logs such as the NMR and gamma ray logs were used to characterized clay-rich intervals. Thin sections were used to confirm the presence of silica or clay in these intervals.

The analyzed thin sections have been impregnated in epoxy with blue resin to highlight pores and dyed with Alizarin red-S and potassium ferricyanide solution to differentiate carbonate minerals. Adopted carbonate classification and terminology were based on Terra *et al.* (2010), whose scheme was adapted from Embry and Klovan (1971) and Dunham (1962). Porosity classification was based on Choquette & Pray (1970). The characterization of the silicified intervals was performed through the recognition of the type and form of occurrence of silica as well as its textural relationship with the main cements (dolomite and calcite). The microscopic analysis results were then compared to the well logs for the definition of the silicified zones.

#### 4. Results

Well logs show that the silicon curve (DWSI) behaves evenly, with a background value around 0.10, except along some specific zones where it reaches higher values, above 0.20 (Fig. 5). A correlation between high silicon values and silica-rich zones can only be done along those intervals that present low values of thorium, potassium and aluminum and high values in the free fluid curve (blue areas in the NMR track). Conversely, the zones where silicon, thorium, potassium, aluminum and microporosity (brown color on the NMRT track) increase are linked to the presence of silicon in the detrital clay mineral structure. Similarly, the intervals where microporosity increases, but

associated with low values of thorium, potassium, and aluminum, are linked to the silicon present in the Mg-clay mineral structure.

Based on the petrography and well logs comparative analysis and the diagenetic sequence of silica, dolomite and calcite identified through microscopy (Chart 1) it was possible to characterize two main silicified zones (A and B) in the carbonates of the Barra Velha Formation in the study area. These two zones are detailed in the following items.

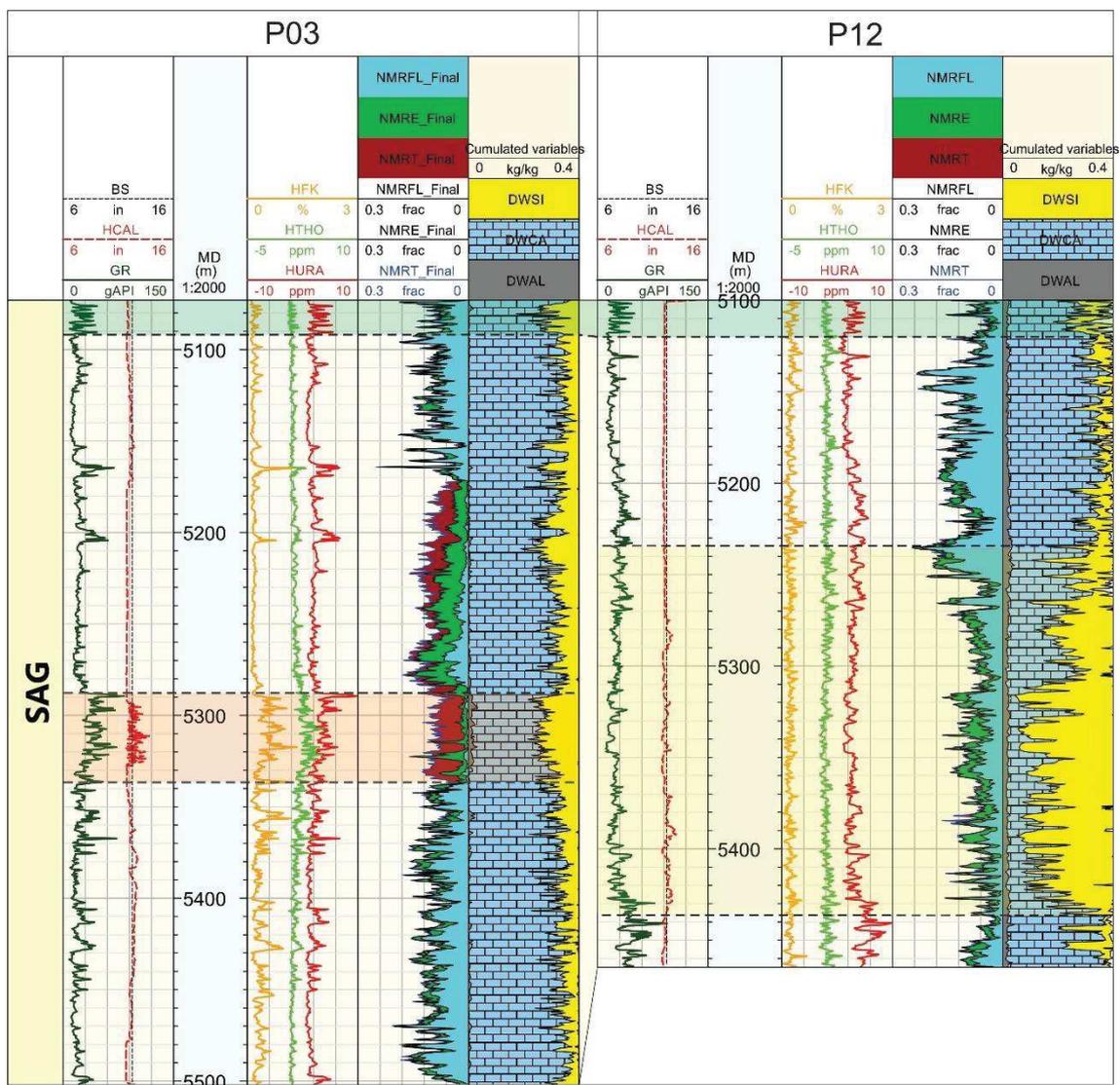


Figure 5: Examples from two wells showing high silicon values used for the delimitation of silicified zones. Silicified Zone A = green; Silicified Zone B = Yellow. The orange interval is shown to exemplify a zone where the silicon values increase is a result of the deposition of detrital clay rather a silicification effect. Note that DWAI, DWCA and DWAL are relative values.

#### 4.1 Silicified Zone A

The Silicified Zone A is around 20 meters thick and occurs at the top of the Barra Velha Formation in all analyzed wells (Fig. 5). In this zone there is an intercalation of silicified and non-silicified layers, which produces a serrated log signature in the silicon (DWSI) and total gamma ray curves, the latter greatly influenced by the high uranium readings. Silicon enrichment is linked to silicification rather than to a sporadic input of terrigenous clays, as attested by the low values of thorium, aluminum (DWAL) and clay bound porosity. On the other hand, high free fluid values (NMR) is related to the presence of fenestral porosity caused by the dissolution of primary constituents.

In this zone, silica occurs as macrocrystalline quartz cementing primary and secondary pores, microcrystalline quartz replacing primary elements of the framework, spherical aggregates of fibrous quartz (chalcedony) and microcrystalline silica nodules and layers (Fig. 6). Laminites and spherulitites are the main facies affected by silicification in this zone.

Relative Timing and main of diagenetic constituents	Syn	Eodiagenesis	Mesodiagenesis
Microcrystalline silica – forming nodules	—		
Microcrystalline silica – forming layers	—		
Microcrystalline silica – filling primary porosity		—	
Calcite – filling primary and secondary porosity		—	—
Chalcedony – filling primary and secondary porosity		—	—
Macrocrystalline quartz – filling primary and secondary porosity		—	—
Block and/or mosaic dolomite – filling secondary porosity		—	—
Microcrystalline quartz – replacing carbonate minerals			—
Saddle dolomite – filling secondary porosity			—
Macrocrystalline quartz – filling fracture porosity			—

Chart 1: Silica, dolomite, and calcite diagenetic sequence in the silicified zones A and B of the Barra Velha Formation.

In the laminite facies, silica occurs as microcrystalline nodules disturbing the carbonate rock lamination (Fig. 6C, F) and as microcrystalline stratiform layers interspersed with carbonate mud (Fig. 6A). This facies is very similar to F3 facies

described by Wright and Barnett (2015) in the Santos Basin and by Poros *et al.* (2017) in the Kwanza Basin. Sometimes, silica occurs filling fenestral porosity (Fig. 6E) (birdseye, Fig. 6B). The presence of the birdseye texture is often interpreted as a product of recurrent subaerial exposure (Shahraki *et al.*, 2015). It can be inferred that these rocks were deposited in a shallow lacustrine environment subject to high amplitude base level changes. The presence of a thick layer of evaporites (Ariri Formation) just above this zone suggests a major shallowing-upward trend towards the top of the Barra Velha Formation.

In the spherulite facies, silica occurs as euhedral macrocrystalline quartz cementing intergranular pores and as microcrystalline silica partially and/or totally replacing the muddy matrix (Fig. 6D), but seldom the framework. It also occurs as spherical aggregates of fibrous quartz (chalcedony) between framework elements.

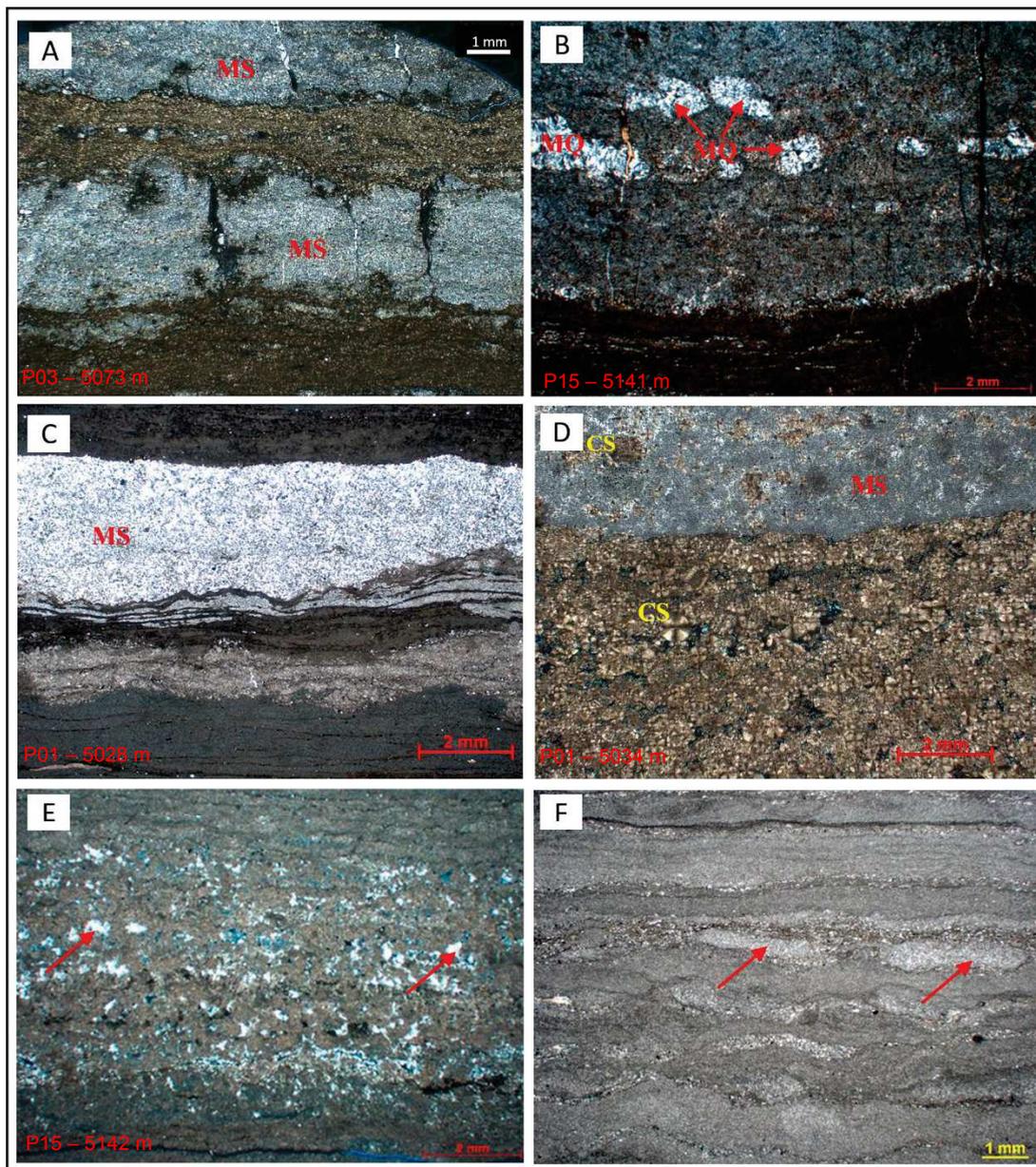


Figure 6: Main aspects of the Silicified Zone A. Photomicrographs A and C show stratiform silica (MS) interlayered with laminites. B) Silicified laminite with birdseye fenestral porosity filled with microcrystalline quartz (MQ). D) Calcite spherulites (CS) partially replaced by microcrystalline silica (MS). E) Silicified laminite with fenestral porosity partially filled by microcrystalline silica (red arrows). F) Intensely silicified laminite with siliceous nodules (red arrows). Photomicrographs A, B, C and D with XP; E and F under PPL.

#### 4.2 Silicified Zone B

The Silicified Zone B is restricted to the intermediate and lower parts of the studied interval (Fig. 5). The thickness of this zone is highly variable according to the position of each well relative to the main geological domains. It is thicker on the western side flank (Fig. 7A), highly variable along the crest (Fig. 7B) and thinner to absent on the eastern flank (Fig. 7C). The isopach map of the silicified zone B demonstrates that it is much thicker on the western flank of the structural high (Fig. 8).

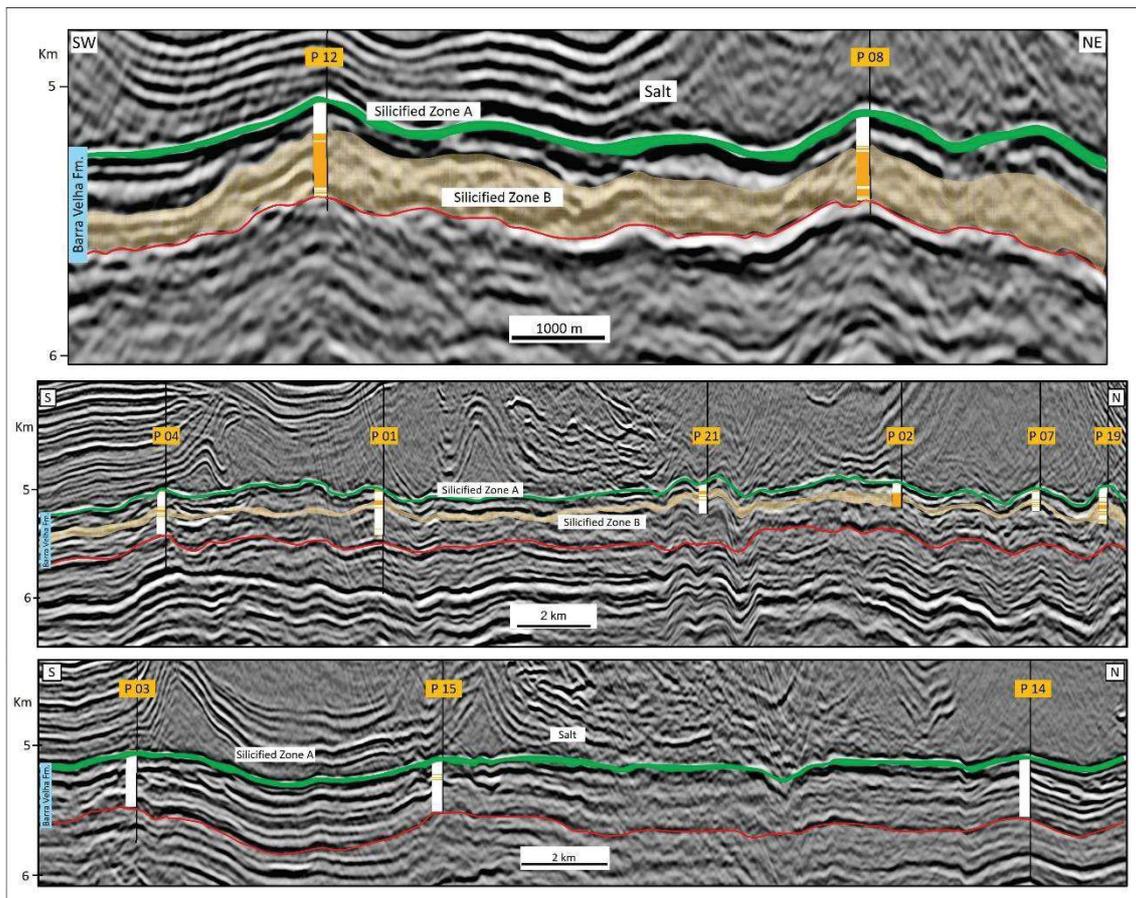


Figure 7: Thickness changes of the Silicified Zone B along three, nearly parallel strike seismic sections situated to the west, along and to the east of the crest. A) P12 and P08 wells on the western flank of the field (B-B', see fig. 1), where the Silicified Zone B is thicker; B) P04, P01, P21, P02, P07 and P19 wells on the crest of the field (C-C', see fig.1), where the Silicified Zone B thickness is highly variable; and C) P03, P15 and P14 wells on the eastern flank of the field (D-D', see fig.1), where the Silicified Zone B is thinner to absent. Red horizon delineates the lower limit of Barra Velha Formation, the orange areas outline the Silicified Zone B, and the green line delineates the Silicified Zone A.

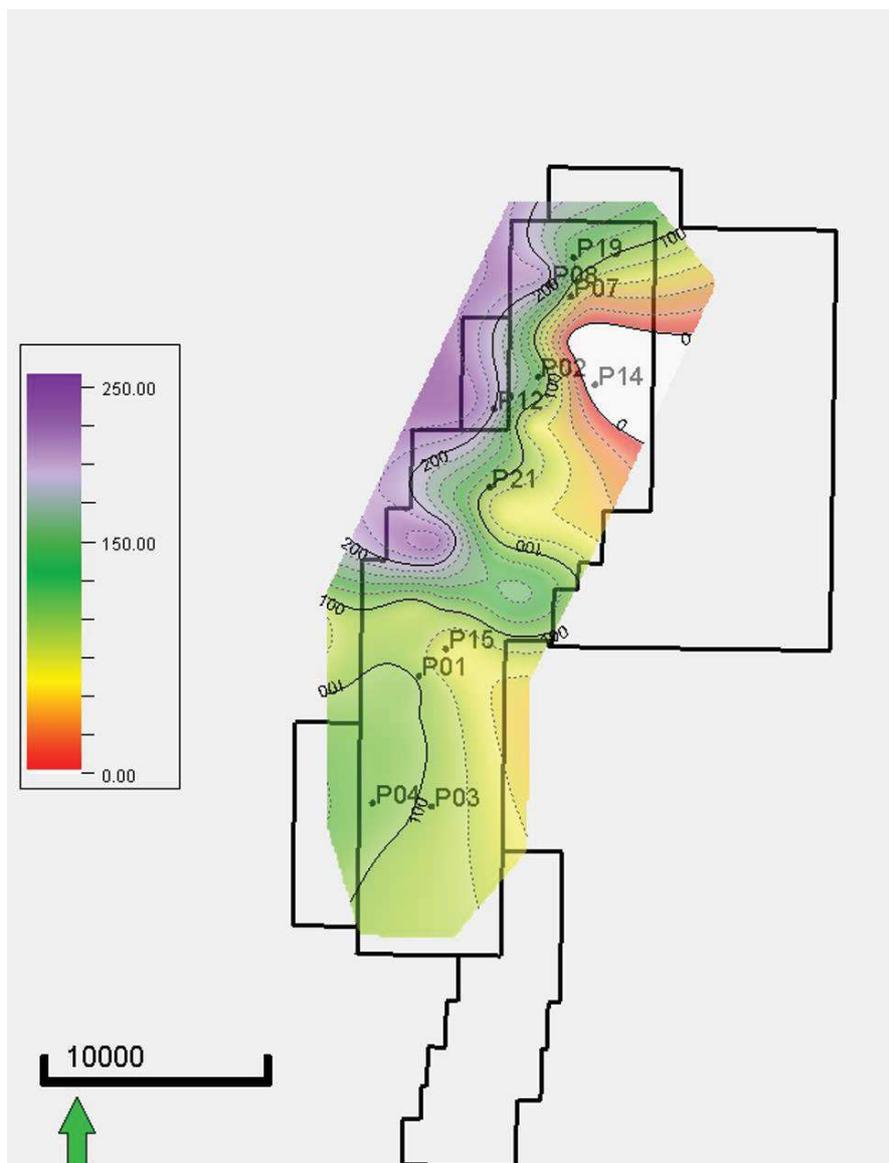


Figura 8: Isopach map (meters) of the silicified zone B. Isopach records the total thickness in affected by silica cements along this zone.

The carbonate facies affected by silicification include arborescent and shrubby stromatolites, grainstones, spherulites and rare laminites. The most common forms of siliceous cement in this zone are micro- and macrocrystalline quartz, and spherical aggregates of fibrous quartz (chalcedony) (Fig. 9). These cements fill inter-element porosity in stromatolites (Fig. 9A), grainstones (Fig. 9B) and spherulites (Fig. 9D). Discontinuous, centimeter thick layers or lenses of microcrystalline silica, siliceous

nodules parallel to the laminites layers, and veins and fractures filled by micro- and macrocrystalline euhedral quartz are common (Fig. 9E, F and Fig. 10A, B, C). It is also common the occurrence of euhedral dolomite crystals encased within macro- and microcrystalline quartz cement (Figs. 8B, D).

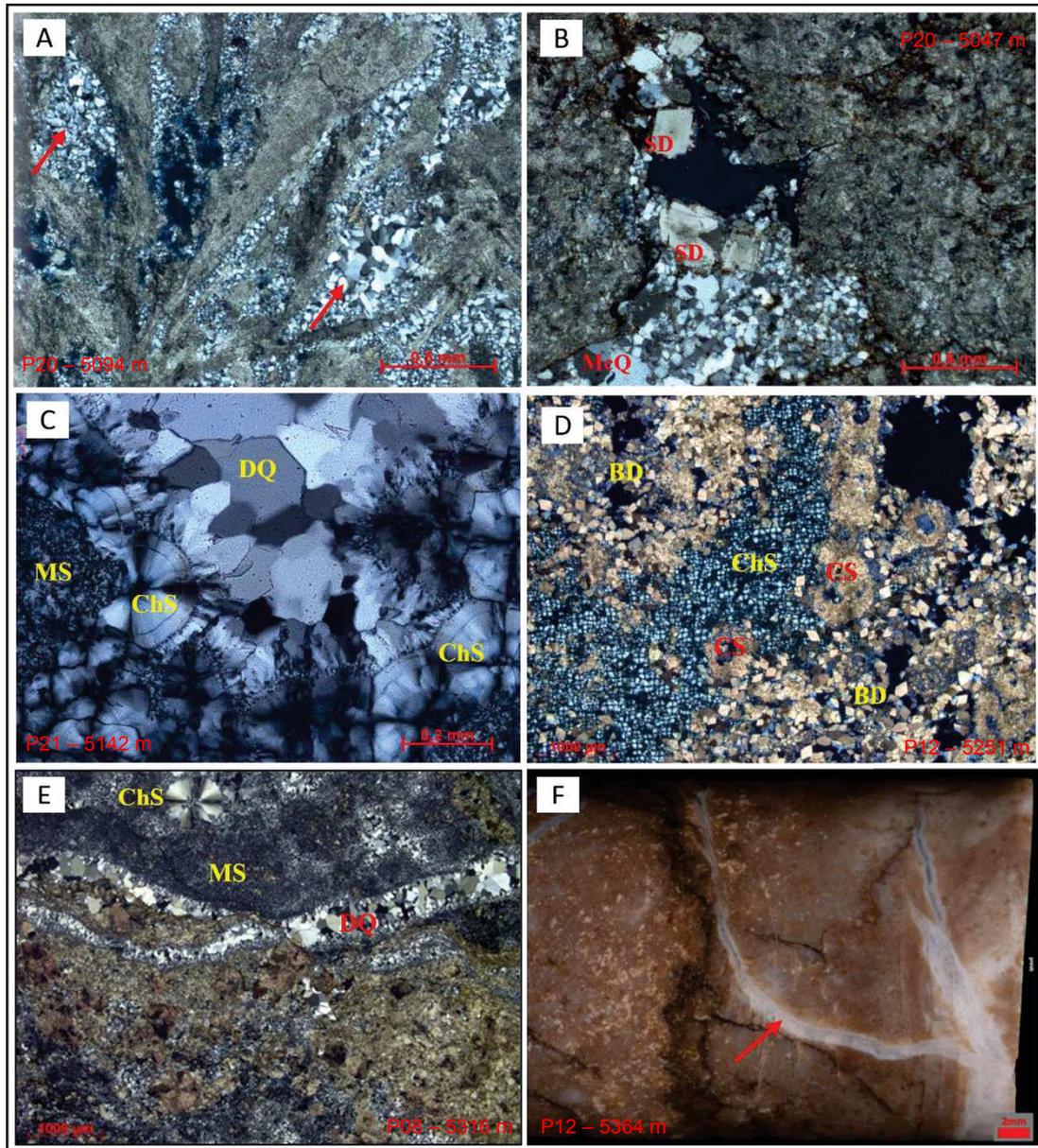


Figure 9: Images of key-aspects of the Silicified Zone B. A) Detail of a shurb with inter element pores cemented by micro- and macrocrystalline quartz (red arrows). B) Macrocrystalline quartz (McQ) involving saddle dolomite crystals (SD) in intergranular porosity. C) Detail of pores cemented by drusiform quartz (DQ), spherulitic chalcedony (ChS) and microcrystalline silica (MS). D) Calcitic spherulites (CS) cemented by blocky dolomites (BD), microcrystalline silica

and chalcedony spherulites (ChS). E) Laminite with calcitic spherulites (CS) partially replaced by microcrystalline silica (MS) and chalcedony spherulites (ChS), presenting fractures filled by drusiform quartz (DQ). F) Detail of core with silica-cemented fractures (red arrow). A, B, C, D and E are photomicrographs taken under XP and F is a core photo.

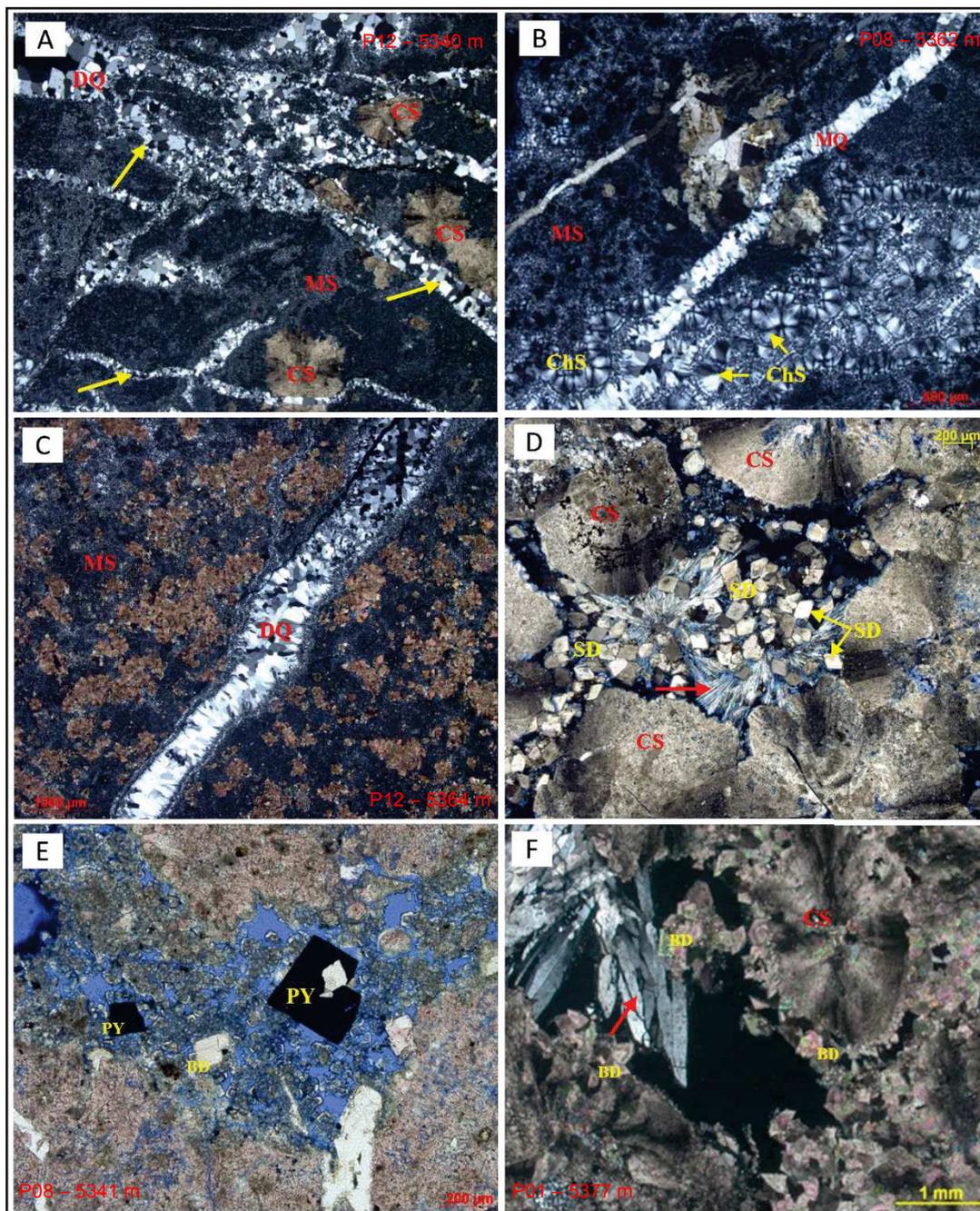


Figure 10: Photomicrographs of the exotic minerals present in Silicified Zone B: A) Macrocrystalline and drusiform quartz (DQ) cementing fracture porosity (yellow arrow). Note that both protolith and calcite spherulitic (CS) were partially replaced by microcrystalline silica

(MS). B) Spherulitic chalcedony (ChS) cementing vugular porosity in a protolith partially replaced by microcrystalline silica (MS) and microcrystalline quartz (MQ) filling porosity fracture. C) Intensely silicified protolith replaced by microcrystalline silica (MS) and fracture porosity cemented by drusiform quartz (DQ). D) Saddle dolomite (SD) and acicular dawsonite (red arrow) crystals filling intergranular porosity in calcite spherulites (CE); E) Euhedral pyrite crystals (Py) and blocky dolomites (BD) in intergranular porosity. F) Sr-barite crystals (red arrows) and blocky dolomites (BD) filling intergranular porosity. Photomicrograph A with XP; and B, C, and D with PPL.

Exotic minerals such as barite, dawsonite, cubic pyrite and saddle dolomite are regularly associated with the silica cements in this silicified zone (Fig. 10). The association of saddle dolomite and acicular dawsonite (Fig. 10D), pyrite (Fig. 10E) and barite (Fig. 10F) filling intergranular pores is a common feature.

## 5. Discussion

### 5.1 Silica source

According to Hesse (1988) there are three main sources of non-detrital silica in sediments: (i) siliceous tests and skeletal elements of organisms; (ii) weathering solutions in semi-arid climates, and (iii) silicon supplied in solution by hydrothermal-volcanic systems. In most modern lakes, silica comes from the alteration of biogenic silica (opal A) from diatoms, small sponges and phytoliths, occasionally from chrysophytes, testate amoebae and Heliozoan (Denys *et al.*, 1998). These siliceous microfossils are easily dissolved during diagenesis producing silica-rich fluids. Whenever these fluids are saturated, dissolved silica precipitates as quartz, opal CT and opal A (Bustillo, 2010). Under certain conditions, ghosts of these organisms can be preserved in chert beds. This sort of silica source seems unlikely to explain silicification in the Barra Velha Formation as many previous authors dealing with the origin of carbonates (*e.g.*, Wright and Barnett,

2015; Wright and Tosca, 2016; Mercedes-Martín *et al.*, 2016, 2017; Lima and De Ros, 2019) found no trace of silicious microfossils.

The dissolution of silicates minerals from sediments is another possible source of silica for continental carbonates. Silica dissolution or precipitation is associated with lake water chemistry (Peterson and Von der Borch, 1965; Wells, 1983; Mahran, 1999). When lake water pH is above 9, silica solubility increases dramatically (Alexander *et al.*, 1954), thus allowing the dissolution of detrital silicates and resulting SiO<sub>2</sub> enrichment in the lake water column. On the other hand, when lake level is low and lake water pH is below 9, SiO<sub>2</sub> content increases and silica polymorphs precipitates (Wells, 1983).

Both pH and base level of the pre-salt lakes are supposed to have largely fluctuated over time (Wright and Barnett, 2015; Wright and Tosca, 2016; Mercedes-Martín *et al.*, 2016, 2017). Herlinger Jr *et al.* (2020) suggests that silica precipitated during early diagenesis in the sag section of the Campos basin was originated from the dissolution of stevensitic ooids. This may have been a likely contribution of silica.

In volcanic regions, including intra-continental rift basins, the most common source of silica is provided by springs, seeps, ash dissolution and volcanic glass (Bustillo, 2010). In this sort of geological setting, SiO<sub>2</sub>-rich hydrothermal fluids ascend to the surface through deep faults and fractures that act as conduits and enrich the lake water silica content (Davies and Smith, 2006). Hydrothermal processes have been reported in the Kwanza (Poros *et al.*, 2017; Girard and San Miguel, 2017) and Campos (Lima and De Ros, 2019; Lima *et al.*, 2020; Tritlla *et al.*, 2018; 2019) basins. Alvarenga *et al.* (2016) recognized hydrothermal vents associated with intrusive bodies in seismic sections of the rift section of the Campos Basin. Moreira *et al.* (2007) reported three pre-Albian volcanic events in the Santos Basin. Oreiro *et al.* (2008) identified volcanic activity during the late-Cretaceous on the high of Cabo Frio, and Schattner and de Mahiques (2020) recognized volcanic structures in the Santonian-Campanian interval of the Santos Basin. These recurrent hydrothermal and volcanic activities in the Kwanza, Campos and Santos basins strongly suggest that the most likely source of silica was due to mixtures of fluids derived from the Pre-Cambrian basement (mainly felsic granite-gneissic rocks), basaltic volcanic rocks of rift phase of the basin and by the serpentinization of the upper mantle (Lima *et al.*, 2020).

## 5.2 *Relative time of silica precipitation*

The silicification of continental carbonate rocks may be related to several processes, including (a) direct precipitation of silica in the form of a gel by changes in pH (Wright and Barnett, 2015; Mercedes-Martín *et al.*, 2019); (b) diagenetic processes involving the replacement of carbonate minerals by silica minerals (opal, quartz and moganite phases) and/or pore cementation (Bustillo, 2010); (c) alteration of other minerals to chert (*e.g.* "Magadi-type cherts", alteration of magadiite minerals to chert (Schubel and Simonson, 1990); "cauliflower cherts", alteration of anhydrite nodules / gypsum to silica (Milliken, 1979) and alteration of thin layers of sepiolite to opals (Bustillo and Alonso-Zarza, 2007); and (d) structurally controlled hydrothermal processes (Davies and Smith, 2006). Silicification can occur at different times along the diagenetic history of the rock and the analysis of the order of precipitation of cements helps us determine the relative timing of silica precipitation (Hesse, 1989).

Bustillo (2010) listed several parameters to correlate silicification to different carbonate diagenetic stages, including: (a) silica nodules growing before mud cracking due to lake desiccation; (b) silicification before early dolomitization; (c) pore-filling silica stages precipitated before or during formation of the initial carbonate cement; (d) cherts associated with late fracture; e) cherts precipitated after mechanical and chemical compaction; and (f) silicification after dolomitization or dedolomitization. These parameters facilitate the recognition of the relative time of silicification, although the host rock often presents a complex and heterogeneous diagenetic evolution that makes it difficult to correctly identify the moment when silicification occurred, due to the possibility of early silica remobilization and reprecipitation during mesodiagenesis.

In addition to the precipitation order of the cements, other textural aspects help us to identify the relative time of silica precipitation. In the laminite facies silica occurs as nodules as well as stratiform layers deforming surrounding sediments (Fig. 6A, B, C). This feature indicates that precipitation occurred before mechanical compaction. Another aspect that may indicate that silica precipitation was coeval to the primary carbonate

fabric is the presence of silicified layers interspersed with non-silicified layers (Fig. 6A). This later aspect demonstrates that the triggering processes for silica precipitation did not act during the carbonate precipitation due to some physicochemical change in the lake water chemistry.

Several silicification models have been proposed to explain the occurrence of silica in the pre-salt rock record (Chart 2). Saller *et al.* (2016) interpreted the cherts present in buildups of the Kwanza basin as a sedimentary process of silica precipitation related to microbial growth. The occurrence of ostracode-rich levels associated with rare phosphate residues as well as the presence of crenulated laminite, often interpreted as a product of bioinduced organo-mineralization (Dupraz *et al.*, 2009), reinforce the idea that during the precipitation of sediments contained in the Silicified Zone A, lake water chemistry favored this sort of colonization. On the other hand, no traces of bacteria that would fully prove that the silica precipitation was triggered by microorganisms have been found so far.

For Wright and Barnett (2015), the silica present in the Santos Basin came from the formation of interstitial silicate gels triggered by a drop in pH due to entry of freshwater into the lake. The presence of birdseye texture (Fig. 6B) and dissection cracks in the laminites of the Silicified Zone A indicates recurrent subaerial exposures (Shahraki *et al.*, 2015; Wright and Barnett, 2015). Besides, the presence of a thick layer of evaporite (Fm. Ariri) deposited just above this zone suggest an overall shallowing-upward trend.

According to Wright and Barnett (2015), high evaporation rates lead to the saturation of dissolved SiO<sub>2</sub> in the water column whereas events of freshwater discharge cause pH fall, hence reducing silica solubility, and resulting in the precipitation of a silica gel. On the other hand, Mercedes-Martín *et al.* (2019) based on the chemical evolution of Lake Baringo (East African Rift System), proposed a mathematical model for the precipitation of silica in the pre-salt lake. According to them, chemical precipitation of dissolved silica occurs as a gel phase during lake evaporation instead of in the recharge period as proposed by Wright and Barnett (2015). This is due to the increased concentration of dissolved silica in response to evaporation from the lake. Due to the lack of clear diagnostic features, it is difficult to establish whether silica is being precipitated either during lake evaporation or its recharge.

On the other hand, the Silicified Zone B presents macrocrystalline and fibrous quartz filling intra-element porosity (Fig. 8A), fractures (Figs. 8E, F and 9A, B, C), and

Relative Silicification Time in the pre-salt				
Authors	Syn	Eodiagenesis	Mesodiagenesis	Model of silicification
Wright and Barnett (2015)	—			Silicate gels triggered by a drop in pH due to discharge of freshwater into the lake.
Saller <i>et al.</i> (2016)	— 25°C	— 66°C		Syn-deposition silica precipitation related to microbial growth and late quartz cement.
Poros <i>et al.</i> (2017)			— Th=105-125°C	Silica associated with high temperature fluids rising through faults.
Herlinger Jr <i>et al.</i> (2017)		—		Silica as a product of initial diagenesis due to dissolution of stevensitic ooids.
Vieira De Luca <i>et al.</i> (2017)			—	Silica associated with high temperature fluids rising through faults.
Tritlla <i>et al.</i> (2018; 2019)	—	—	— 90-170°C	Early silica represented by direct lacustrine precipitates. Early diagenetic silicification event and late hydrothermal silicification dated from 107.0 ± 1.0 to 104.3 ± 0.8 Ma.
Lima and De Ros (2019)			— Th=105-139°C	Silica associated with high temperature fluids rising through faults.
Mercedes-Martín <i>et al.</i> (2019)	—			Mathematical model based on the chemistry of Lake Baringo. Precipitated silica due to the lake's high evaporation rates.
These authors	—		—	Syn-deposition silica triggered by a drop in pH due to discharge of freshwater into the lake and late silicification associated with high temperature fluids rising through faults.

Chart 2: Proposed silicification models for the pre-salt interval.

sometimes even other cements (chart 1). This implies in a first phase characterized by dissolution of the carbonate primary fabric, hence generating a secondary porosity later filled by silica. The presence of networks of silica-filled fractures indicates brittle deformation at great depths before silica cementation took place. Silica cement involving other types of cements indicates silicification taking place after the calcite and dolomite cementation phase. All together, these features point to a late, in depth silicification in the Silicified Zone B.

Late silica cementation was also recognized by Poros *et al.* (2017) in the sag section of the Kwanza Basin. The authors described chert, chalcedony and mega quartz replacing and cementing carbonates during late stage of burial. Analysis of fluid inclusions in mega quartz cement indicated temperatures in the order of Th=105-125°C. The authors

attributed the late cementation to high temperature fluids rising through faults. Tritlla *et al.* (2018; 2019) analyzed the silica present in the sag portion of the Campos Basin and reached a similar conclusion. Analysis of fluid inclusions in late silica cements indicated values of 90-170°C. The authors dated adularias using the Ar-Ar dating method and concluded that the hydrothermal event took place from  $107.0 \pm 1.0$  to  $104.3 \pm 0.8$  Ma. Lima and De Ros (2019) and Lima *et al.* (2020) studied the effect of hydrothermalism on reservoir rocks in the sag portion of the northern portion of the Campos Basin and concluded that silicification was product of high temperature fluids ( $T_h=105-139^\circ\text{C}$ ) ascending through deep faults during Upper Cretaceous and/or Paleogene magmatic events.

### 5.3 Silicification Model

According to Bustillo *et al.* (2002) and Bustillo (2010) most of the early silicification that occurs in continental carbonates is associated with the later stages of regressive successions that record lakes evolving from shallow to palustrine settings. These quiet environments are protected from wave action, which favors the deposition of laminites. Palustrine environments are subject to large scale lake level changes that can produce exposure features, such as mud cracks, birdseyes and dissolution. Under semi-arid conditions, these environments are subject to a mixture of fresh and lake water causing a decrease in pH values that may triggers silica precipitation.

The top of the Barra Velha Formation, where the Silicified Zone A is located, presents characteristics of sub-aerial exposure, and is positioned just below a thick layer of evaporites (Ariri Fm.) that suggests a shallowing upward trend. Faria *et al.* (2017) also suggests that the top of the Barra Velha Formation records shallow lake hemicycles. The interpretation of well and seismic data show that the silicified zone A is similar across the entire field, even in regions far from faults (Fig. 7). These features, together with the sin-sedimentary nature of the silica precipitation, suggest silicification took place within a palustrine setting developed under a semi-arid climate.

On the other hand, the Silicified Zone B displays large-scale changes on its thickness along the field, being even absent in some wells, and presents a set of features that point to late stages silicification processes. This set of characteristics suggest that silicification was controlled by local features, such as lithological and/or porosity changes and fault distance. A silicification controlled by the circulation of high temperature fluids was proposed by Poros *et al.* (2017) e Girard and San Miguel (2017), for the Kwanza basin, and by Vieira De Luca *et al.* (2017), Tritlla *et al.* (2018; 2019), Lima and De Ros (2019) and Lima *et al.* (2020), for the Campos basin.

Due to the existence of several concepts for hydrothermal alteration (White, 1957; Henley and Ellis, 1983; Machel and Lonnee, 2002; Davies and Smith, 2006), which are often difficult to apply for carbonate successions, the criteria and definitions of hydrothermal processes and products proposed by Lima *et al.* (2020) were adopted herein. This definition emphasizes the upward flow of relatively warmer fluids through faults, fractures, unconformity, and other conduits, resulting mineral precipitation and/or dissolution in the vicinity of such conduits. The most common mineral phases precipitated by hydrothermal systems in carbonates include saddle dolomite, ferrous calcite, dawsonite, fluorite, pyrite, marcasite, sphalerite, galena, Sr-barite, svanbergite, adularia (Lima and De Ros, 2019).

Pyrite, Sr-barite, dawsonite and saddle dolomite minerals were recognized in silicified zone B (Fig. 9D, E, F). These minerals are associated with late silicification, strong dissolution, and faults vicinity. For Davies and Smith (2006), structurally controlled hydrothermal processes are favored by (1) extensional and/or strike-slip faults, preferentially on the hanging-wall side; (2) wrench faults; and (3) the intersections of extensional and/or wrench faults, including transfer faults.

The preference for deep extensional faults and associated hanging-wall may explain the much more intense silicification on the western flank of the field (Fig. 7A and Fig. 8) along the larger fault tailings. In turn, on the eastern flank (Fig. 7C and Fig. 8), silica is absent due to smaller fault tailings or fault displacement have occurred after hydrothermal activity. It is still not clear why silicification does not occur between silicification zones A and B (Fig. 7A and Fig. 8). One possible cause is the presence of clay-richer intervals

acting as internal barriers to the flow of hydrothermal fluids (Davies and Smith, 2006). However, well data are not enough clear enough to prove this hypothesis.

The proposed model for the occurrence of silica in the carbonates of the sag phase of the studied field is presented in figure 11 and was based on petrophysical data from wells, descriptions of thin section from lateral samples, seismic interpretation and the silicification models proposed by Wright and Barnett (2015), Davies and Smith (2006) and Lima *et al.* (2020). The silica present in Silicified Zone A was formed at the same time as the precipitation of primary carbonate deposits, possibly triggered by pH values fall in response to freshwater discharge into the lake. For the Silicified Zone B, the silicification process is compatible to the ascension of high temperature fluids along faults during late burial stages linked to late-Cretaceous magmatic events most likely during Santonian-Campanian (Oreiro *et al.*, 2008; Schattner and de Mahiques, 2020).

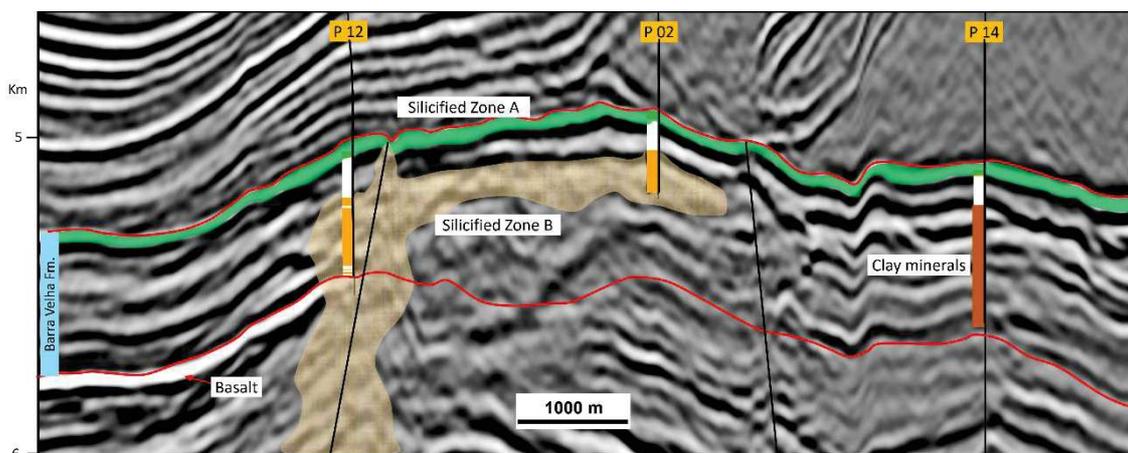


Figure 11: Dip seismic section passing through P12, P02 and P14 wells. The Wright and Barnett (2015) model can be used to explain the occurrence of silica in the Silicified Zone A. On the other hand, the models proposed by Davies and Smith (2006) and Lima *et al.* (2020) may be used to explain the occurrence of silica in the Silicified Zone B. Yellow areas delineates the silicification zone B; red horizons outline the base and top of the studied interval; green area demarcates the silicified zone A. Note the absence of silicified zone B on the eastern flank, possibly due to a smaller fault tailing or non-activity during the hydrothermal phase.

## 6. Final Remarks

The analysis of the lithochemical well logs suggests a constant supply of silicon during the entire interval of lacustrine carbonate sedimentation. This continuous supply explains the precipitation of silica minerals, such as quartz and chalcedony, as well as silicates, such as Mg-clay minerals. Silica precipitation was strongly influenced by lake physiography, chemistry, temperature, and pH.

The Barra Velha Formation presents two main silicified zones, with the domain of early silica precipitation along the Silicified Zone A and mesodiagenetic silica precipitation along the Silicified Zone B. However, this feature does not exclude the possible, but minor occurrence of silica precipitated due to climate changes in zone B or to circulation of high temperature fluids, especially close to faults, in the Silicified Zone A.

A preliminary analysis of the impact of silicification on the permo-porosity was not conclusive. An apparent lack of correlation seems to be related to the fact that silicification did not act alone on changing carbonate fabric, but associated with other processes, such as dissolution, dolomitization and fracturing. For a more conclusive analysis, it is necessary to consider all these processes as well as to evaluate the role of the primary facies on it.

## Acknowledgements

This work was undertaken as part of a Master of Geology degree carried out at the Geology Graduate Program at the University of Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). We are grateful to Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) for the financial support (Process 2018/00713-0) and permission to use photomicrographs. The first author thanks Schlumberger for providing academic licenses of the Petrel™ and Tchlog™ and he would like to acknowledge the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the scholarship. We also thanks our project colleagues for their constructive

suggestions that helped to improve the manuscript. We would also like to thank MSc Adali R. Spadini and Dr. Victoria Valdez Buso for their constant help during the development of this work. PSGP would like to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for long-term support.

## 7. References

Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, R.K., 1954. The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* 58, 453–455. <https://doi.org/10.1021/j150516a002>

Alvarenga, R.S., Iacopini, D., Kuchle, J., Scherer, C.M.S., Goldberg, K., 2016. Seismic characteristics and distribution of hydrothermal vent complexes in the Cretaceous offshore rift section of the Campos Basin, offshore Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 74, 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.03.030>

Bustillo, M.Á., 2010. Silicification of continental carbonates, in: *Carbonates in Continental Settings: Processes, Facies and Applications*. pp. 153–174.

Bustillo, M.A., Alonso-Zarza, A.M., 2007. Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain. *Sediment. Geol.* 198, 255–271. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.12.006>

Bustillo, M.A., Arribas, M.E., Bustillo, M., 2002. Dolomitization and silicification in low-energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain). *Sediment. Geol.* 151, 107–126. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00234-2)

Carminatti, M., Dias, J., Wolff, B., 2009. From Turbidites to Carbonates: Breaking Paradigms in Deep Waters 4–7. <https://doi.org/10.4043/otc-20124-ms>

Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueiredo, A.M.F., Bender, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90253-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(92)90253-3)

Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 54, 207–250.

Davies, G.R., Smith, L.B., 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 90, 1641–1690. <https://doi.org/10.1306/05220605164>

Denys, L., Kiden, P., Verbruggen, C., 1998. Opaline concretions in Weichselian Late-glacial lake marl from Flanders, northern Belgium. *J. Paleolimnol.* 20, 91–98. <https://doi.org/10.1023/A:1007900315210>

Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate Rocks according to depositional texture., in: Ham, W.E. (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, pp. 108–121.

Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., Visscher, P.T., 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Rev.* 96, 141–162. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005>

Embry, A.F., Klovan, E.J., 1971. The Upper Devonian stratigraphy of northeastern Banlts Island has. *Bull. Can. Pet. Geol.* 19, 730–781.

Faria, D.L. de P., Reis, A.T. dos, Gomes de Souza, O., 2017. Three-dimensional stratigraphic-sedimentological forward modeling of an Aptian carbonate reservoir deposited during the sag stage in the Santos basin, Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 88, 676–695. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.013>

Farias, F., Szatmari, P., Bahniuk, A., França, A.B., 2019. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. *Mar. Pet. Geol.* 105, 251–272. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020>

Girard, J.-P., San Miguel, G., 2017. Evidence of High Temperature Hydrothermal Regimes in the Pre-Salt Series, Kwanza Basin, Offshore Angola. *Am. Assoc. Pet. Geol. Annu. Conv. Exhib. Abstracts*.

Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth Sci. Rev.* 19, 1–50. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(83\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0012-8252(83)90075-2)

Herlinger Jr, R., Do Nascimento Freitas, G., Dos Anjos, C.D.W., Petróleo Brasileiro, S.A., De Ros, L.F., 2020. Petrological and petrophysical implications of magnesian clays in brazilian pre-salt deposits. SPWLA 61st Annu. Logging Symp. <https://doi.org/10.30632/SPWLA-5004>

Herlinger Jr, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. *J. Sediment. Res.* 87, 1285–1313. <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>

Hesse, R., 1989. Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Diagenesis* 26, 253–276.

Hesse, R., 1988. Diagenesis #13. Origin of chert: diagenesis of biogenic siliceous sediments. *Geosci. Canada* 15, 171–192.

Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sediment. Geol.* 383, 55–81. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>

Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Mar. Pet. Geol.* 113, 104143. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>

Machel, H.G., Lonnee, J., 2002. Hydrothermal dolomite - A product of poor definition and imagination. *Sediment. Geol.* 152, 163–171. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(02\)00259-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(02)00259-2)

Mahran, T.M., 1999. Late Oligocene lacustrine deposition of the Sodmin Formation, Abu Hammad Basin, Red Sea, Egypt: Sedimentology and factors controlling palustrine carbonates. *J. African Earth Sci.* 29, 567–592. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(99\)00116-5](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(99)00116-5)

Meisling, K.E., Cobbold, P.R., Mount, V.S., 2001. Reactivation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 85, 1925–1944. <https://doi.org/10.1306/8626d0b3-173b-11d7-8645000102c1865d>

Mercedes-Martín, R., Ayora, C., Tritlla, J., Sánchez-Román, M., 2019. The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages. *Earth-Science Rev.* 198, 102938. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102938>

Mercedes-Martín, R., Brasier, A.T., Rogerson, M., Reijmer, J.J.G., Vonhof, H., Pedley, M., 2017. A depositional model for spherulitic carbonates associated with alkaline, volcanic lakes. *Mar. Pet. Geol.* 86, 168–191. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.05.032>

Mercedes-Martín, R., Rogerson, M.R., Brasier, A.T., Vonhof, H.B., Prior, T.J., Fellows, S.M., Reijmer, J.J.G., Billing, I., Pedley, H.M., 2016. Growing spherulitic calcite grains in saline, hyperalkaline lakes: Experimental evaluation of the effects of Mg-clays and organic acids. *Sediment. Geol.* 335, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.02.008>

Milliken, K. Lou, 1979. The Silicified Evaporite Syndrome--Two Aspects of Silicification History of Former Evaporite Nodules from Southern Kentucky and Northern Tennessee. *SEPM J. Sediment. Res. Vol.* 49. <https://doi.org/10.1306/212f7707-2b24-11d7-8648000102c1865d>

Misra, A.A., Mukherjee, S., 2018. Atlas of Structural Geological Interpretation from Seismic Images, *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.

Mohriak, W.U., 2003. Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira. *Geol. Tectônica e Recur. Minerais do Bras.* 151–165.

Moreira, J., Madeira, C.V., Gil, J.A., Antonio, M., Machado, P., 2007. Bacia de Santos. *Bol. Geociências da Petrobras Geoci. Petrobras* 15, 531–549.

Oreiro, S.G., Cupertino, J.A., Szatmari, P., Filho, A.T., 2008. Influence of pre-salt alignments in post-Aptian magmatism in the Cabo Frio High and its surroundings, Santos

and Campos basins, SE Brazil: An example of non-plume-related magmatism. *J. South Am. Earth Sci.* 25, 116–131. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.08.006>

Peterson, M.N.A., Von Der Borch, C.C., 1965. Chert: Modern inorganic deposition in a carbonate-precipitating locality. *Science* (80- ). 149, 1501–1503. <https://doi.org/10.1126/science.149.3691.1501>

Poros, Z., Jagniecki, E., Luczaj, J., Kenter, J., Gal, B., Correa, T.S., Ferreira, E., Kathleen, A., Elifritz, A., Heumann, M., Johnston, M., Matt, V., 2017. Origin of Silica in Pre-Salt Carbonates , Kwanza Basin , Angola. *AAPG Annu. Conf. Exhib.* 51413, 2–3.

Renaut, R.W., Jones, B., Tiercelin, J.J., 1998. Rapid in situ silicification of microbes at Loburu hot springs, Lake Bogoria, Kenya rift valley. *Sedimentology* 45, 1083–1103. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1998.00194.x>

Renaut, R.W., Jones, B., Tiercelin, J.J., Tarits, C., 2002. Sublacustrine precipitation of hydrothermal silica in Rift Lakes: Evidence from Lake Baringo, Central Kenya Rift Valley. *Sediment. Geol.* 148, 235–257. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00220-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00220-2)

Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., McNeil, R., Dickson, J.A.D.T., 2016. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 100, 1135–1164. <https://doi.org/10.1306/02111615216>

Schattner, U., de Mahiques, M.M., 2020. Post-rift regional volcanism in southern Santos Basin and the uplift of the adjacent South American coastal range. *J. South Am. Earth Sci.* 104, 102855. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102855>

Schubel, K.A., Simonson, B.M., 1990. Petrography and diagenesis of cherts from Lake Magadi, Kenya. *J. Sediment. Petrol.* 60, 761–776. <https://doi.org/10.1306/212F9269-2B24-11D7-8648000102C1865D>

Shahraki, J., Javdan, M.J., Hashemi, S.M.P., Jami, M., Nastooh, M., Kalvandi, S.M., 2015. Facies Analysis, Depositional Environment of the Lower Permian Deposits of Chili Formation in Kalmard Block, Eastern Central Iran (Darin Section). *Open J. Geol.* 05, 539–551. <https://doi.org/10.4236/ojg.2015.58049>

Terra, J.G.S., Spadini, A.R., França, A.B., Leite, C., Zambonato, E.E., Costa, L., Arienti, L.M., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., Goulart, N., Augusto, P., Junior, M., Francisco, R.S., Avila, D., Souza, R.S. De, Tonietto, S.N., Maria, S., 2010. Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas. B. Geoci. Petrobras, Rio Janeiro 18, 9–29.

Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 435, 33–46. <https://doi.org/10.1144/SP435.1>

Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Mattos, A., Sánchez, V., Boix, C., Vieira de Luca, P.H., Carballo, J., Levresse, G., 2018. Carbonates That Are No More: Silicified Pre-Salt Oil Reservoirs in Campos Basin (Brazil). *AAPG ACE 2018 Abstr.* 2016–2018.

Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Mattos, A., Sanders, C., Vieira De Luca, P.H., Carrasco, A., Gerona, M., Herra, A., Carballo, J., 2019. Where have most of the carbonates gone? Silicified Aptian pre-salt microbial (?) carbonates in South Atlantic basins (Brazil and Angola). *Bathurst Meet. Mallorca 2019 16th Int. Meet. Carbonate Sedimentol.* 14–16.

Vieira De Luca, P.H., Matias, H., Carballo, J., Sineva, D., Pimentel, G.A., Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Alonso, J.L.A., Jiménez, R.P., Pontet, M., Martinez, P.B., Vega, V., 2017. Breaking barriers and paradigms in presalt exploration: The pão de açúcar discovery (Offshore Brazil). *AAPG Mem.* 113, 177–193. <https://doi.org/10.1306/13572007M1133686>

Wells, N.A., 1983. Carbonate deposition, physical limnology and environmentally controlled chert formation in Paleocene-Eocene Lake Flagstaff, central Utah. *Sediment. Geol.* 35, 263–296. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(83\)90062-3](https://doi.org/10.1016/0037-0738(83)90062-3)

White, D.E., 1957. Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Am.* 68, 1637–1658. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1957\)68\[1637:TWOVO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1957)68[1637:TWOVO]2.0.CO;2)

Wright, P., Tosca, N.J., 2016. A Geochemical Model for the Formation of the Pre-Salt Reservoirs, Santos Basin, Brazil: Implications for Understanding Reservoir Distribution. *AAPG Annu. Conv. Exhibition 51304*, 32.

---

Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 418, 209–219. <https://doi.org/10.1144/SP418.3>

## **12. Considerações finais**

A análise das corridas litogeoquímicas de silício dos poços demonstraram que o lago teve aporte de silício de maneira constante durante todo o período em que esteve estabelecido. Isto se manifestava ora pela precipitação de sílica, ora pela precipitação de silicatos, tais como as argilas magnesianas. O controle da precipitação ora de um mineral, ora de outro deve-se fortemente a variáveis ambientais, químicas, temperatura, pH e a fisiografia do lago.

Embora a Formação Barra Velha apresente duas zonas principais de silicificação, ocorre um domínio da precipitação precoce na Zona Silicificada A e da precipitação tardia na Zona Silicificada B. Isto não é um impeditivo para que se encontre, de forma pontual, exemplos de silicificação precoce na zona B, desencadeada por questões climáticas, e silicificação tardia na zona A, essa desencadeada por processos hidrotermais, principalmente em regiões próximas a falhas.

Uma análise preliminar do impacto da silicificação na permo-porosidade do reservatório se mostrou pouco conclusiva quando se leva em conta apenas o impacto da sílica no reservatório. Isto ocorre porque o processo de silicificação nestes carbonatos não ocorreu de forma isolada, mas sim associado a outros processos, tais como dissolução, dolomitização e fraturamento. Para uma análise mais conclusiva sobre os impactos nas características petrofísicas destas rochas é necessário que se leve em conta todos os processos envolvidos de maneira conjunta.

### 13. Referências

- Arenas, C., Alonso Zarza, A.M., Pardo, G., 1999. Dedolomitization and other early diagenetic processes in Miocene lacustrine deposits, Ebro Basin (Spain). *Sediment. Geol.* 125, 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(98\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00146-8)
- Banks, N.G., 1970. Nature and Origin of Early and Late Cherts in the Leadville Limestone, Colorado. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81, 3033–3048.
- Biari, Y., Klingelhofer, F., Franke, D., Funck, T., Loncke, L., Sibuet, J.C., Basile, C., Austin, J.A., Rigoti, C.A., Sahabi, M., Benabdellouahed, M., Roest, W.R., 2021. Structure and evolution of the Atlantic passive margins: A review of existing rifting models from wide-angle seismic data and kinematic reconstruction. *Mar. Pet. Geol.* 126, 104898. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.104898>
- Braunstein, D., Lowe, D.R., 2001. Relationship between spring and geyser activity and the deposition and morphology of high temperature (> 73°C) siliceous sinter, Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. *J. Sediment. Res.* 71, 747–763. <https://doi.org/10.1306/2DC40965-0E47-11D7-8643000102C1865D>
- Bustillo, M.Á., 2010. Silicification of continental carbonates, in: *Carbonates in Continental Settings: Processes, Facies and Applications*. pp. 153–174.
- Bustillo, M.A., Alonso-Zarza, A.M., 2007. Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain. *Sediment. Geol.* 198, 255–271. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2006.12.006>
- Bustillo, M.A., Arribas, M.E., Bustillo, M., 2002. Dolomitization and silicification in low-energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain). *Sediment. Geol.* 151, 107–126. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00234-2)

- Bustillo, M.Á., Pérez-Jiménez, J.L., Alonso-Zarza, A.M.B., Furio, M., 2012. Moganite in the chalcedony varieties of continental cherts (Miocene, Madrid Basin, Spain). *Spectrosc. Lett.* 45, 109–113. <https://doi.org/10.1080/00387010.2011.610410>
- Campbell, K.A., Guido, D.M., Gautret, P., Foucher, F., Ramboz, C., Westall, F., 2015. Geyserite in Hot-Spring Siliceous Sinter : Window on Earth ' s Hottest Terrestrial ( Paleo ) environment and its Extreme Life Earth-Science Reviews Geyserite in hot-spring siliceous sinter : Window on Earth ' s hottest terrestrial ( paleo ) environment an. *Earth Sci. Rev.* 148, 44–64. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.009>
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueiredo, A.M.F., Bender, A., 1992. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics* 213, 97–138. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90253-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(92)90253-3)
- Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 54, 207–250.
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 90, 1641–1690. <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- Denys, L., Kiden, P., Verbruggen, C., 1998. Opaline concretions in Weichselian Late-glacial lake marl from Flanders, northern Belgium. *J. Paleolimnol.* 20, 91–98. <https://doi.org/10.1023/A:1007900315210>
- Drever, I., 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, New Jersey.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate Rocks according to depositional texture., in: Ham, W.E. (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, pp. 108–121.
- Embry, A.F., Klovan, E.J., 1971. The Upper Devonian stratigraphy of northeastern Banlts Island has. *Bull. Can. Pet. Geol.* 19, 730–781.
- Eugster, H.P., 1980. Lake magadi, kenya, and its precursors. *Dev. Sedimentol.*
-

- 28, 195–232. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70239-5](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70239-5)
- Folk, R.L., Pittman, S.J., 1971. Length-slow Chalcedony: A New Testament for Vanished Evaporites. *SEPM J. Sediment. Res.* Vol. 41, 1045–1058. <https://doi.org/10.1306/74d723f1-2b21-11d7-8648000102c1865d>
- Giménez-Montsant, J., Calvet, F., Tucker, M.E., 1999. Silica diagenesis in Eocene shallow-water platform carbonates, southern Pyrenees. *Sedimentology* 46, 969–984. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1999.00231.x>
- Guidry, S.A., Chafetz, H.S., 2003. Siliceous shrubs in hot springs from Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. *Can. J. Earth Sci.* 40, 1571–1583. <https://doi.org/10.1139/e03-069>
- Guidry, S.A., Chafetz, H.S., 2002. Factors governing subaqueous siliceous sinter precipitation in hot springs: Examples from Yellowstone National Park, USA. *Sedimentology* 49, 1253–1267. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.2002.00494.x>
- Herlinger Jr, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. *J. Sediment. Res.* 87, 1285–1313. <https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>
- Hesse, R., 1989. Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Diagenesis* 26, 253–276.
- Hesse, R., 1988. Diagenesis #13. Origin of chert: diagenesis of biogenic siliceous sediments. *Geosci. Canada* 15, 171–192.
- Jiménez, J.L.P., 2011. Sedimentología, Silicificaciones y otros Procesos Diagenéticos en las Unidades Intermedia y Superior del Mioceno de la Cuenca de Madrid (zonas NE, NW y W). Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas.
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1971. The nature of opal I. nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust. An Int. Geosci. J. Geol. Soc. Aust.*
-

18:1, 57–68.

Keene, J.B., 1983. Chalcedonic quartz and occurrence of quartzine (length-slow chalcedony) in pelagic sediments. *Sedimentology* 30, 449–454. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1983.tb00683.x>

Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.

Lima, B.E.M., 2020. Impacto da alteração hidrotermal na qualidade dos reservatórios carbonáticos do pré-sal no norte da bacia de campos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geociências.

Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sediment. Geol.* 383, 55–81. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>

Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Mar. Pet. Geol.* 113, 104143. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>

Maliva, R.G., Siever, R., 1989. Nodular Chert Formation in Carbonate Rocks. *J. Geol.* 97, 421–433. <https://doi.org/10.1086/629320>

Mercedes-Martín, R., Ayora, C., Tritlla, J., Sánchez-Román, M., 2019. The hydrochemical evolution of alkaline volcanic lakes: a model to understand the South Atlantic Pre-salt mineral assemblages. *Earth-Science Rev.* 198, 102938. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102938>

Milliken, K. Lou, 1979. The Silicified Evaporite Syndrome--Two Aspects of Silicification History of Former Evaporite Nodules from Southern Kentucky and Northern Tennessee. *SEPM J. Sediment. Res.* Vol. 49.

<https://doi.org/10.1306/212f7707-2b24-11d7-8648000102c1865d>

- Misra, A.A., Mukherjee, S., 2018. Atlas of Structural Geological Interpretation from Seismic Images, *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952.
- Namy, J.N., 1974. Early Diagenetic Chert in the Marble Falls Group (Pennsylvanian) of Central Texas. *SEPM J. Sediment. Res. Vol. 44*, 1262–1268. <https://doi.org/10.1306/212F6C8F-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Packard, J.J., Al-Aasm, I., Samson, I., Berger, Z., Davies, J., 2001. A Devonian hydrothermal chert reservoir: British Columbia, Canada. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 185, 51–84.
- Peterson, M.N.A., Von Der Borch, C.C., 1965. Chert: Modern inorganic deposition in a carbonate-precipitating locality. *Science* (80-. ). 149, 1501–1503. <https://doi.org/10.1126/science.149.3691.1501>
- Poros, Z., Jagniecki, E., Luczaj, J., Kenter, J., Gal, B., Correa, T.S., Ferreira, E., Kathleen, A., Elifritz, A., Heumann, M., Johnston, M., Matt, V., 2017. Origin of Silica in Pre-Salt Carbonates , Kwanza Basin , Angola. *AAPG Annu. Conf. Exhib.* 51413, 2–3.
- Renaut, R.W., Jones, B., Tiercelin, J.J., 1998. Rapid in situ silicification of microbes at Loburu hot springs, Lake Bogoria, Kenya rift valley. *Sedimentology* 45, 1083–1103. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1998.00194.x>
- Renaut, R.W., Jones, B., Tiercelin, J.J., Tarits, C., 2002. Sublacustrine precipitation of hydrothermal silica in Rift Lakes: Evidence from Lake Baringo, Central Kenya Rift Valley. *Sediment. Geol.* 148, 235–257. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00220-2](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00220-2)
- Rodgers, K.A., Browne, P.R.L., Buddle, T.F., Cook, K.L., Greatrex, R.A., Hampton, W.A., Herdianita, N.R., Holland, G.R., Lynne, B.Y., Martin, R., Newton, Z., Pastars, D., Sannazarro, K.L., Teece, C.I.A., 2004. Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth-*

- Science Rev. 66, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2003.10.001>
- Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., McNeil, R., Dickson, J.A.D.T., 2016. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 100, 1135–1164. <https://doi.org/10.1306/02111615216>
- Scholle, P.A., Ulmer-Scholle, D.S., 2005. A color guide to the petrography of carbonate rocks: Grains, textures, porosity, diagenesis. *AAPG Mem.* 77, 486.
- Schubel, K.A., Simonson, B.M., 1990. Petrography and diagenesis of cherts from Lake Magadi, Kenya. *J. Sediment. Petrol.* 60, 761–776. <https://doi.org/10.1306/212F9269-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Southgate, P.N., LAMBERT, I.B., DONNELLY, T.H., HENRY, R., ETMINAN, H., WESTE, G., 1989. Depositional environments and diagenesis in Lake Parakeelya: a Cambrian alkaline playa from the Officer Basin, South Australia. *Sedimentology* 36, 1091–1112. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1989.tb01544.x>
- Suguoio, K., 2003. *Geologia Sedimentar*, 1º. ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo.
- Teboul, P.A., Durllet, C., Girard, J.P., Dubois, L., San Miguel, G., Virgone, A., Gaucher, E.C., Camoin, G., 2019. Diversity and origin of quartz cements in continental carbonates: Example from the Lower Cretaceous rift deposits of the South Atlantic margin. *Appl. Geochemistry* 100, 22–41. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.019>
- Terra, J.G.S., Spadini, A.R., França, A.B., Leite, C., Zambonato, E.E., Costa, L., Arienti, L.M., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., Goulart, N., Augusto, P., Junior, M., Francisco, R.S., Avila, D., Souza, R.S. De, Tonietto, S.N., Maria, S., 2010. Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas. *B. Geoci. Petrobras*, Rio Janeiro 18, 9–29.
- Thiry, M., Ribet, I., 1999. Groundwater silicification in Paris Basin limestones: Fabrics, mechanisms, and modeling. *J. Sediment. Res.* 69, 171–183.
-

<https://doi.org/10.2110/jsr.69.171>

- Tosca, N.J., Wright, V.P., 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 435, 33–46. <https://doi.org/10.1144/SP435.1>
- Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Mattos, A., Sánchez, V., Boix, C., Vieira de Luca, P.H., Carballo, J., Levresse, G., 2018. Carbonates That Are No More: Silicified Pre-Salt Oil Reservoirs in Campos Basin (Brazil). *AAPG ACE 2018 Abstr.* 2016–2018.
- Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Mattos, A., Sanders, C., Vieira De Luca, P.H., Carrasco, A., Gerona, M., Herra, A., Carballo, J., 2019. Where have most of the carbonates gone? Silicified Aptian pre-salt microbial (?) carbonates in South Atlantic basins (Brazil and Angola). *Bathurst Meet. Mallorca 2019 16th Int. Meet. Carbonate Sedimentol.* 14–16.
- Vieira De Luca, P.H., Matias, H., Carballo, J., Sineva, D., Pimentel, G.A., Tritlla, J., Esteban, M., Loma, R., Alonso, J.L.A., Jiménez, R.P., Pontet, M., Martinez, P.B., Vega, V., 2017. Breaking barriers and paradigms in presalt exploration: The pão de açúcar discovery (Offshore Brazil). *AAPG Mem.* 113, 177–193. <https://doi.org/10.1306/13572007M1133686>
- Wells, N.A., 1983. Carbonate deposition, physical limnology and environmentally controlled chert formation in Paleocene-Eocene Lake Flagstaff, central Utah. *Sediment. Geol.* 35, 263–296. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(83\)90062-3](https://doi.org/10.1016/0037-0738(83)90062-3)
- Williams, L.A., Crerar, D.A., 1985. Silica diagenesis: II. General mechanisms. *J. Sediment. Petrol.* 55, 312–321. <https://doi.org/10.1306/212f86b1-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Williams, L.A., Parks, G.A., Crerar, D.A., 1985. Silica diagenesis: I. Solubility controls. *J. Sediment. Petrol.* 55, 301–311. <https://doi.org/10.1306/212f86ac-2b24-11d7-8648000102c1865d>
-

- Wright, P., Cherns, L., Hodges, P., 2003. Missing molluscs: Field testing taphonomic loss in the Mesozoic through early large-scale aragonite dissolution. *Geology* 31, 211–214. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2003\)031<0211:MMFTTL>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2003)031<0211:MMFTTL>2.0.CO;2)
- Wright, P., Tosca, N.J., 2016. A Geochemical Model for the Formation of the Pre-Salt Reservoirs , Santos Basin, Brazil: Implications for Understanding Reservoir Distribution. AAPG Annu. Conv. Exhibition 51304, 32.
- Wright, V.P., Barnett, A.J., 2015. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 418, 209–219. <https://doi.org/10.1144/SP418.3>
- You, D., Han, J., Hu, W., Qian, Y., Chen, Q., Xi, B., Ma, H., 2018. Characteristics and formation mechanisms of silicified carbonate reservoirs in well SN4 of the Tarim Basin. *Energy Explor. Exploit.* 36, 820–849. <https://doi.org/10.1177/0144598718757515>