



Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco: Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero
Black Shales from Estiva Formation (Late Cenomanian-Turonian) of Pernambuco Basin: Depositional Conditions and Petroleum Potential Implications

Willian A.L. Moura^{1,3}; Iraclézia Araújo^{1,3}; Thales Lúcio^{1,3}; Ana Cláudia Paiva^{2,3}; Gilberto Arruda Nascimento^{2,3}; Mário Ferreira de Lima Filho^{1,3,4} & João Adauto de Souza Neto^{1,3,4}

¹Universidade Federal de Pernambuco, Instituto de Petróleo e Energia, Laboratório de Geologia Sedimentar e Ambiental, Avenida da Arquitetura S/N, 50740-550, Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil

²Comissão Nacional de Energia Nuclear, Centro Regional de Ciências Nucleares, Avenida Professor Luis Freire S/N, 50730-120, Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil

³Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Avenida da Arquitetura S/N, 50740-550, Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil

⁴Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Geologia, Avenida da Arquitetura S/N, 50740-550, Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil

E-mails: alexandrewillian1995@gmail.com; iraclezia@hotmail.com; thaales.lucio@gmail.com; acpaiva@cnen.gov.br; gin.arruda@gmail.com; mffj@ufpe.br; adauto@ufpe.br

Recebido em: 16/08/2019 Aprovado em: 03/06/2020

DOI: http://doi.org/10.11137/2020_3_35_46

Resumo

A Bacia Pernambuco compreende uma das bacias sedimentares marginais do Atlântico Sul, estando sua evolução associada aos eventos de separação do continente Gondwana. Este estudo foi realizado nos folhelhos negros da Formação Estiva (fase drifte) de idade Cenomaniano superior-Turoniano (99,6-93,9 Ma). Esta unidade compreende o estabelecimento da plataforma carbonática marinha na Bacia Pernambuco. A partir de análises geoquímicas, averiguaram-se condições mineralógicas, composição da rocha-fonte e paleoredox. Os elementos químicos Si, Ti, Al e Zr estão associados a fases minerais detríticas. A relação K_2O/Al_2O_3 sugere condições químicas para a formação de illita como principal argilomineral. Por outro lado, elementos químicos Ca, Mg, Mn, Fe estão associados a fases minerais carbonáticas. As relações TiO_2/Al_2O_3 e TiO_2/Zr sugerem que a rocha-fonte possui composições intermediárias à ácidas. As condições redox, através do fator Mn (Mn^{*}) e a razão e Mn/Al, indicaram que os folhelhos investigados foram depositados sob condições anóxicas, em ambiente marinho proximal. Por outro lado, as relações entre Fe_1 , ST e COT e a razão Fe/Al indicaram condições óxicas à sub-óxicas em um ambiente deposicional marinho amplo. Dessa forma, os folhelhos investigados estão relacionados a um ambiente marinho raso, predominantemente em condições sub-óxicas e baixa produtividade orgânica com baixa expectativa de geração de hidrocarbonetos (COT até 1,8%), para este intervalo estratigráfico, principalmente na região do Graben do Cupe.

Palavras-Chave: *Geoquímica Elementar; Paleoambiente; Graben do Cupe*

Abstract

The Pernambuco Basin comprises one of the marginal sedimentary basins of the South Atlantic, and its evolution is associated with the events of separation from the Gondwana continent. This study was carried out in the black shales of the Estiva Formation (drift phase) of Late Cenomanian-Turonian age (99.6-93.9 Ma). This unit comprises the establishment of the marine carbonate platform in the Pernambuco Basin. From the geochemical analysis, mineralogical conditions, source rock composition and paleoredox were investigated. The chemical elements Si, Ti, Al and Zr are associated with detrital mineral phases. The K_2O/Al_2O_3 ratio suggests chemical conditions for the formation of illite as the main clay mineral. On the other hand, chemical elements as Ca, Mg, Mn, and Fe are associated with carbonate mineral phases. The TiO_2/Al_2O_3 and TiO_2/Zr ratios suggest that the source rock has intermediate acidic compositions. The redox conditions through the Mn (Mn^{*}) factor and the ratio Mn/Al indicated that the investigated shales were deposited under anoxic conditions, in a proximal marine environment. On the other hand, the relationships between TOC, TS and Fe_1 and the Fe/Al ratio indicated oxic to suboxic conditions in a shallow marine depositional environment. The investigated shales are related to a shallow marine environment, predominantly in suboxic conditions and low organic productivity with a low expectation of hydrocarbon generation (TOC up to 1.8%), for this stratigraphic interval mainly in the Cupe Graben region.

Keywords: *Elementary Geochemistry; Paleoenvironment; Cupe Graben*

1 Introdução

Folhelhos compreendem rochas de granulação fina (<0,0625 mm) e apresentam fissilidade como sua principal característica (Peters *et al.*, 2005). Estas rochas são consideradas como as mais importantes geradoras de hidrocarbonetos, quando possuem teores de matéria orgânica (M.O.) maiores que 1% (Peters *et al.*, 2005). Além disto, possuem em sua composição um enriquecimento de enxofre (S), ferro (Fe) e uma variedade de elementos traço (*e.g.* V, Ni, Mo, Zn, U, dentre outros; Scott *et al.*, 2017). A composição química de folhelhos tem sido utilizada como parâmetro geoquímico no entendimento da evolução da crosta durante o tempo geológico (*e.g.* Taylor & McLennan, 1985; Rudnick & Gao, 2005). Além disso fornece informações para reconstruções paleoambientais, paleodeposicionais e de proveniência sedimentar (Moradi *et al.*, 2016). A composição de folhelhos negros pode ser influenciada devido à composição da rocha fonte, condições *redox* (oxigenação-redução), aspectos intempéricos, além das modificações diagenéticas (*e.g.* fluidos diagenéticos; dissolução e substituição química). Este último fator pode modificar concentração principalmente de elementos químicos de relativa mobilidade geoquímica (*e.g.* K, Ca, Mg, Na, Sr) (Arthur & Sageman, 1994; Tribouillard *et al.*, 2006; Sageman *et al.*, 2014; Madhavaraju *et al.*, 2016).

Elementos de baixa mobilidade geoquímica, como Ti, Zr, Al, registram a assinatura da rocha fonte, podendo ser aplicado para estudos de proveniência sedimentar (Armstrong-Altrin *et al.*, 2013). Por outro lado, o enriquecimento e o empobrecimento de elementos (*e.g.* Fe, S, V, Ni, U, Zn) em folhelhos negros ocorrem em função das condições *redox* existentes durante a deposição (Sageman *et al.*, 2014; Moradi *et al.*, 2016; Scott *et al.*, 2017). De modo geral, em condições de baixa oxigenação ($O_2 < 0,2 \text{ ml } O_2/L \text{ H}_2O$) ocorre enriquecimento de elementos químicos como V, Ni, Zn, Mn (sendo estes acumulados em fases sulfídicas) (Piper & Calvert, 2009) ou formando complexos organometálicos (Scott *et al.*, 2017).

Este trabalho objetiva classificar, através de geoquímica elementar, os níveis de folhelhos negros da Formação Estiva e indicar a composição mineralógica, as condições paleodeposicionais (*e.g.* *redox* e ambiente deposicional), além da proveniência dos sedimentos durante a fase drifte da Bacia Pernambuco.

2 Aspectos Geológicos

A Bacia Pernambuco (Figura 1), definida por Lima Filho (1998), é limitada ao norte pela Zona de Cisalhamento Pernambuco, e ao sul pelo alto estrutural de Maragogi-Barreiros. Está situada entre as bacias de Sergipe-Alagoas ao sul e a Bacia Paraíba ao norte. Sua evolução está associada

aos eventos finais de ruptura do continente Gondwana durante o Aptiano-Albiano (125-100,5 Ma; Matos, 1999). Está compartimentada por três grábens, a saber: gráben de Piedade, Cupe e Sirinhaém, limitados por grandes falhas regionais (Figura 1A). O Gráben do Cupe é limitado pela Alto Estrutural do Cabo e pela Falha de Sirinhaém e compreende um dos principais depocentros desta bacia sedimentar (Figura 1B), possuindo litologias depositadas desde o Aptiano ao recente, conforme descrito abaixo.

Lima Filho (1998), Maia (2012) e Correia Filho (2017), ao discutirem a estratigrafia da Bacia Pernambuco (Figura 2), descrevem que sua fase rifte é marcada pelos sistemas de leques aluviais da Formação Cabo (ortoconglomerados polimíticos) que migram para sistemas lacustres (argilitos, carbonatos e evaporitos); e pelos sistemas fluviais entrelaçados da Formação Suape (arenitos médios a finos e argilitos). Contemporaneamente à deposição da Formação Suape, ocorre o magmatismo associado à Suite Magmática Ipojuca (SMI; 102-76 Ma; Nascimento, 2003; Nascimento, 2018) que afeta as rochas da fase rifte desta bacia sedimentar.

A Formação Estiva foi definida por Lima Filho (1998) e compreende calcários calcíticos e dolomíticos, arenitos calcíferos, margas e folhelhos associados (Figura 3). A deposição desses sedimentos está associada a um sistema de planície de maré, onde os arenitos calcíferos estão relacionados à fácies de supramaré, os argilitos e folhelhos a fácies de inframaré e os carbonatos em geral às condições marinhas francas (Tomé *et al.*, 2006). Posterior à Formação Estiva, ocorrem a deposição de sedimentos vulcanogênicos da Formação Algodoads. Através de linhas sísmicas *offshore* Correia Filho (2017) reconheceu a deposição de sedimentos em sistemas turbidíticos relacionados à Formação Calumbi, entretanto esta unidade está restrita a região *offshore* da Bacia Pernambuco. Por último, ocorre a deposição de arenitos e argilitos depositados em ambientes flúvio-marinhos relacionados à Formação Barreiras.

3 Material e Métodos

Os níveis de folhelhos investigados foram amostrados no testemunho da sondagem 1 LABIO PE 1, obtido pelo projeto LABIO-PE no ano de 2014 (Figuras 1 e 3). Foram coletadas nove amostras representativas abrangendo todos os níveis de folhelhos existentes no testemunho relacionado à Formação Estiva. As amostras foram pulverizadas em moinho de ágata, seguida da pesagem de aproximadamente 1g de amostra para encapsulamento e análise de rocha total por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), onde foram determinados a maior parte dos elementos maiores (*e.g.* SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO e K_2O) e alguns elementos traço (*e.g.* Zr, Sr). As análises geoquímicas foram realizadas no Laboratório de

Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco:
Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero

Willian A.L. Moura; Iraclézia Araújo; Thales Lúcio; Ana Cláudia Paiva; Gilberto Arruda Nascimento;
Mário Ferreira de Lima Filho & João Adauto de Souza Neto

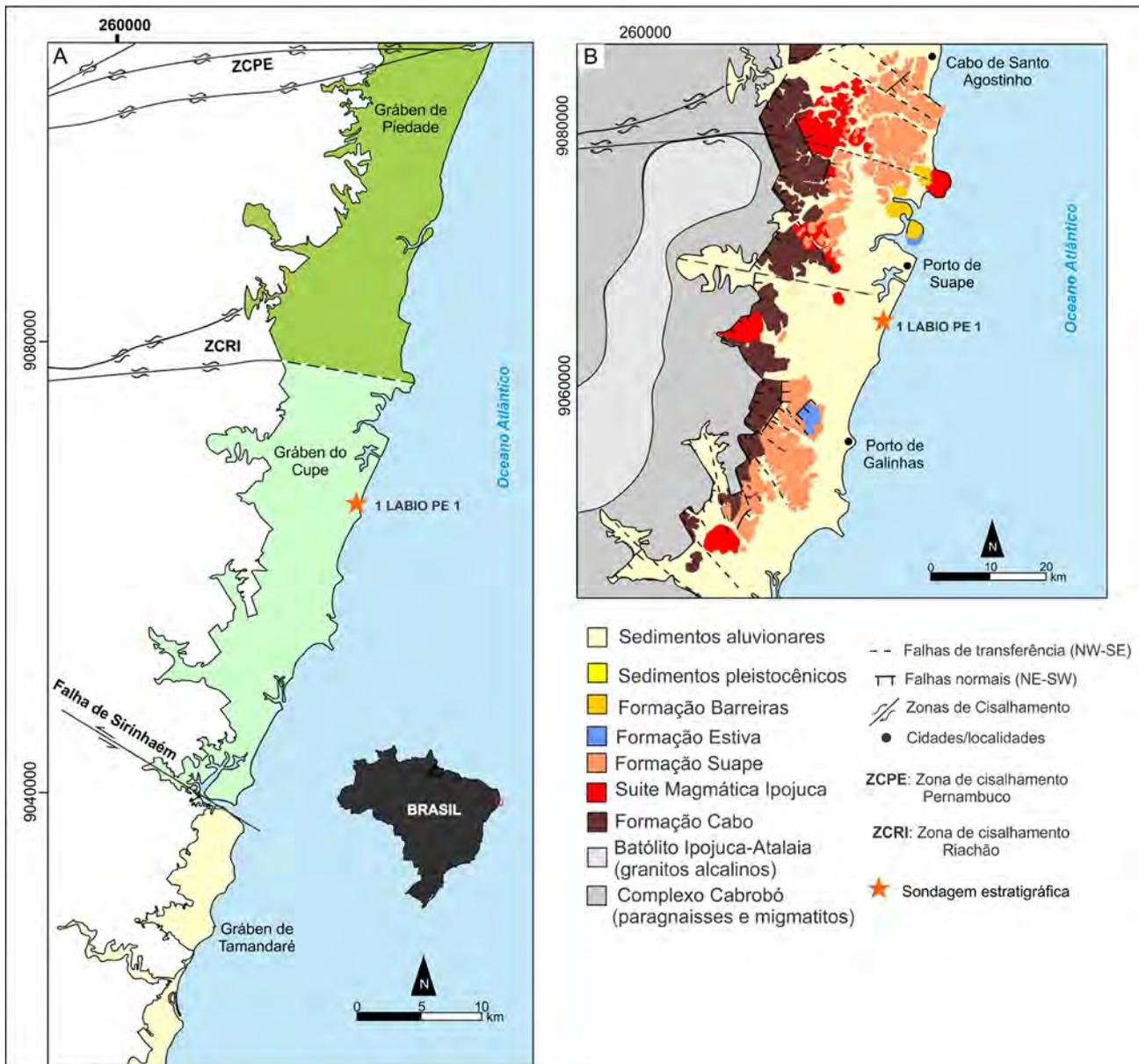


Figura 1 A. Compartimentação tectônica da Bacia Pernambuco; B. Mapa geológico da área estudada na Bacia Pernambuco com localização da sondagem estratigráfica 1 LABIO PE 1 investigada neste trabalho (adaptado de Correia Filho, 2017).

Análises Ambientais do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-CNEN).

Para as normalizações, foram utilizados os valores da crosta continental superior (CCS), *Post Archean Australian Shale* de Taylor & McLennan, (1985) e *Average Shale* de Wedepohl (1991). Para os cálculos geoquímicos, os valores foram transformados de óxidos para sua forma elementar. Os elementos Mn e Fe foram utilizados como indicadores geoquímicos de condições de oxigenação-redução, seguindo o que foi proposto por Lyons & Savermann (2006) e Hetzel

et al. (2011). Os valores de $Mn_{folhelho}$ e $Fe_{folhelho}$ utilizados foram os propostos por Wedepohl (1991). Para o cálculo de alguns parâmetros utilizados seguiram as seguintes fórmulas:

$$Mn^* = \text{Log} \left(\frac{Mn_{amostra}}{Mn_{folhelho}} / \frac{Fe_{amostra}}{Fe_{folhelho}} \right) \quad (\text{Bellanca et al., 1996}).$$

$$Fe_{total} / Al_{total} \quad (\text{Lyons \& Savermann, 2006}).$$

$$Mn/Al \quad (\text{Hetzel et al., 2011}).$$

Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco:
 Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero
 Willian A.L. Moura; Iraclézia Araújo; Thales Lúcio; Ana Cláudia Paiva; Gilberto Arruda Nascimento;
 Mário Ferreira de Lima Filho & João Adauto de Souza Neto

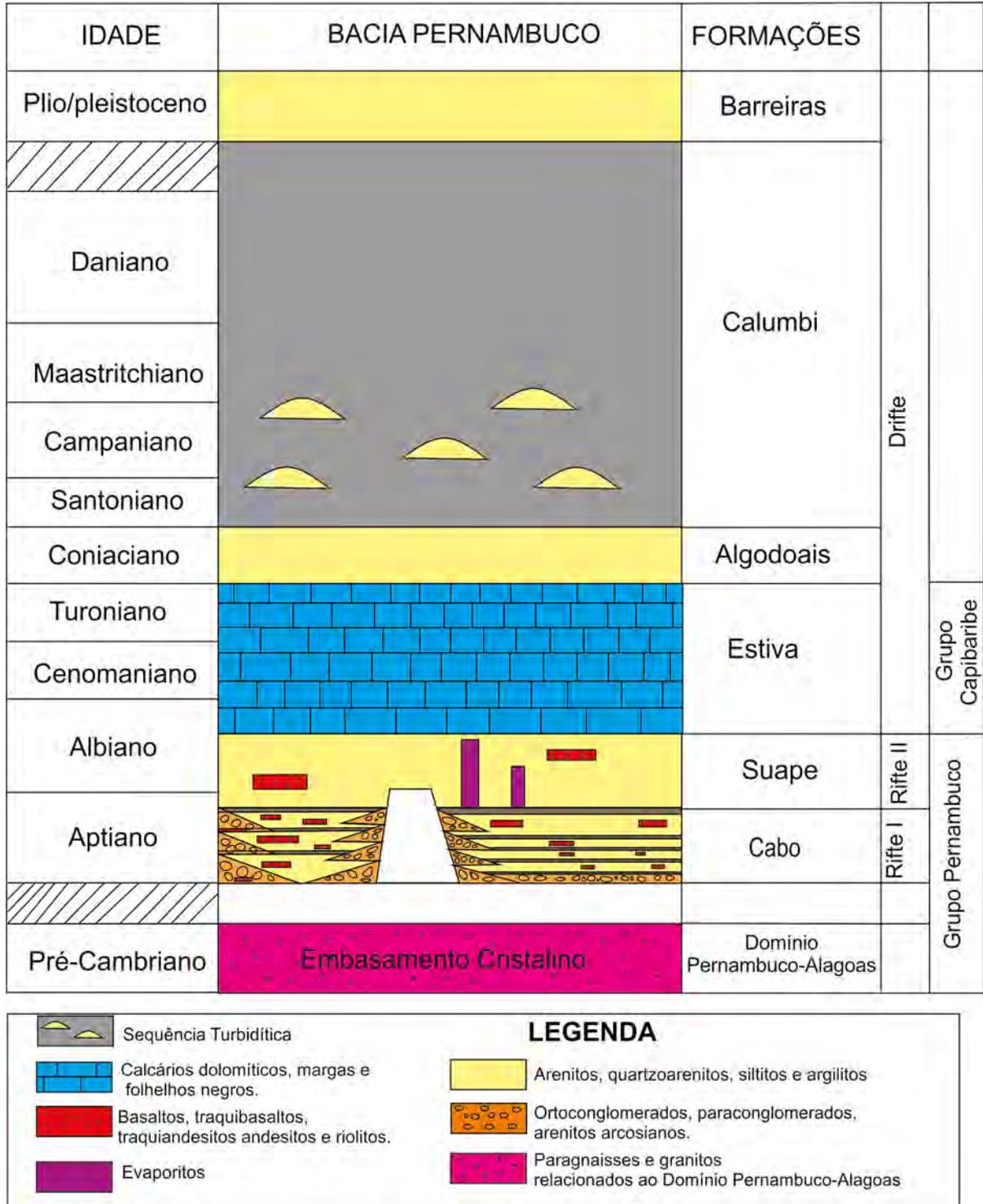


Figura 2 Diagrama Estratigráfico da Bacia Pernambuco (Modificado de Lima Filho, 1998 e Maia, 2012).

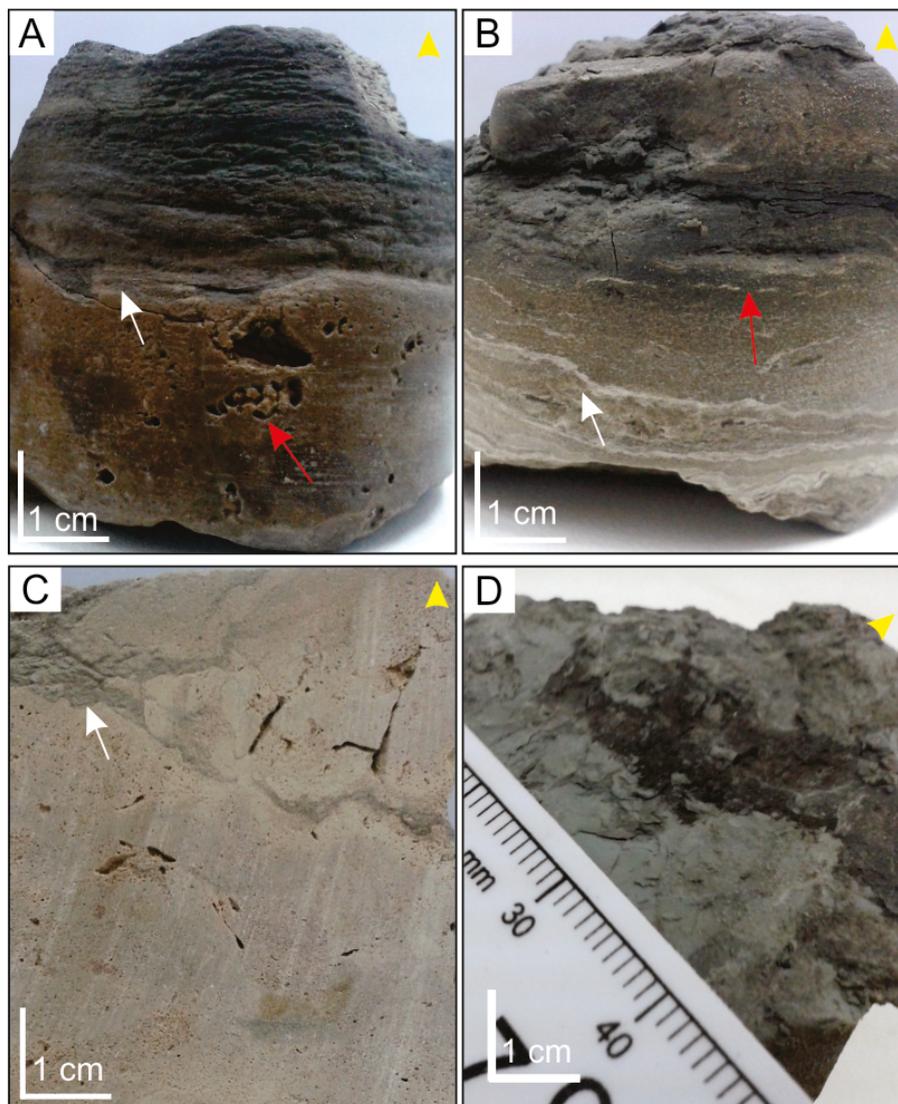


Figura 3 Amostras representativas do intervalo estudado no testemunho da sondagem estratigráfica 1 LABIO PE 1. A. Contato entre carbonato dolomitizado de coloração creme escuro, estrutura maciça com cavidades de dissolução e molde de gastrópode (seta vermelha) em contato (seta branca) com folhelho cinza escuro com estrutura laminar; B. Intercalação entre carbonato e folhelho (seta branca) em contato (seta branca) com folhelho cinza escuro à preto no topo; C. Carbonato dolomitizado creme claro com argilito esverdeado preenchendo fratura (seta branca); D. Folhelho negro.

A determinação do teor de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre (S) foi obtida no Laboratório de Geoquímica do Petróleo da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGP-UERJ). Cerca de 0,5g foi digerida com HCl a 50% para remoção dos carbonatos. O resíduo insolúvel foi analisado por analisador elementar a uma temperatura de 1.350°C.

4 Resultados

Nas amostras de folhelhos negros, os valores de SiO₂ variaram entre 40,8-57,8%, os teores de Al₂O₃

de 17,6% à 21,9% e os valores de Fe₂O₃, CaO, K₂O e MgO variaram entre 4,4-9,3%; 1,0-14,2%; 7,0-10,4% e 3,7-8,1%, respectivamente. Os valores de Mn, Zr e Sr variaram entre 302- 860ppm, 133-415 ppm e 118-271 ppm, respectivamente. A razão K₂O/Al₂O₃ 0,3-0,5 enquanto que as razões Al₂O₃/TiO₂ e TiO₂/Zr 22,3-14,8 e 87,9 e 23,7, respectivamente. Os teores de carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST) foram de 0,22-1,85 % e 0,02-1,29%, respectivamente (Tabela 1). Os valores de COT aqui reportados classificam os folhelhos, em termos de abundância de matéria orgânica como pobres (TOC<1%) e regulares (TOC:1-2%) (Peters *et al.*, 2005).

Amostra	COT	S	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	CaO	MgO	K ₂ O	Mn	Zr	Sr	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /TiO ₂	TiO ₂ /Zr	Mn/Al	Mn*	Fet/Al	Mn/Sr
CP1	0,36	0,56	52,0	1,3	21,3	9,3	1,0	3,7	8,6	604	178	118	0,40	16,77	71,38	5,36	-0,14	0,58	5,1
CP2	0,37	0,35	52,7	1,3	21,6	8,5	1,3	3,7	8,5	581	237	127	0,39	16,97	53,83	5,07	-0,12	0,52	4,6
CP3	1,85	1,19	43,5	1,1	19,3	8,2	8,4	5,3	7,7	550	230	169	0,40	16,92	49,73	5,38	-0,13	0,56	3,3
CP4	0,79	0,13	57,8	1,0	21,9	4,4	1,0	3,1	9,2	302	415	178	0,42	22,29	23,70	2,60	-0,12	0,27	1,7
CP5	0,25	0,46	50,7	1,3	22,0	9,1	1,0	4,3	8,5	558	148	127	0,39	16,85	87,95	4,80	-0,17	0,55	4,4
CP6	0,22	0,52	40,9	1,1	17,7	8,4	14,2	8,1	7,1	860	133	271	0,40	15,71	84,38	9,19	0,05	0,63	3,2
CP7	0,23	1,11	49,9	1,3	21,2	9,3	1,8	4,3	8,0	635	237	110	0,38	16,78	53,37	5,65	-0,13	0,58	5,8
CP8	1,22	1,29	50,3	1,1	20,6	8,4	2,5	3,9	7,8	480	193	110	0,38	18,38	58,05	4,42	-0,20	0,54	4,4
CP9	0,14	0,02	53,4	1,4	20,8	7,5	1,2	3,9	10,4	542	356	169	0,50	14,83	39,40	4,93	-0,10	0,48	3,2

Tabela 1 Concentração dos elementos químicos analisados nos folhelhos estudados. A concentração dos elementos Mn, Zr e Sr está em ppm. Os demais elementos (incluindo COT e S) estão expressos em %.

A partir da análise univariada, através do coeficiente de Pearson (Tabela 2), indicou forte correlação entre os elementos SiO₂ e K₂O (r²=0,8) e SiO₂ e Al₂O₃ (r²=0,9), e indicam que estes estão associados predominantemente aos argilominerais (Cox *et al.*, 1995), constituindo a fração detrítica das rochas investigadas. O coeficiente de Pearson entre os elementos CaO e MgO (r²=1) e CaO e Sr (r²=0,8) e MgO e Sr (r²=0,8) sugere que estes elementos estão associados à fração formada por precipitação bioquímica (e.g. carbonatos). A correlação negativa (r²= -0,8) entre MgO e Mn e SiO₂, sugere de forma complementar que estes elementos químicos (MgO e Mn) não estão associados a fontes detríticas mas possuem origem bioquímica. A forte correlação entre Mn e MgO (r²= 0,8) sugere uma incorporação do Mn na estrutura dos carbonatos.

5 Discussão

5.1 Classificação Geoquímica

A partir das razões SiO₂/K₂O vs. Al₂O₃/SiO₂ proposto por Herron (1988) observou-se que as amostras analisadas estão classificadas quimicamente no campo dos argilitos e folhelhos (Figura 4A). Por outro lado, a relação entre CaO-Al₂O₃-SiO₂ proposta por Spalleti *et al.* (2014), também classifica as amostras investigadas como Folhelhos e/ou Argilitos e folhelho margoso (Figura 4B).

Estas classificações aqui utilizadas implicam, em escala de detalhe, que as rochas investigadas possuem além da classificação textural e faciológica, composição química dentro da média referente ao CCS e a média global de folhelhos através do PAAS (Taylor & McLennan, 1985). Nota-se nos folhelhos estudados um empobrecimento em relação a SiO₂ enquanto CaO possui valores dentro da média. Al₂O₃, K₂O, MgO e TiO₂ apresentaram relativo enriquecimento em relação ao CCS. Por outro lado, em comparação com o PAAS foi observado um empobrecimento apenas de SiO₂ enquanto os elementos Al₂O₃, CaO, MgO e K₂O encontram-se enriquecidos, TiO₂ variou dentro da média (Tabela 3).

Os folhelhos aqui investigados possuem pouca variabilidade composicional do ponto de vista geoquímico, o que sugere a influência da mesma rocha fonte para todos os intervalos estratigráficos amostrados.

A razão K₂O/Al₂O₃ (0,3-0,5) para os folhelhos estudados indicou baixa maturidade composicional conforme proposto por Cox *et al.* (1995). Além disso, esta razão indicou predomínio de argilominerais no campo composicional das ilitas (K₂O/Al₂O₃: 0,3) e de detritos como microclina (K₂O/Al₂O₃: 0,4) o que reflete composição variável e intemperismo moderado na área fonte (Cox *et al.*, 1995) devido a condições climáticas áridas, e concentrações elevadas de K₂O com relativa proximidade da área fonte (Armstrong-Altrin *et al.*, 2013).

	COT	S	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Mn	Zr	Sr
COT	1,0											
S	0,6	1,0										
SiO ₂	-0,2	-0,5	1,0									
TiO ₂	-0,5	-0,2	0,1	1,0								
Al ₂ O ₃	-0,2	-0,3	0,9	0,2	1,0							
Fe ₂ O ₃	-0,2	0,5	-0,5	0,6	-0,2	1,0						
CaO	0,2	0,2	-0,9	-0,4	-1,0	0,1	1,0					
MgO	0,0	0,2	-0,9	-0,2	-0,9	0,3	1,0	1,0				
K ₂ O	-0,3	-0,7	0,8	0,4	0,6	-0,4	-0,7	-0,7	1,0			
Mn	-0,4	0,1	-0,8	0,3	-0,7	0,7	0,7	0,8	-0,5	1,0		
Zr	0,1	-0,5	0,7	-0,2	0,4	-0,8	-0,4	-0,5	0,7	-0,7	1,0	
Sr	-0,1	-0,3	-0,5	-0,3	-0,8	-0,3	0,8	0,8	-0,2	0,4	0,0	1,0

Tabela 2 Matriz de correlação (coeficiente de Pearson) para as concentrações dos elementos químicos analisados

Não obstante, as razões geoquímicas Al₂O₃/TiO₂ (22,3-14,8) e TiO₂/Zr (87,9 e 23,7) sugerem que a rocha fonte destes folhelhos possua composição química de intermediárias à ácidas. A utilização destes elementos químicos como indicadores de proveniência sedimentar é devido a estes elementos possuírem mobilidade geoquímica baixa ou nula, e residirem em fases minerais resistentes como zircão e, portanto, carregam a assinatura geoquímica da rocha fonte (Hayashi *et al.*, 1997). Como principal rocha fonte sugere-se os paragneisses e migmatitos do Complexo Cabrobó e granitos alcalinos do Complexo Ipojuca-Atalaia que abrangem o embasamento cristalino da Bacia Pernambuco (Figura 1).

5.2 Condições de Oxidação-Redução

O manganês (Mn) é um elemento químico altamente sensível ao estado de oxidação e redução (Hetzl *et al.*, 2011). As variações das concentrações de Mn refletem mudanças e variações ambientais (Madhavaraju & Lee, 2009). O Mn, quando associado às condições óxicas, possui tendência a precipitar como Mn (IV) na forma de concreções de óxido-hidróxido de ferro (Moradi *et al.*, 2016). Por outro lado, quando associados às condições anóxicas, tende a ser incorporado nas frações carbonáticas (Pratt *et al.*, 1991; Hetzel *et al.*, 2012). Assim, a razão Mn/Al é utilizada para avaliação das condições de oxigenação (Hetzl *et al.*, 2011).

Hetzl *et al.* (2011) sugerem que os valores de Mn/Al maiores que os do *Average shale* (Mn/Al= 9,6; Wedepohl, 1991) estão associados a condições óxicas. Nos folhelhos estudados, esta razão possui valores entre 2,6-9,1, estando abaixo dos valores da crosta continental, sugerindo que estes folhelhos estão associados a condições anóxicas (Figura 5). Além disso, a forte correlação geoquímica entre MnO-MgO (r²=0,8) e MnO-CaO (r²=0,7) sugere que o Mn esteja incorporado em fases minerais carbonáticas. Em relação à assinatura diagenética foi utilizada a razão Mn/Sr para avaliação de possíveis modificações químicas durante a diagênese (Jacobsen & Kaufmann, 1999). De acordo com os autores, valores de Mn/Sr (<10) indicam baixa modificação diagenética e, portanto preservam a assinatura deposicional. Os valores obtidos para os Folhelhos da Formação Estiva variaram entre 1,7-5,8 e indicam a assinatura deposicional.

Por outro lado, o fator Mn (Mn*) é utilizado para avaliação das condições de oxidação-redução (Bellanca *et al.*, 1996). Os valores de Mn* obtidos para as amostras variaram entre -0,2 e 0,05. Os valores negativos são sugestivos de condições redutoras, enquanto valores positivos indicam condições óxicas durante a deposição (Madhavaraju & Lee, 2009). Apenas uma amostra (CP 6; profundidade 55,3m) apresentou valor positivo e sugere condições óxicas durante este intervalo de deposição (Figura 5). Os valores elevados de componentes químicos (Ca, Mg, Mn) e a caracterização deste intervalo como

Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco:
Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero

Willian A.L. Moura; Iraclézia Araújo; Thales Lúcio; Ana Cláudia Paiva; Gilberto Arruda Nascimento;

Mário Ferreira de Lima Filho & João Adauto de Souza Neto

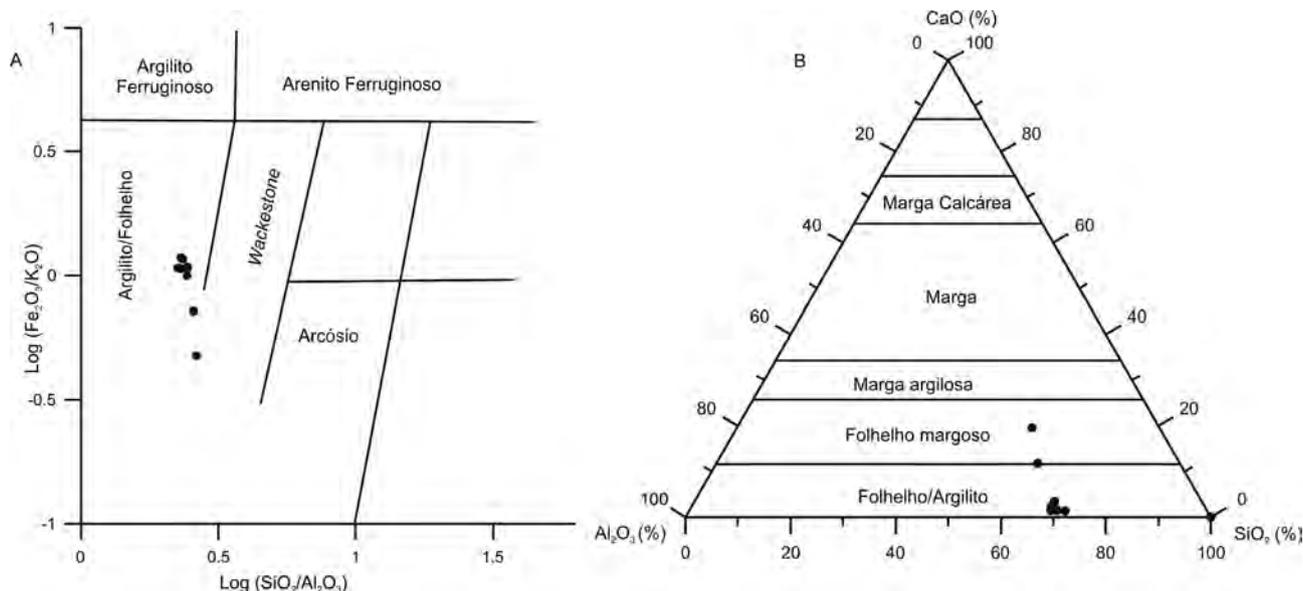


Figura 4 A. Classificação geoquímica de rochas sedimentares, proposta por Herron (1988); B. Diagrama ternário proposto por Spalletti *et al.* (2014) para as amostras de folhelhos investigadas da Formação Estiva.

	Folhelhos estudados	CCS (Taylor & McLennan, 1985)	PAAS (Taylor & McLennan, 1985)
SiO ₂	50,1	66,0	62,8
TiO ₂	1,2	0,6	1,0
Al ₂ O ₃	20,7	16,0	18,9
CaO	3,6	3,5	1,3
MgO	4,5	2,3	2,2
K ₂ O	8,4	3,3	3,7

Tabela 3 Comparação dos valores de folhelhos negros da Formação Estiva com os valores da crosta continental superior (CCS) e *Post Archean Australian Shale* (PAAS) de Taylor & McLennan (1985)

folhelho margoso (Figura 4B) sugerem que este intervalo compreendeu um momento de maior precipitação de componentes bioquímicos sob condições óxicas. Os valores de Mn aqui reportados entre 302-860 ppm (média de 568 ppm) estão relativamente empobrecidos em relação a valores da crosta continental (716 ppm; Taylor & McLennan, 1985) e dos folhelhos médios (850 ppm; Wedepool, 1991), o que sugere condições deposicionais anóxicas. A razão Fe_t/Al proposta por Lyons & Savermann (2006) também é utilizada para avaliação de condições redox. Esse parâmetro variou entre 0,2 e 0,6, com predomínio de amostras no intervalo acima de 0,4, que também sugere condições sub-óxicas à anóxicas (O₂: 0,2-2 ml O₂/L H₂O) durante a maioria do intervalo de tempo deposicional (Figura 5).

5.3 Relações Geoquímicas entre Carbono Orgânico Total, Enxofre Total e Ferro Total

O comportamento geoquímico do ferro (Fe) tem sido utilizado no entendimento dos processos de mineralização

e produtividade da matéria orgânica (M.O.) na superfície oceânica (Lyons & Savermann, 2006; Sageman *et al.*, 2014; Tribouvillard *et al.*, 2015). Em condições normais de oxigenação da água do mar, a precipitação do Fe na forma de pirita é dificultada pela ação da oxidação da matéria orgânica e a intensa bioturbação (Algeo & Maynard, 2004; 2008). Nos folhelhos investigados a relação S vs. Fe indicou que não existiram condições geoquímicas para precipitação de pirita durante a sin-deposicional aos folhelhos estudados que sugere condições óxicas à sub-óxicas existentes (Figura 6A). A relação entre COT-ST-Fe, sugerem condições óxicas através do diagrama de Arthur & Sageman (1994), durante a deposição dos folhelhos investigados (Figura 6B). Os valores de ST e COT indicam condições marinhas normais de oxigenação (O₂ > 2 ml O₂/L H₂O) durante a deposição dos folhelhos investigados (Figura 6C). Estas relações geoquímicas aqui apresentadas sugerem que os folhelhos investigados da Formação Estiva foram depositados em condições sub-óxicas em ambiente marinho amplo.

Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco:
 Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero
 Willian A.L. Moura; Iraceliza Araújo; Thales Lúcio; Ana Cláudia Paiva; Gilberto Arruda Nascimento;
 Mário Ferreira de Lima Filho & João Adauto de Souza Neto

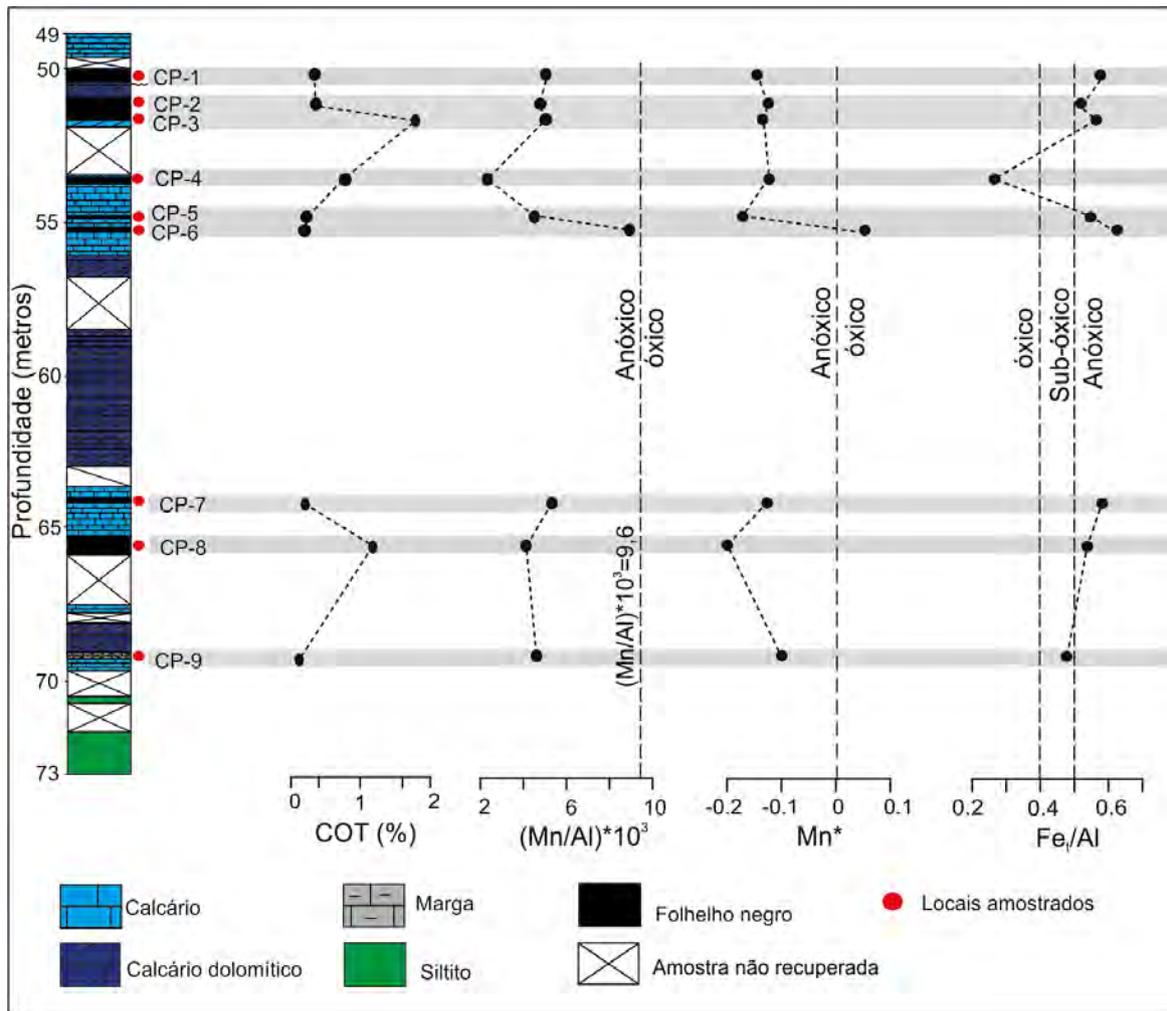


Figura 5 Perfis quimioestratigráficos referentes aos folhelhos negros no intervalo estudado do furo 1 LABIO PE 1.

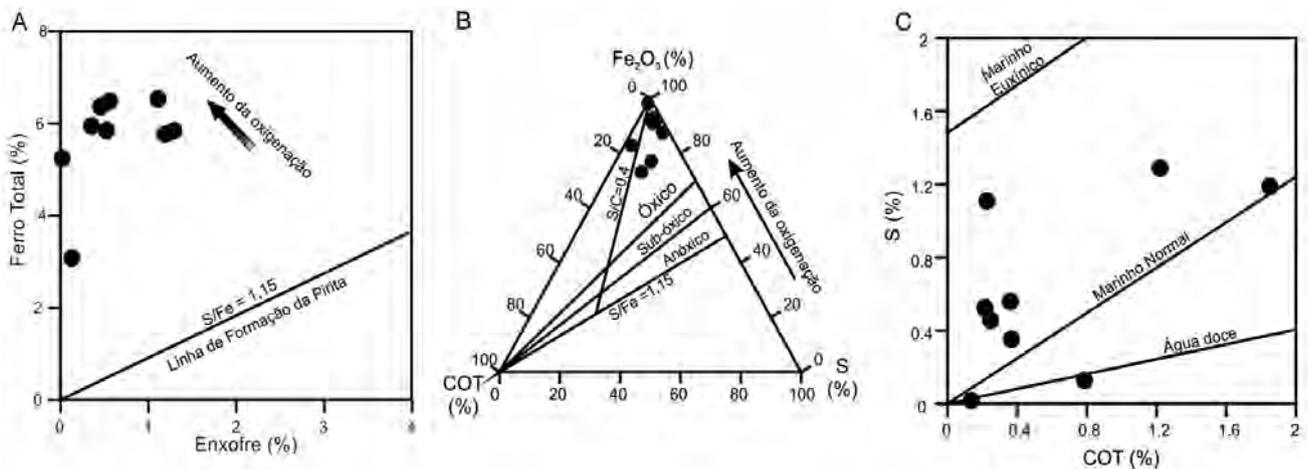


Figura 6 A. Diagrama Ferro Total vs. Enxofre Total (Algeo & Maynard, 2004) para as amostras investigadas; B. Diagrama Ternário COT-ST-Fe (Arthur & Sagemann, 1994) contemplando as amostras analisadas dos folhelhos estudados; C. Diagrama ST vs. COT (Kelley *et al.*, 1994) para as amostras investigadas dos folhelhos negros.

5.4 Reconstrução Paleoambiental

Os parâmetros geoquímicos utilizados refletem diretamente as condições geoquímicas existentes durante a deposição dos folhelhos investigados. As condições de oxigenação aqui propostas são corroboradas com as inferências palinológicas estabelecidas por Ferreira (2009). Esta autora, utilizando palinofácies na mesma região deste estudo, argumenta que, durante o Cenomaniano superior ao Turoniano (99,6- 93,9 Ma), os folhelhos similares ao deste estudo depositaram-se em um ambiente plataformal proximal sub-óxico. Barbosa *et al.* (2008) registraram a ocorrência de Picnodontiforme (*Actinopterygii*, *Neopterygiina*) na Formação Estiva, que é associado a ambientes proximais de águas rasas e recifais.

O modelo aqui proposto sugere que esta região *onshore* do Gráben do Cupe estaria situada em uma plataforma rasa, sub-óxica (O_2 : 0,2-2 ml O_2/L H_2O ; Tribovillard *et al.*, 2006) com baixa produtividade primária, evidenciada pelos baixos valores de COT (0,18%-1,85%), gerando concentrações de matéria orgânica pobre a regular, e uma coluna d'água relativamente pouco espessa, que facilitaria a troca de oxigênio na interface água/ar. Enquanto os maiores depocentros da bacia, localizados em região *offshore*, possuiriam uma coluna d'água mais espessa o que levaria a estratificação da coluna d'água e condições de alta produtividade orgânica (Figura 7). Estas inferências geoquímicas permitem sugerir um baixo potencial petrolífero para este intervalo estratigráfico na região *onshore* da Bacia Pernambuco.

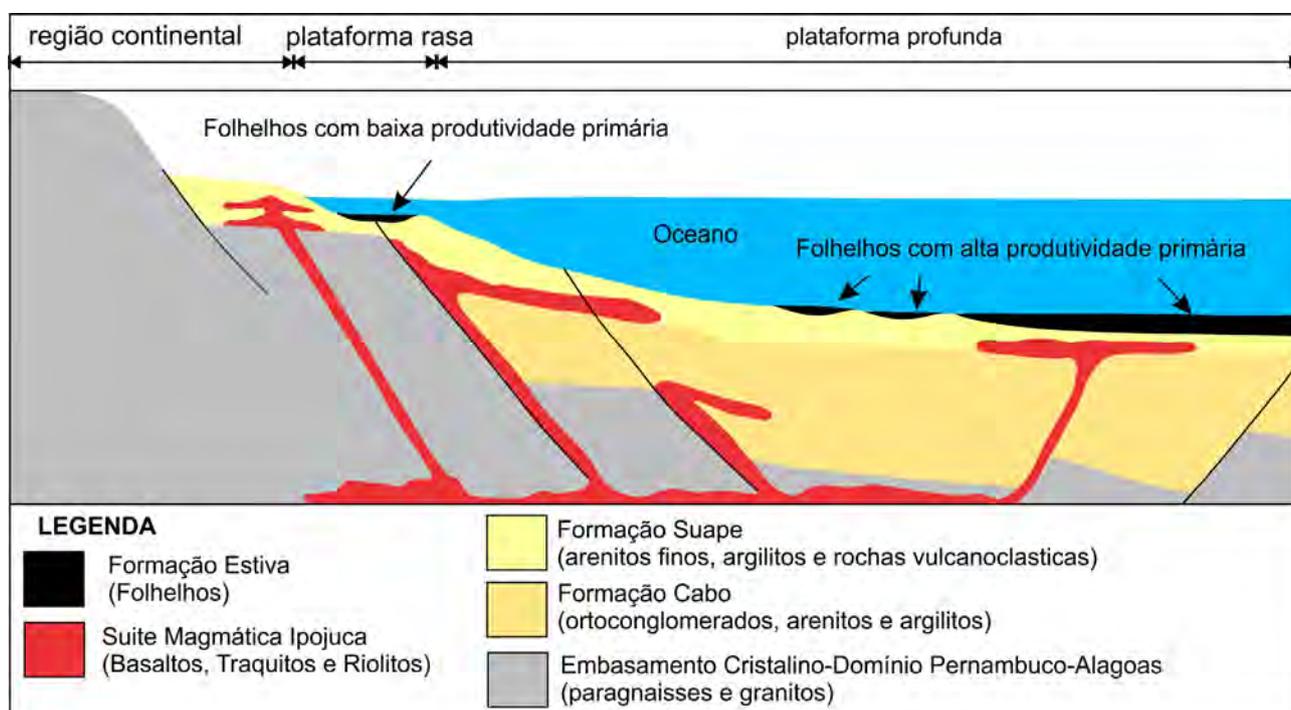


Figura 7 Modelo geológico proposto para o intervalo estratigráfico estudado na Bacia Pernambuco.

6 Conclusões

As rochas investigadas são classificadas como folhelhos a folhelho margoso (uma única amostra, das nove estudadas). Os elementos químicos Ca, Mg e Mn estão associados à deposição de sedimentos químicos como carbonatos (calcita e dolomita), enquanto os elementos Si, Al, Ti, K e Zr estão associados a fases detríticas. O comportamento geoquímico do Mn sugeriu condições predominantemente anóxicas durante a deposição dos folhelhos investigados, enquanto as relações entre COT-ST-Fe_t e Al indicaram condições de óxicas a sub-

óxicas e ambiente deposicional marinho amplo durante a deposição dos folhelhos estudados. A relação entre Fe_t-ST também sugere que não houve condições ambientais para precipitação de pirita, mineral que também não foi observado nas amostras estudadas, o que corrobora as condições de oxigenação sub-óxica durante a deposição dos folhelhos estudados. As condições de oxigenação favoreceram a baixa preservação da matéria orgânica exemplificada pelos baixos valores de COT (<1,8%), que indica um baixo potencial de geração destes folhelhos estudados.

7 Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobras S/A pelo financiamento do projeto: Análise micropaleontológica e bioestratigráfica das seções rifte e pós rifte da Bacia Pernambuco baseada nos principais grupos microfossilíferos (PROJETO LABIO; N. 401812/2010-3). Ao CNPq pela concessão das bolsas de IC e Mestrado a W.A.L. Moura. A Capes pela concessão das bolsas de doutorado de I. Araújo e T. Lúcio. J.A. Souza Neto agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade N.312.275/2017-0. Ao SEAMB-CRCN-CNEN pelas análises dos elementos químicos. Ao Prof. René Rodrigues (UERJ) pelas análises geoquímicas de carbono orgânico e enxofre. Agradecemos aos revisores anônimos pelas sugestões e críticas realizadas na versão inicial deste manuscrito.

8 Referências

- Algeo, T.J. & Maynard, J.B. 2004. Trace elements behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothem. *Chemical Geology*, 206(1): 289-318.
- Algeo, T.J. & Maynard, J.B. 2008. Trace metal covariation as a guide to water-mass condition in ancient anoxic marine environments. *Geosphere*, 4(5): 872-887.
- Armstrong-Altrin, J.S.; Nagarajan, R.; Madhavaraju, Y.; Rosalez-Roz, L.; Lee, Y.L.; Balaram, V.; Martinez, A.C. & Avila-Ramírez, G. 2013. Geochemistry of the Jurassic and Upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, eastern Mexico: Implications for source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comptes Rendus Geoscience*, 345(1): 185-202.
- Arthur, M.A. & Sageman, B.B. 1994. Marine Black Shales: Depositional Mechanisms and Environments of Ancient Deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 22(1): 499-551.
- Barbosa, J.A.; Pereira, P.J.F. & Lima Filho, M.F. 2008. Dente de um picnodontiforme (Actinopterygii, Neopterygii) da Formação Estiva, Cenomaniano-Turoniano da Bacia Pernambuco, NE do Brasil. *Journal of Geoscience*, 4(2): 43-48.
- Bellanca, A.; Claps, M.; Erba, E.; Masetti, D.; Neri, R.; Premoli-Silva, I. & Venezia, F. 1996. Orbitally induced limestone/marlstone rhythms in the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): sedimentology, calcareous and siliceous plankton distribution, elemental and isotope geochemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126(3): 227-260.
- Correia Filho, O.J. 2017. *Análise das estruturas compressivas na região onshore da Bacia Pernambuco, NE do Brasil - possíveis influências no potencial petrolífero*. Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Dissertação de Mestrado, 161p.
- Cox, R.; Lowe, D.R. & Cullers, R.L. 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 59(14): 2919-2940.
- Ferreira, J.A. 2009. *Varição organofaciológica da sequência Cenomaniana-Turoniana da Bacia Pernambuco*. Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Dissertação de Mestrado, 172p.
- Hayashi, K.I.; Fujisawa, H.; Holland, H.D. & Ohmoto, H. 1994. Geochemistry of ~1.9 G.a. sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4115-4137.
- Herron, M.M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5): 820-829.
- Hetzl, A.; Marz, C.; Vogt, C. & Brumsack, H.J. 2011. Geochemical environment of Cenomanian - Turonian black shale deposition at Wunstorf (northern Germany). *Cretaceous Research*, 32(1): 480-494.
- Jacobsen, S.B. & Kaufman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1): 37-57.
- Kelley, P.A.; Mertani, B. & Williams, H.H. 1994. Brown shale formation: Paleogene lacustrine source rocks of central Sumatra. In: KATZ, B. (ed.). *Petroleum Source Rocks*. Berlin, Springer-Verlag, p. 283-308.
- Lima Filho, M.F. 1998. *Análise Estrutural e Estratigráfica da Bacia Pernambuco*. Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 139p.
- Lyons, T.W. & Savermann, S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 5698-5722.
- Madhavaraju, J. & Lee, Y.I. 2009. Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: Implications on provenance and paleo-redox conditions. *Revista Mexicana de Ciências Geológicas*, 26(2): 380-394.
- Madhavaraju, J.; Ramírez-Montoya, E.; Monreal, R.; González-León, C.M.; Pi-Puig, T.; Espinoza-Maldonado, I.G. & Grijalva-Noriega, F.J. 2016. Paleoclimate, paleoweathering and paleoredox conditions of Lower Cretaceous shales from the Mural Limestone, Tuape section, northern Sonora, Mexico: Constraints from clay mineralogy and geochemistry. *Revista Mexicana de Ciências Geológicas*, 33(1):1-16.
- Maia, M.F.B. 2012. *Revisão da estratigrafia do intervalo Aptiano-Albiano da Bacia de Pernambuco. Nordeste do Brasil*. Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Dissertação de Mestrado, 226p.
- Matos, R.M.D. 1999. History of the Northeast Brazilian rift system: Kinematic implications of the break-up between Brazil and West Africa. *Geological Society of London, Special Publications*, 153(1): 55-73.
- Moradi, A.V.; Sari, A. & Akkaya, P. 2016. Paleoredox reconstruction of bituminous shales from the Miocene Hançılı Formation,

Folhelhos Negros da Formação Estiva (Cenomaniano Superior-Turoniano) da Bacia Pernambuco:
Condições Depositionais e Implicações para o Potencial Petrolífero

Willian A.L. Moura; Iraclézia Araújo; Thales Lúcio; Ana Cláudia Paiva; Gilberto Arruda Nascimento;

Mário Ferreira de Lima Filho & João Adauto de Souza Neto

- Çankırı-Çorum Basin, Turkey: Evaluating the role of anoxia in accumulation of organic-rich shales. *Marine and Petroleum Geology*, 78(1): 136-150.
- Nascimento, G.H. 2018. *Estudo geoquímico e geocronológico de novas ocorrências das rochas vulcânicas Albianas e Maastrichtinias da Suíte Magmática Ipojuca, bacia Pernambuco*. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Tese de Doutorado, 124p.
- Peters, K.E.; Walters, C.C. & Moldowan, M. 2005. *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, 488p.
- Piper, D.Z. & Calvert, S.E. 2011. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews*, 65(2): 63-96.
- Rudnick, R. & Gao, S. 2005. Composition of Continental Crust. In: HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã, Elsevier, p. 1-64.
- Sageman, B.B.; Lyons, T.W. & Joo, Y.Ji. 2014. Geochemistry of Fine Grained, Organic Carbon-Rich Facies. In: MACKENZIE, F. (ed.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã, Elsevier, p. 141-178.
- Scott, C.; Slack, J.F. & Karen, D. K. 2017. The hyper-enrichment of V and Zn in black shales of the Late Devonian-Early Mississippian Bakken Formation (USA). *Chemical Geology*, 452(1): 24-33.
- Spalletti, L.A.; Schwarz, E. & Veiga, G.D. 2014. Geoquímica inorgânica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Andean Geology*, 41(2): 401-435.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Oxford, Blackwell Science, 312p.
- Tomé, M.E.T.R.; Lima Filho, M.F. & Neumann, V.H.M.L. 2006. Análise Estratigráfica do Albiano Turoniano da Bacia Pernambuco: Considerações sobre a Paleogeografia e Geração de Hidrocarbonetos. *Geociências*, 25(1): 49-58.
- Tribovillard, N.; Algeo, T.J. Lyons, T. & Riboulleau, A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, 232(1): 12-32.
- Tribovillard, N.; Hatern, E.; Averbuch, O.; Barbecot, F.; Bout-Roumanzeilles, V. & Trentsiaux, A. 2015. Iron availability as a dominant control on the primary composition and diagenetic overprint of organic-matter-rich rocks. *Chemical Geology*, 401(1): 67-82.
- Wedepohl, K.H. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: MERIAN, E. (ed.). *Metals and their Compounds in the Environment*. Berlim, Springer-Verlag, p. 3-17.