

Cimentação Carbonática em Reservatórios Siliciclásticos - O Papel da Dolomita -

CARLA KLEIN¹ & ANA MARIA PIMENTEL MIZUSAKI²

1. Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais, Rua Banco da Província, 105

Porto Alegre, RS, CEP 90840-030, Brasil. cklein@pa.cprm.gov.br

2. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,

Caixa Postal 1500. Porto Alegre, RS, CEP: 91509-970

(Recebido em 06/06. Aceito para publicação em 07/07)

Abstract - Carbonates are important diagenetic cements in siliciclastic rocks thus important to determine these rocks as hydrocarbon reservoirs. The cement is the material had chemically precipitated partial or totally pore filling, affecting rock values of porosity and permeability. The acknowledgment of diagenetic patterns those are associated to the carbonatic cement precipitation and their impacts in the reservoirs quality can decrease the risks of exploration and exploitation of new reservoirs. Therefore is necessary the knowledge of origin and processes of carbonate cement's precipitation. These cements have distribution patterns, mineralogy, textures and isotopic compositions which vary spatial and temporally, depending of perform conditions in each diagenetic environment. One of the most important diagenetic cement is dolomite and the dolomite's group is compound by dolomite and ankerite. These minerals can be differentiated by analytical techniques such as optical petrography, staining techniques, cathodoluminescence, scanning electron microscopy and isotopes. Besides that, dolomite cement shape in a reservoir can display different forms: rhombs, poikilotopic and saddle in a variety of dimensions, pore filling, replacing detrital carbonate grains, concretions, nodules or stratified layers. Primaries calcite and aragonite replaced can promote precipitation of dolomite through increase of temperature and by presence of Mg-bearing fluids. The main entrance conditions to form dolomitic cement are: (i) alkaline solutions from pre-existence rocks weathering or evaporitic environments; (ii) marine waters; (iii) clay alteration; (iv) CaCO₃ polymorphs dissolution; (v) dissolution of bioclasts. An interesting example of dolomitic cementation is the Carmópolis Member of the Muribeca Formation, hydrocarbon reservoir of the Camorim Field (Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil).

Keywords - carbonates, dolomite, ankerite, cement, reservoir rock.

INTRODUÇÃO

Como reservatório, entendem-se aquelas rochas que possuem valores de porosidade e de permeabilidade que permitem o armazenamento de óleo, gás e água. As rochas-reservatório dividem-se em dois grandes grupos: carbonáticos e detríticos (siliciclásticos) (Tucker, 2004).

Os reservatórios carbonáticos são formados predominantemente por carbonatos originados de processos biológicos e bioquímicos, ou seja, de origem orgânica, embora a precipitação inorgânica de carbonato de cálcio (CaCO₃) a partir das águas marinhas também seja um importante processo (Tucker, 2004). No entanto, este tipo de reservatório não será aqui discutido.

Já as rochas-reservatório siliciclásticas são normalmente arenitos e conglomerados (ruditos), que representam antigos ambientes sedimentares de

alta energia.

Nestas rochas, os carbonatos estão entre os principais cimentos diagenéticos, o que consequentemente é decisivo na determinação da qualidade destas como reservatórios. O cimento é o material precipitado quimicamente, preenchendo parcial ou totalmente os espaços porosos, afetando assim os valores de porosidade e de permeabilidade das rochas. Verifica-se que os fatores que controlam a precipitação de cimento carbonático dependem da química da água, sobretudo da razão Mg/Ca, Eh, pH, temperatura e Pco₂.

A redução da porosidade primária seja por compactação e/ou cimentação, tem influência marcante na qualidade das rochas-reservatório. No decorrer da diagênese, a porosidade secundária desenvolve-se por fraturamento, contração (*shrinkage*) e por dissolução dos constituintes detríticos, dos cimentos intergranulares e dos minerais autigêni

cos de substituição os quais também tem importância no desenvolvimento do reservatório (Schmidt & McDonald, 1979).

A cimentação carbonática tem papel importante nos reservatórios, pois cimentos carbonáticos tais como calcita, dolomita, anquerita e siderita, entre outros, podem influenciar de forma positiva ou negativa as propriedades físicas dos reservatórios.

Como influências positivas na qualidade dos reservatórios, sugerem-se: i) geração de porosidade secundária através da dissolução de um volume apreciável dos cimentos carbonáticos primários; ii) cimentação carbonática localizada, sustentando parcialmente os grãos e limitando a compactação (Schmidt & McDonald, 1979; Al-Shaieb & Shelton, 1981; Bjørlykke *et al.*, 1989; Souza *et al.*, 1995; Morad, 1998).

Como influência negativa, pode ocorrer cimentação extensiva preenchendo totalmente os espaços porosos e conseqüentemente impedindo a percolação das soluções solventes, formando barreiras para um eventual preenchimento dos poros seja por águas subterrâneas ou hidrocarbonetos (Bjørlykke *et al.*, 1989; Morad, 1998).

Deste modo, a estabilidade composicional dos minerais detríticos ou a sua destruição pelos processos diagenéticos (dissolução e substituição), bem como o padrão de distribuição dos cimentos carbonáticos, são fatores importantes na qualidade dos reservatórios siliciclásticos.

Nos estudos realizados sobre a cimentação carbonática nas rochas siliciclásticas da Bacia Sergipe-Alagoas (Se-Al), uma das tradicionais produtoras de hidrocarboneto no Brasil, destaca-se a dolomita por sua relativa abundância e pelo controle exercido na porosidade e permeabilidade destas rochas-reservatório. O Membro Carmópolis da Formação Muribeca, principal reservatório da Bacia Se-Al, é composto por filarenitos (Folk, 1968) com cimentos de dolomita e anquerita influenciando a sua qualidade. Apesar da complexidade deposicional, composicional e diagenética do reservatório, a cimentação carbonática tem papel de destaque por sustentar o arcabouço, impedindo o esmagamento dos grãos dúcteis pela pressão durante o soterramento.

Assim, para avaliação da qualidade deste reservatório siliciclástico, torna-se necessário o entendimento dos processos de precipitação e dissolução do cimento dolomítico nestas rochas.

ROCHAS-RESERVATÓRIO SILICICLÁSTICAS

Antes de abordar a cimentação carbonática, faz-se necessário dar uma visão geral das rochas siliciclásticas e dos parâmetros controladores dos processos diagenéticos que governam a precipitação e a dissolução destes cimentos.

As rochas siliciclásticas são formadas por diferentes tipos de grãos detríticos, tais como quartzo, feldspato e fragmentos de rochas, que podem ser provenientes de uma ou mais áreas fonte. A estes vêm se somar minerais precipitados durante a evolução pós-deposicional em um ou mais ciclos diagenéticos (De Ros, 1996).

Estas rochas podem ter suas propriedades permo-porosas reduzidas ou ampliadas em função dos processos diagenéticos atuantes, especialmente com respeito à compactação, precipitação e/ou dissolução de grãos detríticos e cimentos carbonáticos.

A diagênese envolve um conjunto de processos pós-deposicionais sejam eles, físicos, químicos e biológicos, nos quais os sedimentos detríticos e as águas intersticiais reagem na tentativa de alcançar o equilíbrio geoquímico e textural com o ambiente de formação (Burley *et al.*, 1985; Curtis, 1977). Os processos diagenéticos constituem um espectro contínuo em termos de temperatura, pressão e geoquímica dos ambientes superficiais até o soterramento efetivo e soerguimento da bacia sedimentar (Schmid *et al.*, 2004).

Em relação à diagênese, Choquette & Pray (1970) propuseram, para o estudo de porosidade em rochas carbonáticas, uma classificação com base em estágios diagenéticos, a qual posteriormente foi adaptada por Schmidt & McDonald (1979). Estes autores reconhecem a:

- *Eodiagênese*, estágio onde se incluem todos os processos que ocorrem sob a influência direta de fluidos deposicionais, em profundidades relativamente rasas e temperaturas baixas (entre 30°C e 70°C);
- *Mesodiagênese*, onde ocorrem reações envolvendo águas de formação quimicamente evoluídas sob condições de soterramento mais efetivo e temperaturas relativamente mais elevadas, e onde os minerais submetidos às novas condições tornam-se instáveis, buscando o equilíbrio e conseqüentemente produzindo minerais mais estáveis;

- *Telodiagênese*, a qual se refere àqueles processos relacionados ao soerguimento e nova exposição das rochas sedimentares às condições superficiais, por exemplo, com infiltração de fluidos meteóricos ao longo das bordas das bacias ou de grandes falhamentos.

Assim, verifica-se que são vários os parâmetros que exercem controle direto nos processos diagenéticos observados nas rochas sedimentares clásticas. De acordo com De Ros (1996) deve-se destacar especialmente: a composição dos constituintes detríticos, dos fluidos intersticiais e dos constituintes diagenéticos precoces. Além deste parâmetro composicional, existem os não-composicionais, que se referem à temperatura, pressão, fluxo dos fluidos e tempo (Fig.1).

A composição detrítica da rocha, importante controle composicional, é determinada pelos parâmetros de proveniência que, por sua vez, compreende a inter-relação da área fonte, a paleogeografia (relevo, distância do transporte do grão), as condições climáticas, ambientes e processos deposicionais, conforme destacado na figura 1.

Os grãos do arcabouço são constituídos por uma variada quantidade de quartzo (tanto mono como policristalino), feldspatos alcalinos, fragmentos de rochas diversas (sedimentares, metamórficas e ígneas), sendo que seus teores podem ser utilizados para classificação composicional de proveniência (e.g. McBride, 1963; Folk, 1968; Dickinson, 1985). Podem ainda ocorrer minerais pesados como acessórios (zircão, epidoto, óxido de Ti (leucóxênio), apatita, granada, rutilo, turmalina, estauroлита) e leves (muscovita), além de constituintes intrabaciais, carbonáticos ou não (McBride, 1985; Zuffa, 1985).

A composição química dos constituintes detríticos influencia profundamente os estágios diagenéticos subsequentes, colocando à disposição íons de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^{-3} , entre outros, a partir da decomposição da rocha e/ou mineral por ação química. Isto se verifica especialmente no caso dos cimentos carbonáticos de origem eogenética, que podem sofrer processos de recristalização, dissolução ou substituição por outros carbonatos na mesodiagênese.

A composição dos fluidos intersticiais tem importante função em todos os estágios da diagênese clástica, sendo inicialmente determinada pelo ambiente deposicional. Porém, com o progressivo soterramento das rochas sedimentares em uma bacia e, conseqüentemente, com o incremento dos processos diagenéticos, observa-se que estes fluidos so-

frem amplas modificações por reações envolvendo principalmente as transformações da matéria orgânica e dos argilominerais, além da interação com os grãos detríticos (De Ros, 1996).

Com relação aos parâmetros não-composicionais, De Ros (1996) salienta que a temperatura é o principal fator no controle da diagênese. A temperatura é uma função da história de soterramento da seqüência sedimentar, em termos de profundidade, fluxo de calor e condutividade térmica, tanto da bacia como das rochas adjacentes. Além disso, a evolução tectônica e eventual atividade magmática na bacia também têm influência marcante.

Este mesmo autor mostra que a pressão sofre incremento com a profundidade de soterramento e também pelo *stress* tectônico. Seu aumento gradativo promove a compactação química e mecânica das rochas sedimentares, e conseqüente redução da porosidade dos reservatórios. Gradientes de pressão originados pela desidratação dos argilominerais e geração de hidrocarbonetos nos folhelhos associados são processos que têm sido associados ao fluxo de fluidos durante a diagênese.

O fluxo de fluidos nas rochas é função da distribuição da permeabilidade, que por sua vez é controlado pela geometria externa das rochas-reservatório e por suas estruturas deposicionais internas e texturas.

Todos estes parâmetros são influenciados pela história de soterramento, que determina o tempo de residência no qual a rocha foi submetida às condições de temperatura, pressão, química do fluido e as reações diagenéticas ocorridas.

Apesar das rochas-reservatórios siliciclásticas possuírem uma gama variada de constituintes diagenéticos, a discussão a seguir tratará apenas da cimentação carbonática.

CIMENTAÇÃO CARBONÁTICA

Um cristal de carbonato consiste de um radical aniônico $(\text{CO}_3)^{-2}$ e de cátions de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , entre outros. Este grupo $(\text{CO}_3)^{-2}$, na configuração geral, apresenta-se na forma de um triângulo equilátero, com átomos de oxigênio nos vértices e um átomo de carbono no centro (Scoffin, 1987).

O cátion existente no cristal tem um papel importante no comportamento dos carbonatos, principalmente em termos de reatividade ou estabilidade do mineral. Na formação do cristal, seja em um siste

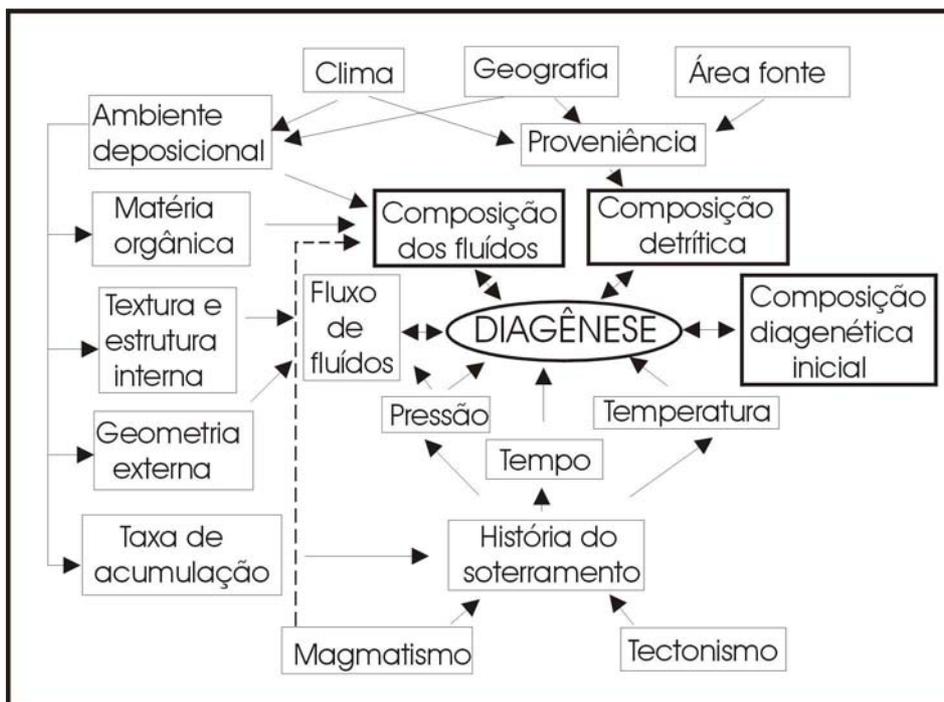


Figura 1 - Representação da inter-relação dos parâmetros controladores na diagênese. (De Ros, 1996, mod).

ma aquoso ou sólido, ocorre influência no arranjo dos átomos imposto pela força da ligação e número de coordenação. As diversas estabilidades existentes entre os minerais carbonáticos refletem as diferentes estruturas e ligações químicas (Reeder, 1983).

Os principais minerais de carbonato são: aragonita, calcita, calcita magnesiânica, dolomita e dolomita ferrosa ou anquerita. Além destes, incluem-se a magnesita, siderita, rodocrosita, estroncianita, cerussita, entre outros (Quadro 1).

Estes diversos tipos de carbonatos podem ser encontrados como cimentos nas rochas siliciclásticas. De acordo com Morad (1998), os cimentos carbonáticos obedecem a padrões de distribuição, mineralogia e composições isotópicas que variam espacial e temporalmente, dependendo diretamente das condições atuantes em cada ambiente diagenético. Na eodiagênese, os fatores controladores são o ambiente deposicional (ex.: taxa de deposição, clima, latitude, hidrogeologia, flutuação do nível do mar e composição da água intersticial), o conteúdo de matéria orgânica, e a textura e composição detrítica dos sedimentos hospedeiros. Na mesodiagênese, os fatores controladores compreendem a temperatura, tempo de permanência em determinada profundidade, taxas de fluxo dos fluidos, química das águas de subsuperfície (onde a migração da água é limitada devido à perda da porosidade e permeabilidade das rochas) e o padrão de distribuição dos cimentos carbonáticos eodiagenéticos. Estes últi

mos influenciam na formação dos carbonatos mesogenéticos, seja pela dissolução-reprecipitação ou redistribuição.

GRUPO DA DOLOMITA

Ao grupo da dolomita pertencem somente dois minerais: dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ e anquerita $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2]$. A dolomita forma uma série de solução sólida limitada com a anquerita (Boggs, 1998).

Até pouco tempo, a dolomita, como cimento em rochas siliciclásticas não tinha sido extensivamente estudado. No entanto, com o aprofundamento dos estudos de reservatórios, verificou-se que esta é relativamente comum e afeta significativamente a qualidade dos reservatórios.

A dolomita estequiométrica tem como fórmula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sendo cristalizada no sistema romboédrico, alongada segundo o eixo cristalográfico "C" e apresentando Ca e Mg em proporções molares equivalentes. Sua característica principal são as camadas intercaladas de cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2}) regularmente alternadas entre os ânions $(\text{CO}_3)^{-2}$. Este fato ocasiona uma estrutura estável, com ângulos cristalográficos ligeiramente diferentes daqueles da calcita e com uma simetria distinta, devido ao menor tamanho do íon Mg em relação ao do Ca (Fig. 2) (Boggs, 1995). A partir da análise de óxidos, a com-

Quadro 1 - Minerais carbonáticos distribuídos em grupos com sua fórmula química, sistema cristalino, elementos químicos característicos e valências (Boggs, 1995 mod.).

GRUPO	MINERAL	Fórmula	Sistema Cristalino	Cátions	Raio catiônico	Valência	
CALCITA	Calcita	CaCO ₃	Romboédrico	Ca	0,100	2	
	Calcita		Romboédrico	Ca	0,100	2	
	Magnesiana ferrosa	e	CaCO ₃ (Mg, Fe)		Mg	0,072	2
					Fe	0,078	3 e 2
	Magnesita		MgCO ₃	Romboédrico	Mg	0,072	2
	Siderita		FeCO ₃	Romboédrico	Fe	0,078	3 e 2
Rodocrosita		MnCO ₃	Romboédrico	Mn	0,083	2,3,4,6 e 7	
DOLOMITA	Dolomita	CaMg (CO ₃) ₂	Romboédrico	Ca	0,100	2	
				Mg	0,072	2	
	Anquerita		Ca(Mg, Fe) (CO ₃) ₂	Romboédrico	Ca	0,100	2
					Mg	0,072	2
ARAGONITA	Aragonita	CaCO ₃	Ortorrômico	Ca	0,118	2	
	Cerussita	PbCO ₃	Ortorrômico	Pb	0,135	2 e 4	
	Estroncionita	SrCO ₃	Ortorrômico	Sr	0,131	2	

posição da dolomita ideal possui 21,9% de MgO; 30,4% de CaO e 47,7% de CO₂ por peso (Boggs, 1998). Termodinamicamente, a dolomita ideal tem a menor energia livre possível para qualquer combinação em quantidades aproximadamente iguais de CaCO₃ e MgCO₃ que podem ser associados sob estas condições. Land (1985) considera que a dolomita ideal é a forma mais estável na qual CaCO₃ e MgCO₃ podem se combinar sob condições sedimentares.

Como dolomita não-estequiométrica, também denominada de protodolomita ou pseudodolomita (Morrow, 1990a; Boggs, 1995), é reconhecida aquela que não apresenta estrutura e composição ideal, e em alguns casos, possui excesso de Ca na sua estrutura. Embora menos comum, a dolomita com excesso de Mg também é conhecida (Boggs, 1998).

A estrutura cristalina da protodolomita pode ter falhas semelhantes a degraus ou deslocamentos, e elementos traços tais como Na e Sr podem ser comuns no retículo cristalino, substituindo Ca ou Mg. Em alguns casos, um alto número de cátions de Fe e

Mn pode substituir o Ca na estrutura da dolomita. Isto se deve ao fato de seus raios iônicos possuir tamanho intermediário ao do íon cálcio (Fig. 3). O grau de desordem na estrutura cristalina afeta a dimensão dos retículos cristalinos, e conseqüentemente a solubilidade da dolomita. A dolomita estequiométrica é considerada a forma menos solúvel, porém qualquer mudança na sua estrutura ou na composição aumenta a energia livre do cristal, tornando-a mais solúvel (Boggs, 1998).

A estrutura da anquerita é similar a da dolomita e consiste de camadas alternadas do grupo carbonato (CO₃)⁻² e de camadas de cátions metálicos como Ca⁺², Mg⁺² e Fe⁺². A disposição dos íons existentes na anquerita forma uma estrutura cristalina ligeiramente maior que a da dolomita, devido à substituição dos íons de Mg⁺² por íons maiores de Fe⁺². Geralmente também apresenta apreciável quantidade de íons de Mn⁺² junto com o Fe⁺². A anquerita é reconhecida pela sua clivagem romboédrica perfeita e solubilidade com efervescência em ácido quente (Deer *et al.*, 1997).

A dolomita ferrosa [Ca (Mg, Fe) (CO₃)₂]

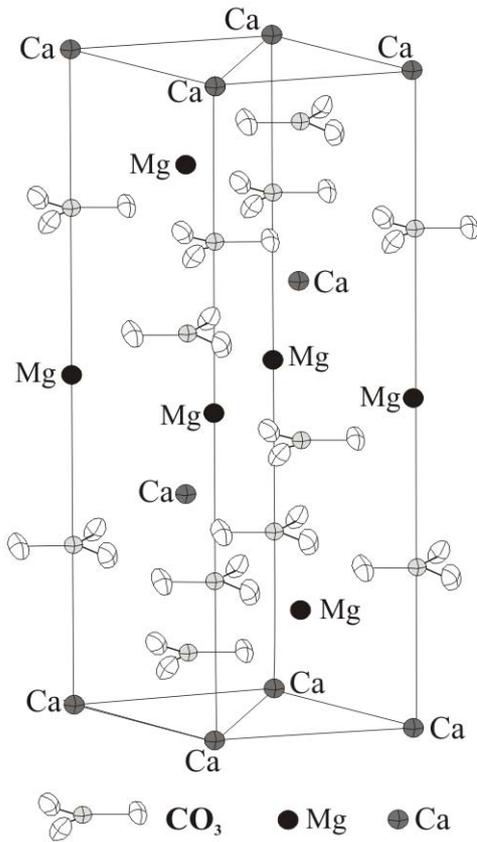


Figura 2 - Estrutura cristalina da dolomita. Observa-se a estrutura do mineral com camadas de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) intercaladas por ânions (CO_3^{2-}), perpendiculares ao eixo C, onde a metade de cátions é constituída por Ca e a outra por Mg (Putnis, 1995, mod.).

apresenta uma composição intermediária entre dolomita e anquerita, onde o íon ferro pode ser encontrado em concentrações superiores de 4 a 5 moles % (Morrow, 1990a). A dolomita ferrosa recebe esta denominação quando apresenta 20% de Fe^{+2} ou Mn^{+2} preenchendo as posições do Mg^{+2} (Deer *et al.*, 1997).

Não funciona como regra, mas o termo anquerita tem sido referido para a fase mais rica em Fe e dolomita ferrosa para a fase com menor conteúdo neste elemento (Reeder, 1983). No entanto, o termo anquerita será usado aqui para incluir todas as dolomitas com apreciável quantidade de Fe, sem preferência significativa sobre o uso de outros termos (dolomita ferrosa).

ORIGEM DO CIMENTO DO GRUPO DA DOLOMITA

São propostos diversos modelos para explicar a origem das dolomitas nas rochas sedimentares

Carbonatos romboédricos raio iônico de coordenação 6				
Miscibilidade completa		Miscibilidade Incompleta		
		$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}c$
Mn 0,83	0,05	Fe 0,78	Ca 1,00	Mn 0,83
Mn 0,83	0,11	Mg 0,72	Ca 1,00	Fe 0,78
Fe 0,78	0,06	Mg 0,72	Ca 1,00	Mg 0,72
Outros $R\bar{3}c$ carbonatos		Ni 0,69	Zn 0,74	Cd 0,95
Carbonatos ortorrômbicos raio iônico de coordenação 9				
Ca 1,18	Eu 1,30	Sr 1,31	Pb 1,35	Ba 1,47

Figura 3 - Raio catiônico dos grupos de carbonatos. Representação esquemática do diâmetro dos diferentes cátions, proporcional ao tamanho dos seus raios (Tucker & Wright, 1990, mod.).

carbonáticas e também como cimento nas rochas siliciclásticas. Destacam-se os modelos associados a evaporitos (*sabkha*), mistura de águas marinhas e meteóricas, lagos efêmeros alcalinos e também ambientes marinhos francos (Morrow, 1990b; Hardie, 1987). Estes modelos foram originalmente propostos para as rochas carbonáticas, tendo sido posteriormente adaptados para explicar e estudar o papel da cimentação dolomítica em rochas siliciclásticas (Morad *et al.*, 1992).

A dolomita é um mineral tipicamente de ambiente sedimentar, e normalmente está associada com depósitos calcários e evaporíticos (Boggs, 1995). A dolomita pode se formar a partir da reação de carbonatos primários com soluções ricas em magnésio, mas também pode derivar de rochas dolomíticas pré-existentes, depositadas como sedimentos clásticos (Morrow, 1990b; Deer *et al.*, 1997).

No que se refere em específico ao cimento da dolomita, se aceita a sua natureza autigênica, ou seja, precipitação *in situ* nos espaços porosos intergranulares durante os processos diagenéticos (Hutcheon, 1990).

É evidente que, para precipitar o cimento dolomítico, é necessário que uma quantidade apreciável de Mg esteja disponível no ambiente, para se incorporar na estrutura do mineral. Há parâmetros que afetam a velocidade de reação no desenvolvimento de dolomitas que estão vinculados à razão de $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$, salinidade e relação $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{+2}$ (Morrow, 1990a). Já as relações de estabilidade entre dolomita e anquerita dependem da temperatura e atividade da razão $\text{Fe}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ conforme proposto por Morad (1998).

Este mesmo autor mostra que em muitos casos, observa-se que não há uma fonte local suficiente para gerar o volume de cimento carbonático presente ou até mesmo o de dolomita observado nos sedimentos. Os íons necessários para formação do cimento podem ser derivados a partir da água intersticial onde a presença está associada com a dissolução de rochas solúveis como os evaporitos, com a percolação ou expulsão de águas dos folhelhos associados e de outras rochas, submetidas às reações minerais ou orgânicas (Boles & Ramseyer, 1987; Hutcheon, 1990; Curtis, 1978; Boles, 1978).

Os cimentos dolomíticos podem também ser produtos de soluções alcalinas, contendo alta concentração de $(\text{CO}_3)^{2-}$. Estas soluções podem ser oriundas de águas subterrâneas continentais, derivadas do intemperismo de rochas carbonáticas pré-existentes, bem como de arenitos ricos em clastos de rochas vulcânicas e minerais ferro-magnesianos.

Além disso, há possibilidade das dolomitas terem sua origem a partir de águas marinhas. Carbonatos biogênicos e intraclastos carbonáticos, com alto conteúdo de Mg^{+2} , Ca^{+2} e HCO_3^- , são dissolvidos e seus íons introduzidos nas águas intersticiais por difusão ou advecção (Morad, 1998).

O Mg envolvido na precipitação de dolomitas tardias pode ser derivado da dissolução de argilominerais ou silicatos ricos em Mg (Tucker, 2004). A relativa facilidade de dissolução dos vários polimorfos de CaCO_3 também é determinante no processo de dolomitização (Morrow, 1990).

A cimentação carbonática em arenitos foi extensamente discutida por Morad (1998), onde são apresentados os padrões de distribuição e a evolução geoquímica, bem como sua influência na avaliação de um reservatório. No trabalho, são abordados a afinidade dos cimentos de calcita e dolomita com os ambientes marinhos-meteoricos, marinhos e continentais. Com relação à dolomita, o autor destacou a influência da flutuação do nível da água do mar, a qual sofre mistura com água meteórica e evaporação. Neste processo, há um incremento na razão Mg/Ca nas águas intersticiais devido à precipitação de calcita nos sedimentos proximais e a concentração de evaporitos (enriquecimento em Mg^{+2}), favorecendo precipitação da dolomita nas porções distais do sistema. Esta relação também foi observada por Garcia *et al.* (1998) ao analisar a Formação Serraria (Bacia de Sergipe-Alagoas) onde a precipitação de calcita e dolomita ocorre nos domínios proximais e distais, respectivamente.

A recristalização dos minerais carbonáticos pré-existentes (tais como calcita e dolomita), em

uma rocha pode resultar na formação de uma cimentação caracterizada por romboedros de calcita ferrosa ou de dolomita ferrosa com granulometria grossa. Estes cristais, em função do aumento do teor de Fe na estrutura, comumente exibem zoneamento.

Na telodiagênese, enquanto ocorrem os processos de soerguimento e erosão nas bacias, os cimentos carbonáticos mesodiagenéticos são submetidos a alterações diagenéticas e dissolução.

A anquerita ocorre em maiores profundidades de soterramento como cimento mesodiagenético. Conforme Hendry *et al.* (2000), com a diminuição do pH, durante o craqueamento térmico dos ácidos orgânicos, associado ao aumento de temperatura, ocorre à dissolução da calcita existente na rocha, que normalmente está acompanhada por fluidos ricos em Mg^{+2} e Fe^{+2} , resultado da maturação dos hidrocarbonetos e transformação dos argilominerais. Estas condições são propícias à precipitação de anquerita.

Para melhor entender a formação da dolomita e os processos envolvidos na precipitação e dissolução deste mineral, tornam-se necessário discutir alguns aspectos sobre cinética, termodinâmica e zonas geoquímicas da dolomita.

Termodinâmica e Cinética

A termodinâmica relaciona-se com as propriedades macroscópicas dos sistemas e a maneira como ocorrem estas mudanças. São processos físicos envolvendo pressão e temperatura, ou processos químicos onde ocorrem mudanças na distribuição da matéria entre as diferentes espécies químicas (Oxtob & Nachtrieb, 1986).

Conforme Boggs (1995), tentativas de precipitação de dolomita estequiométrica (ideal) em pressão e temperatura ambientes (~ 1 atm e ~ 25°C) não obtiveram sucesso. Nestas condições somente precipitam dolomitas enriquecidas em Ca, que são denominadas de protodolomitas. A formação de dolomita é termodinamicamente favorecida em soluções que tenham alta razão $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$; baixa razão $\text{Ca}^{+2}/\text{CO}_3^{2-}$ e altas temperaturas. Isto porque, em temperaturas baixas, os íons de Ca^{+2} apresentam-se ligados fracamente à água e, desta forma, facilmente são agrupados ao retículo cristalino, formando o mineral de CaCO_3 (calcita ou aragonita). Já os íons de Mg^{+2} são fortemente ligados pela água em solução. No entanto, em temperaturas elevadas estes íons tornam-se menos hidratados e mais fáceis de serem incorporados no retículo, formando assim a dolomita.

Como cinética química entende-se o estudo da velocidade e dos mecanismos das reações químicas

cas. As velocidades com as quais as diferentes reações químicas ocorrem são muito variadas, desde extremamente rápidas até reações tão lentas que só atingem o equilíbrio em milhares de anos (Oxtob & Nachtrieb, 1986).

Morse (1983) aborda a cinética da precipitação e dissolução do carbonato de cálcio, mais precisamente a aragonita e calcita. Como os princípios básicos da cinética são mencionados a estes minerais carbonáticos, discorreremos a seguir, extrapolando estes dados para a dolomita.

O ponto de referência fundamental da cinética química é o equilíbrio. Quando a solução é supersaturada em relação à dolomita, a reação de precipitação domina sobre a de dissolução. Do contrário, ou seja, em soluções subsaturadas, é observada a dissolução. O fator equilíbrio é um problema em particular para os carbonatos, onde uma variedade de diferentes componentes de co-precipitação (Na, Sr, Fe, Pb, Ba, Mn, Zn) pode ser encontrada nas águas naturais. O grau de desequilíbrio químico é um dos fatores controladores primários da taxa de reação. De forma geral, a taxa de dissolução ou precipitação aumenta com o aumento do desequilíbrio.

Segundo Boggs (1998), os fatores cinéticos que **impedem** a formação da dolomita estequiométrica (ideal) em temperatura ambiente são:

- (1) rápida cristalização de soluções supersaturadas, que impedem a efetiva separação dos íons de Ca^{+2} e Mg^{+2} dentro de suas respectivas camadas, tendo uma distribuição aleatória sem obedecer a estrutura cristalina correta sendo incluídos nas camadas “erradas” de CO_3^{-2} ;
- (2) íons Mg^{+2} apresentam energia de hidratação superior à do íon Ca^{+2} , o que reduz as chances de desidratação do Mg^{+2} , favorecendo a formação das fases mais ricas em Ca^{+2} ;
- (3) a baixa atividade do CO_3^{-2} , na maior parte das soluções, inibe a precipitação de carbonatos ricos em magnésio. Isto porque poucos íons de carbonato têm energia cinética suficiente para se ligar ao Mg^{+2} hidratado;
- (4) diluição da solução, que conseqüentemente diminui a taxa de formação da dolomita;
- (5) baixa taxa de dissolução do carbonato precursor (aragonita, calcita e calcita magnesiana), o tamanho do grão, a interação da microestrutura do grão e o estado de saturação da solução e as várias taxas de difusão iônica cruzando as zonas de reação podem determinar a taxa de formação da dolomita;

- (6) presença de determinados tipos de matéria orgânica (exemplo: proteínas animais solúveis) e SO_4^{-2} .

Do contrário, outros fatores tais como ácidos úricos fermentados por bactérias e certos argilominerais podem **favorecer** cineticamente a formação da dolomita. As razões $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$; $\text{Ca}^{+2}/\text{CO}_3^{-2}$ e a salinidade têm efeito particularmente importante na cinética da dolomita. A precipitação deste mineral é favorecida por baixas razões $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ e $\text{Ca}^{+2}/\text{CO}_3^{-2}$, alta salinidade e temperatura.

Assim, as condições termodinâmicas e cinéticas ideais para a formação da dolomita serão encontradas em ambientes com águas hipersalinas, mistura de água meteóricas e marinhas, baixo teor de sulfatos, constante suprimento de Mg, alta temperatura ($> 50^\circ\text{C}$) e altos valores de CO_3^{-2} e HCO^{-3} , ou seja, em ambiente alcalino.

Zonas geoquímicas da dolomita

Os fluidos intersticiais são um dos importantes elementos na cimentação carbonática. Estes circulam no interior dos reservatórios, sofrendo mudanças na sua composição química e isotópica que ficarão registrados no momento da precipitação do cimento.

Estas mudanças ocorrem dentro das chamadas zonas geoquímicas (Morad, 1998), definidas por sua disponibilidade de matéria orgânica, presença de Fe e Mn, e concentração de oxigênio e sulfato (este último em ambiente marinho).

Os arenitos e ruditos têm baixo conteúdo orgânico em relação aos folhelhos. As matérias orgânicas, presentes em folhelhos são destruídas ou alteradas por atividade microbiana na diagênese, tendendo a apresentar uma nova estrutura em equilíbrio com as condições reinantes do ambiente, formando o querogênio (Tissot & Welte, 1984). Segundo estes autores, as transformações físico-químicas da matéria orgânica não podem ser consideradas como processos isolados, pois são submetidas aos mesmos processos dos constituintes inorgânicos e dos fluidos intersticiais.

Nestas condições, a maturação do material orgânico das rochas geradoras e as reações diagenéticas inorgânicas nos reservatórios de arenitos são conseqüências naturais e concomitantes. A solubilização dos aluminossilicatos e carbonatos parecem estar relacionados à ação de solventes orgânicos gerados pelo craqueamento térmico do querogênio,

contribuindo para o desenvolvimento da porosidade e permeabilidade pelas reações diagenéticas iniciais das rochas-reservatório (Surdam *et al.*, 1989).

Conforme Morad (1998) é possível individualizar as zonas geoquímicas através dos carbonatos diageneticamente precipitados (Fig. 4).

As referidas zonas são denominadas de: óxida, subóxida (com as subzonas de redução de nitrato, de redução do manganês e do ferro), de redução de sulfato bacteriano, de metanogênese microbiana e de descarboxilação.

Carbonatos da zona óxida (OX) - A característica desta zona é o alto conteúdo de oxigênio dissolvido nas águas intersticiais. A espessura da zona oxidada nos sedimentos depende do poder de penetração e da difusão do oxigênio nas águas intersticiais, que é controlada pelo conteúdo de matéria orgânica, taxa de sedimentação e grau de bioturbação (Fig. 4).

A precipitação do cimento de dolomita na zona óxida é livre de ferro. Isto porque o reduzido teor de matéria orgânica presente é degradada por processos microbianos, produzindo HCO_3^- e precipitando carbonatos. Além disso, também é devido ao Mn e Fe se encontrarem na sua condição química

mais estável, oxidados como óxidos e hidróxidos e/ou incorporados à estrutura de outros minerais, tais como argilominerais.

Carbonatos da zona subóxida (SOX) - Na zona subóxida, a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas intersticiais é significativamente menor, tanto no ambiente marinho como no continental. A zona subóxida é subdividida em três subzonas (Morad, 1998) (Fig. 4), quais sejam, as de: (i) redução do nitrato para nitrogênio (RN); (ii) redução do manganês para Mn^{2+} aq. (RMn); e (iii) redução do Ferro para Fe^{2+} aq. (RFe).

Na zona de redução do nitrato, o processo de degradação da matéria orgânica e oxi-redução dos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe proporcionam o aumento da alcalinidade e concentração de íon carbonato nos fluidos intersticiais e, conseqüentemente, a precipitação de carbonatos (calcita e dolomita levemente enriquecidas em Mn-Fe). Neste sentido, pode-se dizer que esta subzona assemelha-se à zona óxida (OX).

As zonas de redução de manganês e de ferro apresentam elementos com duas valências que, na ausência de O_2 , reduzem o Mg^{+4} para Mg^{+2} e Fe^{+3} para Fe^{+2} os quais, combinados, com CO_3^{2-} , formam

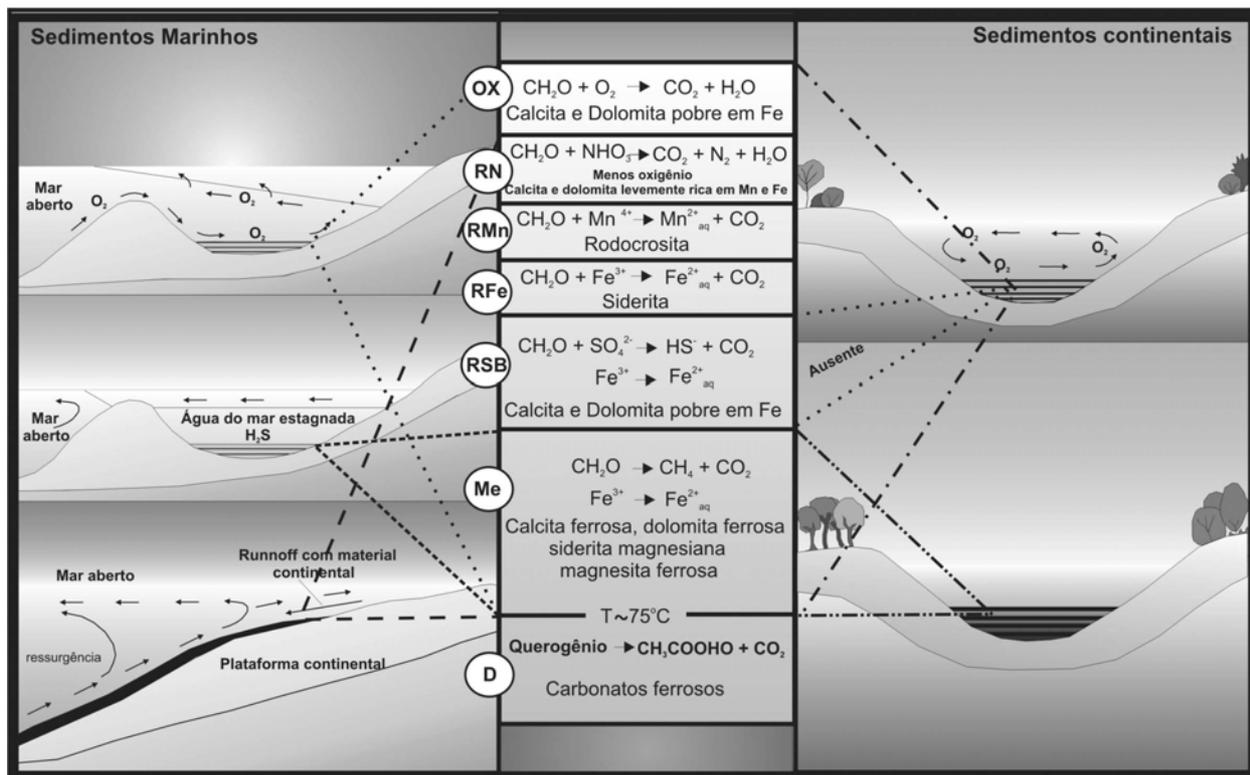


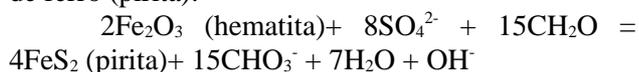
Figura 4 - Zonas geoquímicas de interação entre a matéria orgânica e os constituintes minerais nos vários ambientes deposicionais, durante o soterramento progressivo de sedimentos continentais e marinhos. A representação é esquemática com as principais reações em cada zona e seus respectivos carbonatos autigênicos que incluem: Zona óxida (OX); Zona subóxida com Subzonas – de redução do nitrato (RN); de redução do manganês (RMn); de redução do ferro (RFe); Zona de redução bacteriana de sulfato (RSB); Zona de fermentação metanogênica (ME) e Zona de descarboxilação (D). (Morad, 1998, mod.).

a rodocrosita e a siderita, respectivamente.

Portanto, a composição e o tipo de cimento carbonático formado são fortemente controlados pela quantidade de óxido/hidróxido de Mn e Fe disponível no sedimento.

Carbonato da zona de redução do sulfato bacteriano (RSB) - A RSB é típica de ambiente marinho sendo, mais importante em sedimentos com apreciável quantidade de sulfato dissolvido nas águas intersticiais. A redução de sulfatos opera quando águas intersticiais ficam carentes de oxigênio. Em bacias euxínicas, que são extremamente empobrecidas em oxigênio e enriquecidas em gás sulfídrico (H₂S), a diagênese nos sedimentos pela RSB ocorre diretamente na interface água-sedimento. A presença de sulfato impede a precipitação da dolomita (Fig. 4).

A redução do sulfato é beneficiada pela ação das bactérias anaeróbicas que geram ácido sulfídrico $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ o qual, por sua vez, na presença de ferro reativo, precipita o sulfeto de ferro (pirita):



O aumento da alcalinidade pela redução do sulfato favorece a precipitação de carbonatos, como a dolomita. O ferro disponível a partir da dissolução intrastal dos minerais ferro-magnesianos, ricos neste elemento, entra na estrutura da pirita e os carbonatos precipitados nesta zona conseqüentemente são pobres em Fe.

Carbonatos da zona de metanogênese microbiana (ME) - Após a redução total do sulfato na zona de RSB, se inicia o processo de metanogênese microbiana nos sedimentos marinhos e continentais anóxicos (Fig. 4).

Este processo é pouco conhecido, mas os pesquisadores acreditam que ocorram a partir da fermentação de compostos orgânicos simples, tendo como exemplo o acetato em ambientes de água doce ($\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$), ou pela produção de H₂ e posterior redução do CO₂, em ambientes de sedimentação marinha ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Portanto, a reação geral da metanogênese microbiana pode ser concebida como:



Na zona de metanogênese, com baixa concentração de sulfato e em ambiente anóxico, é esperada a geração de carbonatos como siderita e dolomita ferrosa/anquerita, precipitados através de reação com ferro detrítico (Morad, 1998).

A zona de ME se estende da superfície até

profundidade de soterramento correspondente a $\approx 75^\circ \text{C}$, onde ocorre um decréscimo da atividade orgânica (Morad, 1998). Entretanto, os altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ reportados por Carothers & Kharaka (1980) sugerem que a metanogênese possa ocorrer em temperaturas mais altas, ultrapassando 80°C .

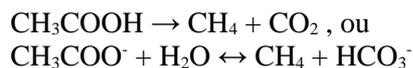
Carbonatos da zona da descarboxilação térmica da matéria orgânica (D) - A descarboxilação ocorre pela liberação de CO₂ a partir da matéria orgânica, desde os estágios iniciais da diagênese, com a degradação bacteriana da matéria orgânica até a degradação térmica com o progressivo soterramento. A descarboxilação envolve a elevação da P_{CO2} (pressão parcial) e a geração de ácidos carboxílicos (solventes orgânicos) (Fig. 4).

A estabilidade dos minerais carbonáticos durante o soterramento é controlada pelo pH e pela atividade de Ca²⁺, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₂ (Surdam *et al.*, 1989). A P_{CO2} determina diretamente a solubilidade da calcita. Em condições convencionais, quanto maior a P_{CO2}, maior a solubilidade da calcita.

Na zona de descarboxilação, a temperatura é um fator importante. Com o acréscimo da temperatura ($>80^\circ\text{C}$), reduz-se a atividade bacteriana e aumenta-se a concentração de ácidos carboxílicos, o que afeta a estabilidade dos carbonatos. Conseqüentemente, ocorre a dissolução dos carbonatos por solventes orgânicos (entre 80°C e 100°C), com geração de porosidade secundária (Carothers & Kharaka, 1980; Surdam *et al.*, 1989; Surdam *et al.*, 1984).

Entretanto, a destruição parcial dos ácidos carboxílicos por bactérias abaixo de 80°C com conseqüente aumento da P_{CO2} promove o estabelecimento de condições de tamponamento do pH pela presença de ácidos orgânico e ácido carbônico. Sob pH tamponado, cada incremento na pressão de CO₂ (P_{CO2}) implica a precipitação de carbonatos, e não a sua dissolução (Fig. 5).

Em temperaturas acima de 100°C , a degradação térmica dos ácidos carboxílicos produz metano e dióxido de carbono:



Com a destruição térmica dos ânions dos ácidos carboxílicos, o sistema carbonático volta a ser gradualmente controlado pela P_{CO2}, o que inicialmente causa a precipitação e, após, a dissolução dos carbonatos, gerando porosidade secundária (Surdam *et al.*, 1984) (Fig. 5).

Em temperaturas entre 120 e 160°C , os ânions dos ácidos carboxílicos são completamente

quebrados, dominando novamente um sistema carbonático. No entanto, qualquer aumento na P_{CO_2} produzirá mais dissolução (Morad, 1998).

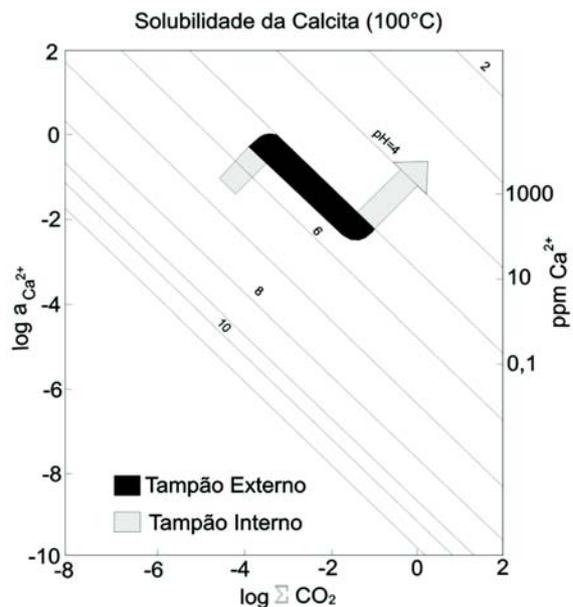


Figura 5 - Representação da solubilidade da calcita a 100° C. Observa-se que sob pH tamponado, o acréscimo da P_{CO_2} ($\log \Sigma CO_2$) corresponde à diminuição da concentração de Ca (ppm Ca^{2+}), representando a precipitação de calcita. Fonte: Surdam *et. al.* (1989).

A decomposição dos carbonatos que precipitam na zona de descarboxilação depende da composição detrítica dos sedimentos, da composição e textura dos carbonatos eogenéticos, e da composição dos fluidos diagenéticos termobáricos circulantes nas porções mais profundas das bacias, que contribuem, com os cátions, para a precipitação dos carbonatos. Se nos sedimentos são abundantes minerais detríticos com Fe reativo, tais como óxidos e hidróxidos de Fe, esmectitas férricas, entre outros, nesta zona precipitam carbonatos ferrosos como anquerita, calcita ferrosa, ou siderita (Surdam *et al.*, 1989; Morad, 1998).

FERRAMENTAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO RECONHECIMENTO DO CIMENTO DOLOMÍTICO

Para o reconhecimento do cimento dolomítico podem ser empregadas diversas ferramentas analíticas de forma integrada, destacando-se:

- petrografia óptica - utilizada no reconhecimento (qualitativo e quantitativo) dos aspectos composicionais, texturais, de porosidade e diagenéticos que permitem a classificação, de-

terminação dos parâmetros de proveniência e história diagenética da rocha analisada;

- colorimetria - usada especialmente para diferenciação entre calcita e dolomita, pois esta permanece incolor quando tingida com solução ácida de Alizarina vermelha "S", enquanto que a calcita torna-se avermelhada. No entanto, para detectar a presença de ferro na dolomita pode-se utilizar solução ácida de Alizarina vermelha "S" com ferricianeto de K, que adquire coloração variando de azul turquesa a esverdeado forte, indicativo do acréscimo no teor de ferro;
- catodoluminescência (CL) - amplamente usada em estudos de diagenese, revela a complexa zonagem dos cimentos, elucidando a história do crescimento dos minerais e facilitando o reconhecimento daqueles que possuem propriedades ópticas semelhantes (calcita e dolomita). Com a catodoluminescência, é possível revelar os sucessivos estágios ou zonas de preenchimento dos espaços pela cimentação, através das mudanças composicionais da água durante o soterramento (Miller, 1995). A qualidade da luminescência revela as variações químicas na amostra, sendo estas entre o Mn e o Fe.
- microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDS (energy dispersive spectrometry) possibilita determinar as morfologias dos cimentos, diferenciando-os composicionalmente, com os teores relativos dos elementos químicos de MgO + CaO, Mn e Fe.
- análise de isótopos estáveis de C e O permite inferências sobre a origem (marinho, meteórico, continental, fermentação e metano) bem como permite calcular a temperatura da precipitação dos carbonatos.
- relação $^{87}Sr/^{86}Sr$ permite inferências sobre a origem dos fluidos (marinho ou meteórico) envolvidos na diagenese.

TEXTURAS DOS CIMENTOS DO GRUPO DAS DOLOMITAS

Os cimentos carbonáticos podem apresentar diferentes texturas, dimensões e distribuições nos poros dos reservatórios, que sugerem as condições diagenéticas onde estes foram precipitados e controlam a qualidade dos reservatórios.

No que se refere aos cimentos de composição dolomítica ou anquerítica, estes desenvolvem

preferencialmente cristais rômnicos (Fig. 6a), com dimensões variando de criptocristalino até macrocristalino, segundo critérios de Wilson & Stanton (1994). Os cimentos podem ocorrer com morfologias de romboedros euédricos (Fig. 6b) até cristais anédricos com dimensões variadas (polimodal) ou uniformes (unimodal). São observados ainda como: a) mosaicos euédricos a anédricos (Fig. 6c), os quais preenchem parcial ou completamente os espaços intergranulares (Fig. 6d); b) cristais poiquilotópicos engolfando os grãos do arcabouço (Fig. 6e); c) dolomitas microcristalinas ou cristais discretos em torno dos grãos do arcabouço (Fig. 6f); d) crescimento secundário, que inicia como pequenas projeções rômnicas, em torno dos grãos detriticos de dolomita, os quais eventualmente desenvolvem crescimento secundário, com orientação óptica igual ou diferente do grão, como um *overgrowth* rômnico contínuo (Wilson & Stanton, 1994) (Fig. 7); e) textura em sela (*saddle dolomite*), caracterizada por uma distorção no retículo cristalino que resulta em faces curvas, em forma semelhante a uma sela (Boggs, 1998; Deer *et al.*, 1997) (Fig. 8a).

O cimento de dolomita num reservatório pode estar preenchendo poros intergranulares (Fig. 6a, 6b, 6c, 6d; Fig. 8b), preenchendo poros com deslocamento ou ainda substituindo grãos detriticos do arcabouço (Fig. 8c), agindo como nucleadores na precipitação do cimento (Fig. 8d) (Dapples, 1971). Segundo Wilson & Stanton (1994), pequenas massas de carbonatos podem evoluir para formas com maiores dimensões, formando nódulos, concreções ou camadas estratificadas, que muitas vezes geram compartimentos isolados, criando barreiras laterais ou verticais ao fluxo de hidrocarbonetos ou de água. Também a presença de bioclastos, parciais ou totalmente substituídos, pode nuclear o cimento carbonático (Fig. 8e, 8f).

Além da variação textural, a dolomita caracteristicamente pode apresentar diferentes composições. Podem ser zonadas, geralmente formadas por cristais romboédricos na porção central, envolvidas por bordas mais claras ou límpidas (Fig. 7). Nestes casos, a porção central do cimento possui uma composição química que varia em direção às bordas. As zonas claras e escuras, concêntricas e alternadas, dos cristais de dolomita observada ao MEV marcam os estágios de crescimento do cimento (Fig. 7) e a variação na composição química, como presença de Fe. Este elemento comumente ocorre nos cristais de dolomita substituindo o Mg, levando à precipitação de anquerita (Klein, 2007). Diferentes composições de dolomita e anquerita podem ser identificadas nos

múltiplos estágios de cimentação, sendo distinguidos por técnicas de tingimento, da catodoluminescência ou com o auxílio do EDS (Boggs, 1998).

Conforme Gawthorpe (1987), o desenvolvimento de diferentes texturas das dolomitas em uma seqüência, fornece informações com respeito à temperatura de sua formação. Em particular, dolomitas em sela (*saddle dolomite*) ou em mosaico sugerem temperaturas mais elevadas (>60°C), indicando precipitação durante soterramentos mais profundos (mesodiagênese). Esta origem é confirmada por dados isotópicos, que demonstram uma diminuição nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ nos cimentos carbonáticos.

EXEMPLOS

Com o desenvolvimento dos estudos de reservatórios siliciclásticos, observa-se cada vez mais a influência da cimentação dolomítica nas propriedades permo-porosas destes. Torna-se necessário não só o reconhecimento da dolomita, mas também o entendimento das suas condições de formação e precipitação no ambiente sedimentar.

Neste sentido, serão apresentados três exemplos (um na Espanha e dois reservatórios de hidrocarbonetos no Brasil), destacando a complexidade da cimentação dolomítica. O objetivo é ilustrar as questões expostas anteriormente acerca das condições de precipitação do cimento de dolomita.

O primeiro exemplo se refere às rochas sedimentares da Espanha, depositadas na porção oeste do Horst Ateca, durante o Triássico Inferior (Morad *et al.*, 1992). São denominados de Buntsandstein e lateralmente equivalem aos arenitos Muschelkalk inferior e médio, da porção leste do referido horst. Os Buntsandstein são depósitos formados por corpos de arenitos lenticulares intercalados com folhelhos, depositados em ambiente marinho raso por um sistema deltaico dominado por processos de extravasamento. São arcósios, bem selecionados de granulometria média a grossa. Os grãos do arcabouço são predominantemente de quartzo, feldspatos, fragmentos líticos e os cimentos dominantes são a calcita e a dolomita.

Os dados geoquímicos e petrográficos obtidos nos cimentos de dolomita e calcita precipitados nos poros destes arenitos sugerem que a precipitação ocorreu numa zona de mistura de águas marinhas e meteóricas, com a contínua influência desta última.

Foram reconhecidos seis estágios de precipitação de carbonatos, iniciando com a dolomita e

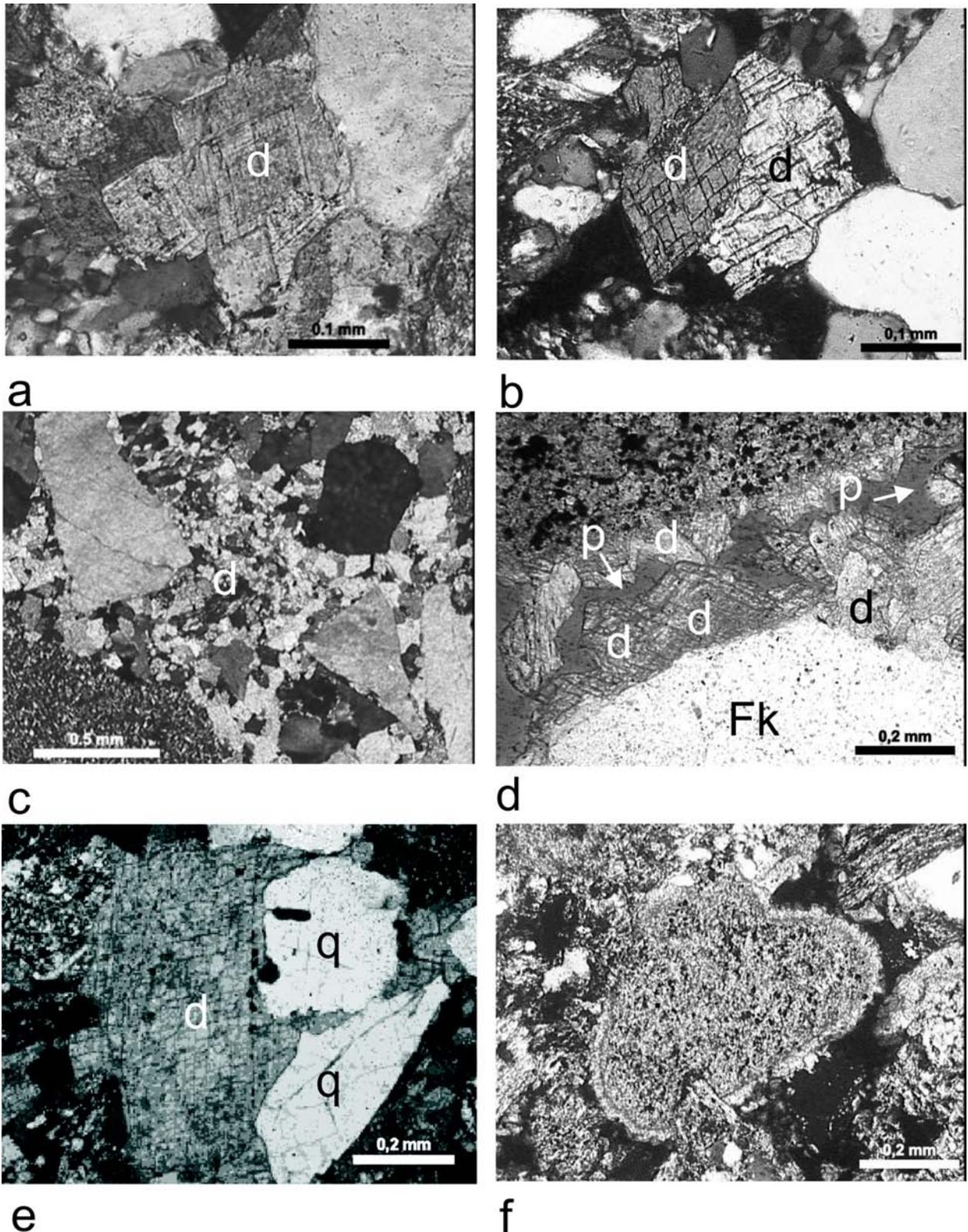


Figura 6 - Micrografias das lâminas petrográficas provenientes do Campo de Camorim (Bacia Sergipe-Alagoas) detalhando:

- a) arenito cimentado por dolomita romboédrica (d) intergranular (nicóis cruzados).
- b) dolomita intergranular subédrica (d) (nicóis cruzados).
- c) mosaico de cristais euédricos e anédricos de dolomitas, preenchendo totalmente o espaço intergranular (nicóis cruzados).
- d) cimento de dolomita romboédrica nas bordas do grão de K-feldspato e fragmento carbonático (frg. carb) projetando-se para o interior do espaço intergranular (p) (nicóis cruzados).
- e) dolomita poiquilótópica (d) corroendo grãos de quartzo (q) (nicóis cruzados).
- f) fragmento de carbonato com franja de dolomitas microcristalinas nas suas bordas (nicóis cruzados).

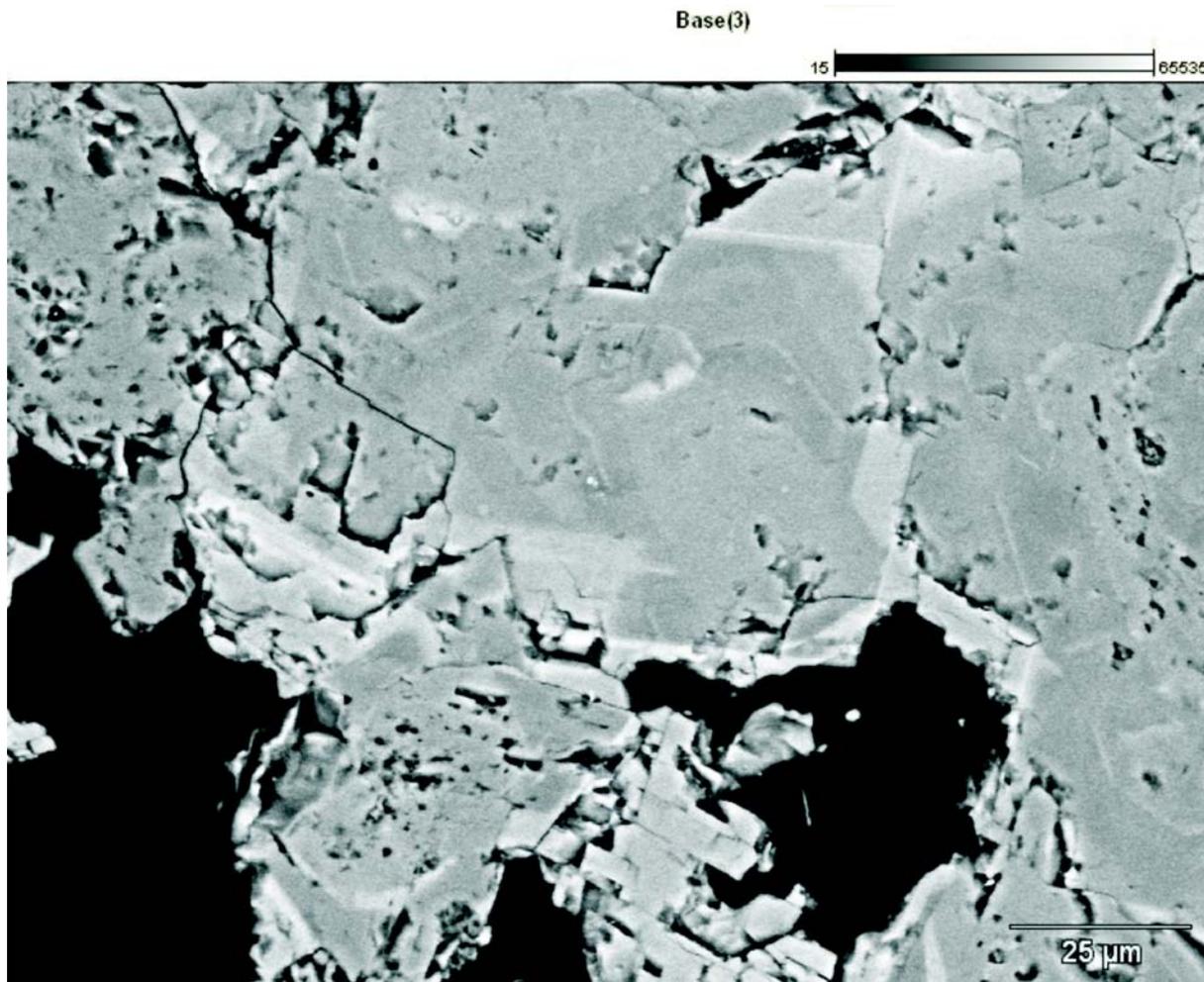
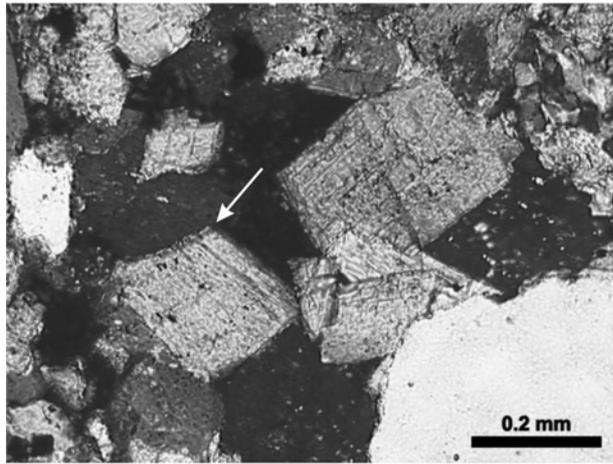


Figura 7 - Micrografia destacando imagem obtida com elétrons retro-espalhados (*back-scattered* - BSE) de lâmina petrográfica de amostra de arenito proveniente de um poço do Campo de Camorim (Bacia Sergipe-Alagoas). O cimento de dolomita (ponto 1) zonada com crescimento secundário (*overgrowths*) de anquerita (ponto 5). Pode-se observar os diferentes estágios de cimentação da dolomita com suas variações composicionais, ou seja, enriquecimento em ferro.

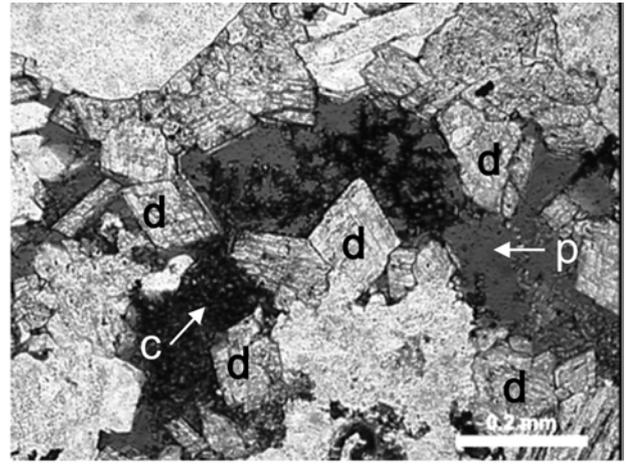
terminando com a calcita. Os aspectos característicos destes carbonatos são os cristais romboédricos, consistindo de bandas concêntricas alternadas de dolomita e calcita syntaxial, além da presença de dolomitas límpidas, ricas em Ca e pobres em Mg, Mn e Fe, seguidas da precipitação de calcita espática. Estas feições, segundo os autores, resultam da influência de águas intersticiais que evoluíram pela mistura de água meteórica-marinha, pois se observa um significativo componente marinho no início da precipitação (dolomita) e a sucessiva diminuição desta ao longo do processo (calcita espática). Análises por microsonda revelaram dolomitas não estequiométricas, ricas em Ca, contendo baixa concentração de Fe e Mn (indicativo de condições oxidantes) e outras dolomitas em bandas mais finas quando comparadas com as anteriores, enriquecidas em Fe e Mn (associada a eventos curtos e condições redutoras). Os autores, a partir da interpretação con-

junta dos dados de isotópicos estáveis (C e O) acompanhados da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sugerem que os carbonatos precipitados tenham sua origem a partir da oxidação de matéria orgânica, da considerável influência de água meteórica, das condições evaporíticas ou de temperaturas altas, além da disponibilidade de Mg e Fe no ambiente. Estes últimos elementos são liberados pela dissolução e caulinição das micas detríticas. Também encontraram filamentos de cianobactérias, sugerindo a indução destas na precipitação dos cimentos carbonáticos, talvez pela produção de CO_2 por respiração microbiana.

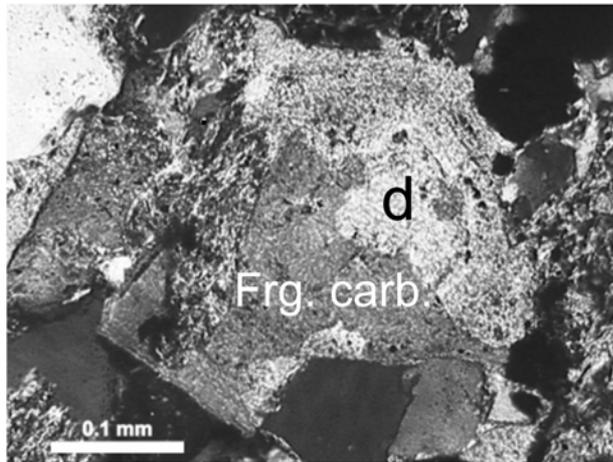
Souza *et al.* (1995) analisaram os arenitos e conglomerados líticos do Membro Carmópolis da Formação Muribeca, um dos principais reservatórios de hidrocarbonetos da Bacia Sergipe-Alagoas. Estas rochas foram depositadas num sistema de leques aluviais, leques deltáicos e deltas entrelaçados que progrediram sobre um embasamento ígneo-



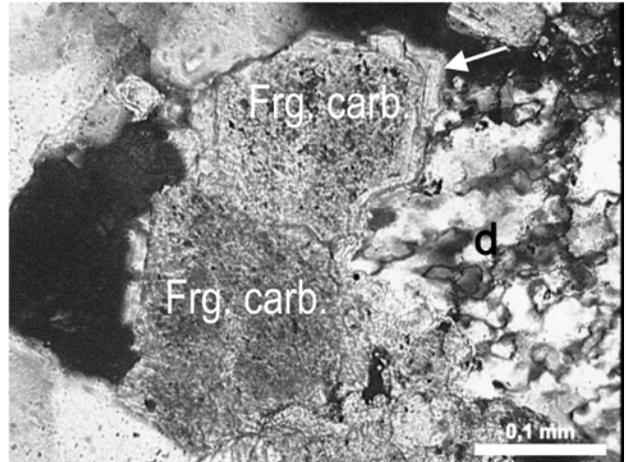
a



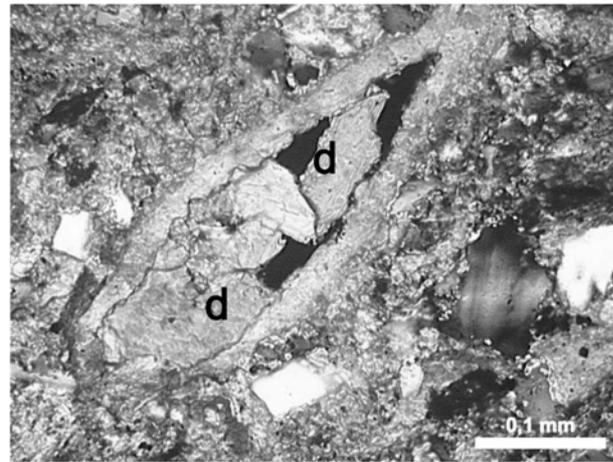
b



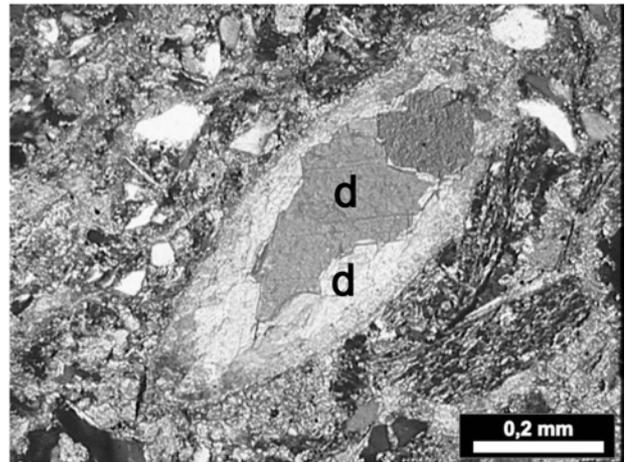
c



d



e



f

Figura 8 - Micrografias das lâminas petrográficas provenientes do Campo de Camorim (Bacia Sergipe-Alagoas) detalhando:

- a) dolomita em sela (*saddle dolomite*) caracterizada pelas faces curvas (nicóis cruzados).
- b) cimento de dolomita romboédrica nas bordas dos grãos, preenchendo parcialmente os poros intergranulares (p) com presença de caulinita (c) (nicóis paralelos).
- c) fragmento carbonático (frg. carb.) substituído por dolomita (nicóis cruzados).
- d) fragmento carbonático nucleando a precipitação do cimento dolomítico (seta) (nicóis cruzados).
- e) bioclasto com interior parcialmente recristalizado para dolomita (d) (nicóis cruzados).
- f) bioclasto completamente recristalizado para dolomita (d) (nicóis cruzados).

metamórfico. No Membro Carmópolis, os cimentos carbonáticos exercem uma forte influência na qualidade do reservatório, onde em algumas porções, a dolomita foi responsável pela sustentação do arcabouço, preservando a porosidade intergranular e impedindo o esmagamento dos grãos dúcteis (fragmentos de rochas metamórficas de baixo grau – ardósias, filitos, xistos) durante o soterramento.

A dolomita, neste reservatório, ocorre principalmente como cristais poiquilótópicos a blocosos, como mosaico intergranular e como romboédrica. Secundariamente, também ocorre como finos cristais entre os planos de clivagem expandidos das micas detríticas.

No Membro Carmópolis a precipitação da dolomita ferrosa/anquerita ocorre sob a forma de crescimento secundário na dolomita não-ferrosa, apresentando um complexo padrão de zanação, com aumento no conteúdo de ferro para as suas bordas (Klein, 2007).

Souza *et al.* (1995) apresentaram uma complexa evolução diagenética a partir da precipitação precoce de carbonato de Ca. Consideraram que a substituição deste carbonato, originalmente marinho (calcita-Mg/aragonita) e calcita meteórica, por dolomita não-ferrosa/anquerita ocorreu devido à ascensão de fluidos termobáricos, no momento do preenchimento do reservatório pelo hidrocarboneto. Fluidos termobáricos são aqueles que provêm das porções mais profundas da bacia, onde a temperatura e a pressão são mais elevadas, desidratando argilominerais e outros minerais hidratados. Estes fluidos podem apresentar elementos químicos em solução tais como Mg e Fe, os quais são disponibilizados para a substituição da dolomita não-ferrosa por dolomita ferrosa/anquerita.

Assim, a origem sugerida para estes carbonatos foi pela redução do sulfato bacteriano, metanogênese e descarboxilação térmica da matéria orgânica. O enriquecimento em ferro foi atribuído aos processos de oxidação da matéria orgânica e redução do sulfato.

O trabalho de Elias *et al.* (2004), desenvolvido na Formação Juruá da Bacia de Solimões (Norte do Brasil), discutiu a evolução diagenética e o controle de qualidade nos principais reservatórios. O desenvolvimento e a produção destes reservatórios são complicados devido ao complexo acamamento de pacotes de arenitos (subarcósios, arcósios e, subordinadamente, sublitarenitos e arcósios líticos), folhelhos, *dolostones* e evaporitos. Os melhores reservatórios são formados por arenitos eólicos e lençóis de areias, que são mais porosos e permeá-

veis. A porosidade é essencialmente primária, mas com acentuada redução devido aos processos de cimentação e compactação. O cimento dolomítico é um dos constituintes diagenéticos mais abundante nos arenitos Juruá.

Nos arenitos eólicos ocorre o predomínio de cimento de dolomita microcristalina que preenche e circunda poros e grãos detríticos. Está relacionada provavelmente ao decréscimo da razão Ca/Mg, devido à precipitação de sulfatos evaporíticos e/ou mistura de água marinha e meteórica. Nos arenitos não eólicos apesar de ocorrer em menor proporção dolomita microcristalina, é mais abundante o cimento de dolomita blocosa, indicativo de um grande suprimento de HCO_3^- , Mg^{2+} e Ca^{2+} dissolvidos em áreas de *sabkha* transicional, o qual contribui significativamente para diminuição da porosidade e permeabilidade, formando barreiras internas, se comparados aos arenitos eólicos. Desta forma, a cimentação dolomítica afeta expressivamente a heterogeneidade interna dos intervalos arenosos e se constitui numa extensa barreira para o fluxo de fluidos.

Portanto, o conteúdo de ferro é inferior no cimento de dolomita pré-compactacional, devido às condições oxidantes durante a fase eodiagenética, onde a precipitação foi predominantemente por fluidos marinhos e de baixa temperatura. No entanto, nos cimentos de dolomita pós-compactacional, ao contrário, ocorre maior concentração de ferro, originado pela descarboxilação da matéria orgânica, devido ao aumento da temperatura e ao soterramento.

Assim sendo, os exemplos acima sugerem que, além de temperatura, os fatores controladores da cimentação dolomítica são: a oxidação da matéria orgânica, a presença de bactérias microbianas, processos de redução de sulfato, metanogênese e descarboxilação, influência de águas marinhas e meteóricas, intensidade da evaporação e dissolução de minerais ferro-magnesianos.

CONCLUSÕES

A presença de cimentação dolomítica nas rochas siliciclásticas é um fator significativo no desenvolvimento de um reservatório, visto que pode ocasionar perda da porosidade.

São vários os fatores que favorecem a precipitação da dolomita em rochas siliciclásticas:

- i. altas temperaturas que liberam o íon Mg^{+2} da água para ser incorporado na dolomita (> de 50°C);

- ii. composição detrítica da rocha (rica em ferro-magnesianos, intra e extra-clastos carbonáticos). A partir das alterações dos minerais, disponibilizam íons de Mg^{+2} e Fe^{+2} e com o consequente aumento da razão de Mg^{+2}/Ca^{+2} ;
- iii. baixa razão Ca^{+}/CO_3^{-2} ;
- iv. composição da água intersticial;
- v. águas evaporíticas, misturas de águas marinhas-meteoríticas, marinhas, as quais disponibilizam o Mg^{+2} (>razão Mg^{+2}/Ca^{+2});
- vi. baixo teor de sulfato, que inibe a precipitação da dolomita;
- vii. conteúdo de Fe^{+2}/Mg^{+2} disponível, o qual pode ser responsável pela formação da dolomita ferrosa com anquerita.

Agradecimentos - Os autores agradecem ao suporte financeiro do Programa de Geologia do Petróleo – ANP, locado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Petrobras por ceder as lâminas petrográficas relativas ao Campo de Camorim (Bacia Sergipe-Alagoas) para a realização deste trabalho. Agradecimentos extensivos a Geóloga Doutora Karin Goldberg e ao Professor Doutor Luis Fernando De Ros, pelas inúmeras sugestões e correções do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- Al-Shaieb, Z. & Shelton, J.W. 1981. Migration of hydrocarbons and secondary porosity in sandstones. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **65** (11):2433-2436.
- Bjørlykke, K.; Ramm, M. & Saigal, G.C. 1989. Sandstone diagenesis and porosity modification during basin evolution. Stuttgart. **Geologische Rundschau**, **78** (1):243-268.
- Boggs Jr., S. 1995. Carbonate Sedimentary Rocks. In: Boggs Jr., S. (Ed.). **Principles of Sedimentology and Stratigraphy**. 2ª ed. New Jersey, Prentice-Hall, p 194-235.
- Boggs Jr., S. 1998. Dolomites. In: Boggs Jr., S. (ed.). **Petrology of sedimentary rocks**. New York, Macmillan Publishing Company, p 484-513.
- Boles, J.R. 1978. Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas: **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 68, p. 13-22.
- Boles, J.R. & Ramseyer, K. 1987. Diagenetic carbonate in Miocene Sandstone Reservoir, San Joaquin Basin, California. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **71** (12):1475-1487.
- Burley, S.D., Kantorwicz, J.D. & Waugh, B. 1985. Clastic diagenesis. In: P.J. Brenchley, & B.P.J. Williams (Eds.). **Sedimentology: Recent developments and applied aspects**. Geological Society Special Publications, 18: 198-226.
- Carothers, W.W. & Kharaka, Y.K. 1980. Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters – implications for the origin of CO_2 . **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **44**: 323-332.
- Choquette, P.W. & Pray, L.C., 1970, Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **54**: 207-250.
- Curtis, C.D. 1977. Sedimentary geochemistry: Environments and processes dominated by involvement of an aqueous phase. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, **286**: 272-353.
- Curtis, C.D. 1978. Possible links between sandstone diagenesis and depth-related geochemical reactions in enclosing mudstones. **Journal of the Geological Society of London**, v.135: 107-117.
- Dapples, E.C., 1971. Physical classification of carbonate cement in quartzose sandstones. **Journal of Sedimentary Petrology**, **41** (1): 196-204.
- Deer, W.A.; Howie, R.A & Zussman, J. 1997. **An Introduction to the Rock-forming Minerals**. Longman, 696 p.
- De Ros, L.F. 1996. **Compositional controls on sandstone diagenesis: Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology**, v. 198: 1-24.
- Dickinson, W.R. 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa, G.G. (ed.) **Provenance of Arenites**, p. 333-361.
- Elias, A.R.D.; De Ros, L.F.; Mizusaki, A.M.P & Anjos, S.M.C. 2004. Diagenetic patterns in eolian/coastal sabkha reservoirs of the Solimões Basin, Northern Brazil. **Sedimentary Geology**, v.169: 191-217.
- Folk, R.L. 1968. **Petrology of sedimentary rocks**. Austin, Texas, Hemphill's, 170p.
- Gawthorpe, R.L. 1987. Burial dolomitization and porosity development in a mixed carbonate-clastic sequence: an example from the Bowland Basin, northern England. **Sedimentology**, **34**: 533-558.
- Garcia, A.J.V.; Morad, S.; De Ros, L.F & Al-Aasm, I.S. 1998. Palaeogeographical, palaeoclimatic and burial history controls on the diagenetic evolution of reservoir sandstones: evidence from the Lower Cretaceous Serraria sandstones in the Sergipe-Alagoas Basin, NE Brazil. In: Morad, S. (ed.). **Carbonate cementation in Sandstones**. Blackwell Science, p.107-140.
- Hardie, L.A. 1987. Perspectives Dolomitization: A critical view of some current views. **Journal of Sedimentary Petrology**, **57** (1): 166-183.
- Hendry, J.P.; Wilkinson, M.; Fallick, A.E. & Haszeldine, R.S. 2000. Ankerite cementation in Deeply buried Jurassic Sandstone Reservoirs of the Central North Sea. **Journal of Sedimentary Research**, **70** (1): 227-239.
- Hutcheon, I. 1990. Aspects of the diagenesis of coarse-grained siliciclastic rocks. In: Mcllreath, I. A. & Morrow, D. W. (Eds.) **Diagenesis**. Geoscience Canada Reprinted Serie 4, Geological Association of Canada. P 165-176.
- Klein, C. 2007. **Cimento Dolomítico em Reservatórios Silicilásticos – O Exemplo do Membro Carmópolis (Formação Muribeca) no Campo de Camorim na Bacia de Sergipe (Brasil)**. Porto Alegre, 122p. Tese de Doutorado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Land, L.S., 1985. The origin of massive dolomite; **Journal of Geological Education**, v.33: 112-125.
- McBride, E. F. 1963. A classification of common sandstones. **Journal of Sedimentary Petrology**, **33**: 664-669.
- McBride, E. F. 1985. Diagenetic processes that affect provenance determinations in sandstone. In: Zuffa, G.G. (ed.) **Provenance of arenites**. D. Reidel Publishing Company. p. 95-113.
- Miller, J. 1995. Cathodoluminescence microscopy. In: Maurice Tucker (Ed.) **Techniques in Sedimentology**, Blackwell Science, Oxford, p.174-190.
- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: Morad, S. (Ed.). **Carbonate cementation in Sandstones**. Blackwell Science, p.1-26.
- Morad, S.; Marfil, R.; Al-aasm, I.S. & Gomez-Gras, D. 1992. The role of mixing-zone dolomitization in sandstone cementation: evidence from the Triassic Buntsandstein, the Iberian Range, Spain: **Sedimentary Geology**, **80**: 53-65.
- Morrow, D.W. 1990a. Dolomite – Part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. In: Mcllreath, I. A. & Morrow, D. W. (eds.) **Diagenesis**. Geoscience Canada Reprinted Serie 4, Geological Association of Canada. P 113-123.
- Morrow, D.W. 1990b. Dolomite – Part 2: Dolomitization models and ancient Dolostones. In: Mcllreath, I. A. & Morrow, D. W. (Eds.) **Diagenesis**. Geoscience Canada Reprinted Serie 4, Geological Association of Canada. P 125 -139.
- Morse, J.W. 1983. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: Reeder, R.J. (Ed.), **Carbonates: mineralogy and chemistry reviews in mineralogy**. v.11, Mineralogical Society of America, Printed by Bookcrafters, Inc Chelsea, Michigan, p. 227 – 264.
- Oxtob, David W. & Nachtrieb, Norman H. 1986. **Principles of modern chemistry**. CBS College Publishing, Philadelphia (EUA), 784p.

- Putnis, A. 1995. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge, Cambridge University, 457p.
- Reeder, R.J., 1983, **Carbonates: mineralogy and chemistry reviews in mineralogy**. v.11, Mineralogical Society of America, Printed by Bookcrafters, Inc Chelsea, Michigan, 394 pp.
- Schmid, S.; Worden, R.H. & Fisher, Q.J., 2004. Diagenesis and reservoir quality of the Sherwood Sandstone (Triassic), Corrib Field, Slyne Basin, west of Ireland. **Marine and Petroleum Geology** (21): 299-315.
- Schmidt, V. & McDonald, D.A. 1979. The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. *In* P.A. Scholle, & Schluger, P.R. (Eds.). **Aspects of diagenesis**., Tulsa, Okla, SEPM p. 175-207 (SEPM Special Publication, n. 29).
- Scoffin, T.P., 1987. **Introduction to carbonate sediments and rocks**. Blackie, Chapman and Hall, New York, 274 pp.
- Souza, R.S.; De Ros, L.F.; & Morad, S. 1995. Dolomite diagenesis and porosity preservation in lithic reservoirs: Carmópolis Member, Sergipe-Alagoas Basin, Northeastern Brazil. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **79** (5):725-748.
- Surdam, R.C.; Boese, S.W. & Crossey, L.J. 1984. The chemistry of secondary porosity. (eds. McDonald, D.A. & Surdam, R.C.) **Clastic diagenesis**. AAPG Memoir 37:127-149.
- Surdam, R.C.; Crossey, L.J.; Hagen, E.S. & Heasler, H.P. 1989. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, **73** (1): 1-23.
- Tissot, B. & Welte, D.H., 1984. **Petroleum formation and occurrence**. New York, Springer-Verlag, 699 p.
- Tucker, M.E. & Wright, V.P. 1990. **Carbonate Sedimentology**. Blackwell Scientific Publications. 482p.
- Tucker, M.E. 2004. **Sedimentary Petrology: An Introduction to the origin of sedimentary rocks**. Blackwell Publishing. 202 p.
- Wilson, M.D. & Stanton, P.T., 1994. Diagenetic mechanisms of porosity and permeability reduction and enhancement. *In*: Wilson, M.D. (Ed.) **Reservoir Quality Assessment and prediction in clastic rocks**. SEPM. Short Course 30, Tulsa, SEPM, 59-118.
- Zuffa, G.G. 1985. Optical analyses of arenites: influence of methodology on compositional results. *In*: Zuffa, G.G. (ed.) **Provenance of arenites**. D. Reidel Publishing Company. p. 165-189.