**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

# *PADRÕES DA AUTIGÊNESE DE CLORITA E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A QUALIDADE DE RESERVATÓRIO DOS ARENITOS CRETÁCICOS DA BACIA DE SANTOS*

ANDRÉA BRESSANI BAHLIS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Karin Goldberg – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Norberto Dani – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Marcelo Ketzer – Instituto do Meio Ambiente, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre, 2011

Bahlis, Andréa Bressani
Padrões da autigênese de clorita e sua influência sobre a qualidade de reservatório dos arenitos cretácicos da Bacia de Santos. / Andréa Bressani Bahlis. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.
[83 f.] il.+ 1 CD-ROM com anexos

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.
Orientação: Prof.Dr. Luiz Fernando De Ros

1. Porosidade. 2. Arenitos-reservatório. 3. Diagênese. 4.Qualidade. 5. Cloritas. I. Título

---

Catalogação na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

## RESUMO

Arenitos do Cretáceo Superior da Bacia de Santos correspondem aos principais reservatórios clásticos de hidrocarbonetos da bacia, localizada na margem leste brasileira. Alguns desses arenitos exibem porosidades anormalmente altas, considerando suas atuais profundidades maiores que 4000 m. A preservação da porosidade nesses arenitos, assim como em diversos outros reservatórios clásticos profundos vem sendo atribuída à inibição da cimentação por crescimentos de quartzo e da dissolução por pressão exercida por franjas e cutículas de clorita autigênica. Por esse motivo, o estudo da distribuição espacial e temporal das cloritas, assim como de seus hábitos, relações paragenéticas e condições genéticas, é de grande importância. Os arenitos cretácicos de Santos são arcósios e arcósios líticos, ricos em fragmentos de rochas vulcânicas (FRV). Clorita é o constituinte diagenético mais abundante, ocorrendo principalmente como franjas e cutículas cobrindo os grãos (*pore-lining*), rosetas preenchendo parcialmente os poros e agregados microcristalinos substituindo grãos. A precipitação de clorita foi favorecida pela presença de cutículas eogenéticas de argila esmectítica, que foram parcialmente preservadas ao longo de contatos intergranulares apertados. Além disso, a composição primária dos arenitos exerceu um controle fundamental na autigênese das cloritas. O enriquecimento de clorita nos arenitos arcósios líticos, ricos em FRV, sugere que esses grãos são uma significativa fonte de íons de Fe e Mg para a precipitação de clorita nesses arenitos. Além dos FRV, minerais pesados instáveis, biotita e intraclastos lamosos atuaram como fonte e/ou substrato para a autigênese da clorita. Adicionalmente à composição primária, a história térmica e de soterramento, assim como o padrão de fluxo de fluidos, certamente tiveram um papel importante na distribuição da diagênese da clorita e na evolução da qualidade dos reservatórios. Prováveis fontes externas de íons devem ter envolvido as reações de transformações de argilominerais esmectíticos em lutitos associados, e a espessa seção de evaporitos Aptianos. Os diferentes hábitos das cloritas exerceram impacto distinto na qualidade dos reservatórios. Cloritas *pore-lining* inibiram a cimentação por quartzo, isolando as superfícies dos grãos de quartzo e reduzindo a nucleação de crescimentos secundários, contribuindo assim para a preservação da porosidade. No entanto, franjas e cutículas finas e descontínuas não foram capazes de inibir efetivamente a cimentação por quartzo, enquanto que as muito espessas reduziram

severamente a permeabilidade dos reservatórios. Rosetas de clorita, por sua vez, não inibiram a cimentação de quartzo e ainda reduziram a porosidade intergranular. Estudos específicos são necessários para um melhor entendimento dos diferentes processos diagenéticos nos arenitos da Bacia de Santos, assim como de sua distribuição temporal, estratigráfica e espacial, de modo a basear o desenvolvimento de modelos que possam efetivamente contribuir para a redução dos riscos durante a exploração por esses reservatórios.

**Palavras-chaves:** cloritas, porosidade, arenitos-reservatório, qualidade, diagênese.

## ABSTRACT

Upper Cretaceous sandstones from the Santos Basin, eastern Brazilian Margin, correspond to the main clastic hydrocarbon reservoirs of the basin. Some of these sandstones show abnormally high porosities, considering their present depths larger than 4000 m. The preservation of porosity in these sandstones, as in other deep clastic reservoirs, has been ascribed to the inhibition of quartz overgrowth cementation and pressure dissolution by rims and coatings of authigenic chlorite. Therefore, the study of the space and time distribution of the chlorites, as well as of their habits, paragenetic relations and genetic conditions, is of great importance. Santos cretaceous sandstones are arkoses and lithic arkoses, rich in volcanic rock fragments (VRF). Chlorite is the most abundant diagenetic constituent, occurring mostly as rims and coatings covering the grains (pore-lining), as rosettes partially filling the pores, and as grain-replacive microcrystalline aggregates. Chlorite precipitation was favored by the presence of eogenetic coatings of smectitic clays, which were partially preserved along tight intergranular contacts. Besides these, the primary composition of the sandstones exerted a key control in chlorite authigenesis. Chlorite enrichment in the lithic arkoses, rich in VRF, suggests that these grains are significant source of Fe and Mg ions for chlorite precipitation in these sandstones. Besides VRF, unstable heavy minerals, biotite and mud intraclasts acted as source or substrate for chlorite authigenesis. In addition to the primary composition, thermal and burial histories, as also the fluid flow patterns, certainly played an important role in chlorite diagenesis and in the evolution of reservoir quality. Probable external ionic sources must have involved the transformation of smectitic clays in associated mudrocks, and the thick section of Aptian evaporites. The diverse chlorite habits exerted distinct impact on the quality of the reservoirs. Pore-lining chlorites inhibited quartz cementation isolating quartz grains surfaces, reducing the nucleation of overgrowths, thus contributing to porosity preservation. However, thin and discontinuous rims and coatings were not able to effectively inhibit quartz cementation, while those very thick severely decreased the permeability of the reservoirs. In turn, chlorite rosettes have not inhibited quartz cementation, but have reduced intergranular porosity nonetheless. Specific studies are required for a better understanding of the diverse diagenetic processes wthin Santos Basin sandstones, as also of their time, stratigraphic and space distribution, in order to support the

development of models that may effectively contribute to the reduction of risks during the exploration for these reservoirs.

**Keywords:** chlorites, porosity, sandstone reservoirs, quality, diagenesis.

# SUMÁRIO

RESUMO ..... 1
ABSTRACT ..... 3
SUMÁRIO ..... 5
ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO ..... 6
**1. INTRODUÇÃO** ..... 7
**2. OBJETIVOS** ..... 9
**3. CONTEXTO GEOLÓGICO** ..... 10
3.1. Evolução Tectônica ..... 11
3.2. Magmatismo ..... 13
3.3. Preenchimento Sedimentar ..... 14
**4. CLORITAS DIAGENÉTICAS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA** ..... 19
4.1. Composição Química ..... 19
4.2. Politipos Estruturais ..... 22
4.3. Origem da clorita em arenitos ..... 27
4.3.1. Substituição de grãos ..... 28
4.3.2. Substituição de argilominerais precursores ..... 29
4.3.3. Neoformação ..... 30
4.4. Impacto das cloritas sobre a qualidade de reservatórios ..... 32
**5. METODOLOGIA** ..... 42
5.1. Levantamento bibliográfico ..... 42
5.2. Petrografia Quantitativa ..... 42
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura ..... 45
5.4. Processamento estatístico e gráfico dos resultados, e elaboração de artigo científico e dissertação ..... 47
**6. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS** ..... 48
**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** ..... 50
**8. ARTIGO CIENTÍFICO** ..... 58
**9. ANEXOS** ..... **Erro! Indicador não definido.**

## ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de Mestrado está estruturada em torno de um artigo submetido ao periódico internacional *Petroleum Geoscience*. Sua organização compreende as seguintes partes principais:

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução ao tema central dessa dissertação, que corresponde à determinação do papel das cloritas autigênicas no controle da qualidade dos reservatórios da Bacia de Santos e sua importância no contexto exploratório de reservatórios profundos.

O capítulo 2 sumariza os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

No capítulo 3 é desenvolvida uma abordagem geral sobre o contexto geológico da Bacia de Santos, sua evolução tectônica e seu preenchimento sedimentar e magmático.

O capítulo 4 apresenta uma revisão dos conhecimentos e conceitos sobre cloritas autigênicas, sua estrutura, composição química, politipos estruturais, possíveis gêneses em arenitos e o impacto que causam na qualidade dos reservatórios. A revisão desses assuntos é fundamental para colocar a autigênese das cloritas no contexto da sucessão dos processos diagenéticos ocorridos nos arenitos estudados, e para avaliar a contribuição desta dissertação sobre a compreensão da evolução da qualidade desses reservatórios.

O capítulo 5 expõe a metodologia utilizada no decorrer deste trabalho.

O capítulo 6 resume as principais observações, interpretações e conclusões do estudo realizado.

As referencias bibliográficas consultadas nos capítulos anteriores são apresentadas no capítulo 7.

O capítulo 8 contém o artigo científico "*Origin and Impact of Authigenic Chlorite in the Upper Cretaceous Sandstone Reservoirs of the Santos Basin, Eastern Brazil*", no qual os resultados obtidos nesta pesquisa são apresentados e discutidos. Esse artigo foi submetido à *Petroleum Geoscience* em 23 de janeiro de 2011.

O CD-ROM em anexo contém imagens adicionais de microscopia eletrônica de varredura, modos elétrons secundários (Anexo A) e elétrons retroespalhados (Anexo B), das cloritas autigênicas estudadas, e tabelas de quantificação petrográfica das lâminas delgadas descritas (Anexo C).

## 1. INTRODUÇÃO

Arenitos turbidíticos, plataformais e deltáicos do Cretáceo superior são os principais reservatórios clásticos da Bacia de Santos, localizada na margem continental leste brasileira. Os reservatórios turbidíticos possuem porosidades anormalmente altas considerando que estão situados a profundidades maiores que 4000 m, o que contrasta com a tendência comum do decréscimo de porosidade com a profundidade em reservatórios clásticos. A clorita é o constituinte diagenético mais abundante e sua presença é interpretada como o fator principal na preservação da porosidade desses reservatórios.

Casos de reservatórios profundos com altos valores de porosidade vêm sendo reportados em todo o mundo, e em alguns casos são interpretados como resultado da inibição da cimentação por quartzo e/ou da dissolução por pressão causada pela presença de franjas ou cutículas de clorita cobrindo os grãos (e.g. Thomson, 1979; McBride, 1981; Dixon *et al.*, 1989; Pittman *et al.*, 1992; Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Spötl *et al.*, 1994; Grigsby, 2001; Bloch *et al.*, 2002; Anjos *et al.* 2003; Salem *et al.*, 2005; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Berger *et al*., 2009). No entanto, os processos, fontes e as condições de temperatura e composição dos fluidos responsáveis pela formação de cloritas autigênicas ainda são pouco compreendidos.

A autigênese de clorita comumente envolve múltiplas fontes de íons e/ou materiais precursores, como fragmentos vulcânicos e outros grãos detríticos ferro-magnesianos (e.g. Morad, 1990; De Ros *et al.*, 1994; Surdam & Boles, 1979; Larese *et al.*, 1984) e a transformação de argilominerais esmectíticos (e.g. Chang *et al*., 1986; Humphreys *et al*., 1994; Anjos *et al*., 2003), ou de odinita, bertierina e fases equivalentes de 7 Å do grupo das verdinas (e.g. Odin, 1988; Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Gould *et al*. 2010). Esses precursores eodiagenéticos são formados em contextos diferentes, como também podem ser muito diversas as fontes de íons para sua precipitação e para a formação de cloritas na mesodiagênese.

Estudos que contribuam para a compreensão da gênese de cloritas autigênicas, bem como sua distribuição temporal, estratigráfica e geográfica, são de grande importância para a exploração de reservatórios profundos, por contribuírem

para a redução dos riscos na exploração através da elaboração de modelos preditivos da qualidade desses reservatórios.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar os principais processos de modificação da porosidade dos arenitos neocretácicos da Bacia de Santos, particularmente quanto ao papel das cloritas autigênicas no controle da qualidade destes reservatórios.

Dentre os objetivos específicos a serem atingidos, destacam-se:

1) Caracterizar as texturas, constituintes detríticos, constituintes diagenéticos e tipos de poros nos arenitos analisados;

2) Descrever os constituintes diagenéticos quanto aos hábitos, teores, localização, distribuição e suas relações paragenéticas com os constituintes detríticos, diagenéticos e poros;

3) Analisar a distribuição dos processos diagenéticos em relação à composição detrítica dos arenitos;

4) Definir os parâmetros deposicionais e pós-deposicionais atuantes sobre a autigênese das cloritas;

5) Avaliar o impacto que das cloritas sobre a porosidade e permeabilidade dos reservatórios.

## 3. CONTEXTO GEOLÓGICO

As rochas analisadas neste trabalho compreendem arenitos e lutitos santonianos a maastrichtianos de poços perfurados na Bacia de Santos. Por questões de confidencialidade, no entanto, a localização dos mesmos não pode ser divulgada.

A Bacia de Santos está localizada na região sudeste da margem continental brasileira (Fig. 1), entre os paralelos 23° e 28° Sul. Esta bacia abrange os litorais dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, totalizando uma área de aproximadamente 350.000 km$^2$, constituindo a maior bacia offshore do país. Seus limites são definidos a norte pelo Arco de Cabo Frio e a sudoeste pelo Alto de Florianópolis, os quais a separam das bacias de Campos e Pelotas, respectivamente.

**Figura 1:** Localização da Bacia de Santos no sudeste do Brasil. Modificado de Anjos *et al*. 2003.

O limite leste da bacia é definido pelo Platô de São Paulo, feição fisiográfica mais notável da Bacia de Santos, caracterizada por comportar grandes volumes de sal (Fig. 2).

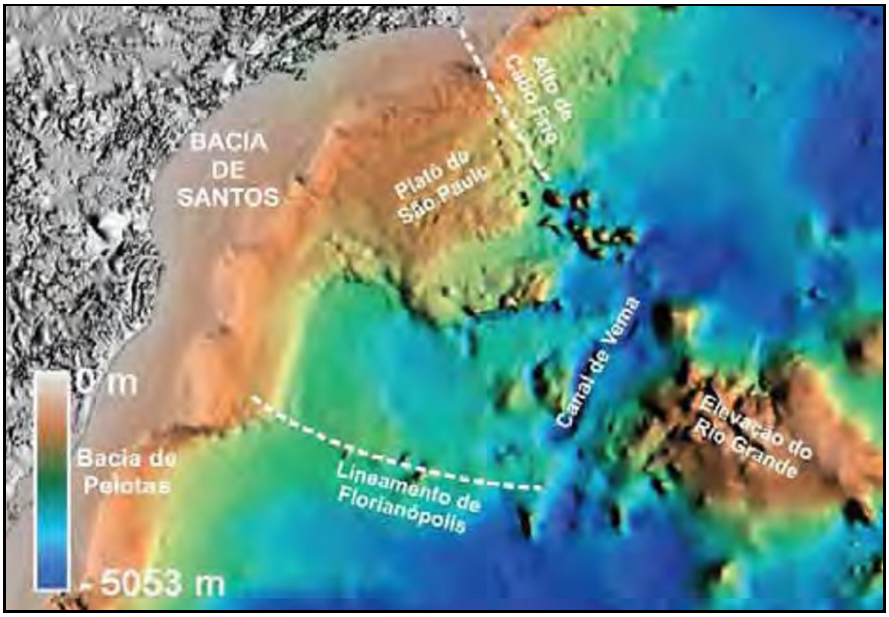



**Figura 2:** Carta de relevo submarino de Mohriak (2004), podendo-se observar as principais feições geomorfológicas da bacia.

A oeste, a bacia é limitada pela Serra do Mar, conjunto de escarpas onde afloram rochas granítico-gnáissicas Pré-cambrianas. Mais a oeste estão as rochas sedimentares da Bacia do Paraná (Fig. 1), cobertas em quase toda sua extensão pelo vulcanismo toleítico da Formação Serra Geral.

O embasamento cristalino da Bacia de Santos, disposto obliquamente em relação ao processo de estiramento da crosta, é caracterizado por granitos e gnaisses de idade pré-cambriana pertencentes ao complexo Costeiro e metassedimentos da Faixa Ribeira. As rochas depositadas na bacia não afloram e, por esse motivo, o conhecimento de sua estratigrafia advém da perfuração de poços e do registro de linhas sísmicas.

### 3.1. Evolução Tectônica

A Bacia de Santos tem sua origem relacionada à abertura do Atlântico Sul, durante o Cretáceo inferior. A formação de um longo e estreito rifte, ocasionada por soerguimento crustal de origem térmica, foi responsável pela separação do Supercontinente Gondwana em duas placas distintas (Sul-americana e Africana) e pela formação das bacias marginais brasileiras.

Ainda no Cretáceo inferior (Neocomiano), desenvolveu-se um sistema de zonas de transferência de direção geral NW-SE, associadas a rifteamento oblíquo (Meisling *et al*., 2001). As principais zonas detectadas são as zonas de transferência

do Rio de Janeiro, Curitiba e Florianópolis (Fig. 1). Com o prosseguimento da distensão, extensos derrames vulcânicos de natureza toleítica foram extravasados através de fissuras durante o Eocretáceo.

As calhas formadas pela acomodação dos blocos durante a fase rifte foram sendo preenchidas por sedimentos clásticos continentais. Nesta época, foram depositados os calcários estromatolíticos que correspondem às rochas-reservatório da sequência pré-sal (Formação Barra Velha, Tab. 1). Durante o Aptiano, uma seqüência evaporítica com aproximadamente 1000 m de espessura foi depositada em condições transicionais em um proto-oceano. Essa espessa sequência evaporítica se tornou um eficiente selo, aprisionando o óleo nos reservatórios pré-sal.

A separação efetiva dos continentes, com a entrada definitiva do mar, propiciou o amplo desenvolvimento de uma plataforma carbonática durante o Albiano. A fase de subsidência térmica na bacia tem início com a formação da crosta oceânica, causando um basculamento generalizado da plataforma. Depósitos de leques aluviais e deltáicos na porção proximal dessa plataforma carbonática indicam movimentações tectônicas na região continental adjacente. Os processos de escorregamento gravitacionais sobre o sal começam na mesma época, dando início à halocinese na bacia (Pereira *et al.* 1986). Duas seqüências transgressivas foram depositadas durante o Neo-Albiano e Turoniano, cobrindo a plataforma carbonática.

No Neocretáceo, quatro episódios de progradação preencheram a bacia, associados a expressivas movimentações da área adjacente. Zálan *et al.* (2005) propõem que nesta época ocorreu um soerguimento de natureza epirogenética da crosta continental em resposta à passagem da Placa Sul-Americana sobre uma anomalia térmica (hot spot de Trindade). Este soerguimento deu origem a um megaplanalto de cerca de 300 000 km² (Serra do Mar Cretácea) que se tornou a principal área fonte dos sedimentos coniacianos-maastrichtianos da Bacia de Santos.

Um hiato deposicional de expressão em toda a bacia marca a passagem do Cretáceo para o Terciário e também o final do soerguimento da área fonte (Superfície Japi, que nivelou a área fonte em torno de 2000 m em relação ao nível do mar).

O falhamento e colapso da Serra do Mar Cretácea iniciaram no Paleogeno. A crosta continental fendeu-se e afundou-se em diversas áreas lineares formando-se corredores de grabens (riftes) paralelos à costa. Por efeito desses movimentos

tectônicos na área continental, encaixou-se uma importante drenagem com direção NE, correspondente ao atual rio Paraíba do Sul.

O Rifte Litorâneo (ex. a drenagem do Rio Guandu no Gráben da Guanabara) é o provável alimentador das areias mesoeocênicas da Bacia de Santos, enquanto que o rio Paraíba do Sul é responsável pela grande acumulação de sedimentos terciários na Bacia de Campos. A seqüência terciária mais expressiva nesta bacia quando comparada à Bacia de Santos se deve, possivelmente, à maior área de rifte drenado pelo Rio Paraíba do Sul que a área emersa do Rifte Litorâneo e às maiores altitudes das bordas do Rifte do Paraíba do Sul (Zálan *et al*. 2005).

Na transição Terciário/Quaternário ocorreram novas movimentações de blocos no Cinturão Ribeira, que deformaram sedimentos nas bacias continentais neles encaixadas (Bacoccoli & Aranha, 1984). A região continental adjacente à Bacia de Santos possui ainda hoje uma sismicidade relativamente acentuada, denotando que esta área continua sujeita a reajustes tectônicos nos dias atuais.

### 3.2. Magmatismo

O início do rifteamento da margem continental sudeste brasileira, ocorrente a sul da Zona de Transferência de Florianópolis, foi contemporâneo a um imenso extravasamento de magmas basálticos continentais atribuídos ao hot spot Tristão da Cunha (Meisling *et al*., 2001). Essas erupções cobriram parte da Bacia de Santos durante o Eocretáceo e são correlacionáveis aos derrames basálticos toleíticos da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná.

A Formação Camboriú abrange esses derrames eocretácicos sotopostos ao preenchimento sedimentar da Bacia de Santos, constituindo o embasamento econômico da bacia. Essa formação caracteriza-se por basalto holocristalino de granulação média e textura ofítica, composto principalmente por plagioclásio e augita pouco alterados (Pereira & Feijó, 1994).

Além dos derrames basálticos associados ao embasamento econômico (130? Ma), outros dois eventos magmáticos anteriores à fase drifte foram identificados por Moreira *et al.* (2007): basaltos subaquosos intercalados à seção rifte (121-130 Ma) e na porção inferior do pós-rifte (118 Ma). Segundo Meisling *et al*. (2001) a atividade vulcânica continuou durante o Aptiano no sul da Bacia de Santos, próxima do Alto de Florianópolis e da Elevação de Rio Grande (Fig. 2). O vulcanismo aptiano assoalha uma subacia a SW do Platô de São Paulo (Modica & Brush, 2004). Jackson *et al.* (2000) propõem inclusive que a formação dos evaporitos aptianos

está em parte relacionada com o vulcanismo, com base na geoquímica e mineralogia dos evaporitos. Os derrames do Aptiano são difíceis de ser reconhecidos com a sísmica por estarem associados às estruturas do sal.

Na fase drifte, cinco períodos de atividades magmáticas foram identificados por Oureiro (2006): Albiano, Santoniano, Maastrichtiano, Paleoceno e Eoceno. O vulcanismo do Neocretáceo está associado a influência do hot spot Trindade, ao aumento da taxa de subsidência da bacia e a outras feições vulcânicas e tectônicas presentes no continente com o surgimento da Serra do Mar. As rochas magmáticas extrusivas do Paleoceno e do Eoceno compõem dominantemente estratovulcões de formato cônico, constituídos principalmente de hialoclastitos e rochas piroclásticas (Moreira *et al.*, 2007).

### 3.3. Preenchimento Sedimentar

As fases de tectonismo rifte (Hauteriviano ao início do Aptiano) e de subsidência térmica da bacia (a partir do Neoaptiano) estão registradas por espessos pacotes de sedimentos siliciclásticos, evaporíticos e carbonáticos, com 10 a 12 km de espessura nos principais depocentros, representados pelas formações Piçarras e Itapema (fase rifte), e Barra Velha, Ariri e Guarujá (pós-rifte), que compõem o Grupo Guaratiba (Tab. 1; Fig. 3).

O Grupo Camburi inicia-se no Albiano e prolonga-se até o final do Cenomaniano, sendo composto pelas formações Florianópolis, Guarujá e Itanhaém, interdigitadas lateralmente. A Formação Florianópolis corresponde às fácies proximais e é constituída por conglomerados, arenitos e folhelhos, sendo interpretada genericamente como sistemas de leques aluviais e deltáicos (Tab. 1; Fig. 3). A Formação Guarujá é composta por carbonatos e folhelhos associados à implantação de uma plataforma carbonática. A plataforma interna é representada por folhelhos e calcilutitos de um sistema lagunar e calcirruditos e calcarenitos oolíticos e/ou oncolíticos pertencentes ao banco raso em borda de plataforma. Na plataforma externa foram depositados calcilutitos e margas gradando ou interdigitando-se a folhelhos escuros nas porções baciais. A Formação Itanhaém compreende as fácies distais, dominantemente folhelhos e subordinadamente margas. Interacamadados à esta formação encontram-se depósitos arenosos de sistemas originados por fluxo gravitacionais densos, que correspondem ao Membro Tombo (Tab. 1; Fig. 3).

A fase eminentemente transgressiva da Bacia de Santos termina no Mesoturoniano, sendo o Senoniano caracterizado por quatro episódios fortemente

regressivos, retratados pelas formações Santos, Juréia e Itajaí-Açu (Grupo Frade) (Tab. 1; Fig. 3). Tratam-se de sedimentos depositados desde os leques aluviais até as águas profundas. A Formação Santos consiste em conglomerados avermelhados depositados por leques aluviais, enquanto que a formações Juréia e Itajaí-Açu correspondem a arenitos, siltitos e folhelhos depositados em ambiente continental e de plataforma rasa (Formação Juréia) e em plataforma distal, talude e bacia (Formação Itajaí-Açu). Os arenitos turbidíticos do Membro Ilhabela (Formação Itajaí-Açu), assim como os arenitos marinhos rasos da Formação Juréia, compreendem reservatórios de óleo e gás. A deposição dessas unidades foi acompanhada de importante vulcanismo básico e foi contemporânea à fase de auge da halocinese na província de estruturas diapíricas.

O fim do Cretáceo é marcado por uma ampla discordância regional. As formações Ponta Aguda, Iguapé e Marambaia (Grupo Itamambuca), depositadas no Terciário, formam um conjunto plataforma-talude-bacia em geral transgressivo e são recobertas pelos sedimentos quaternários da Formação Sepetiba (Tab. 1; Fig. 3).

**Tabela 1:** Resumo das características de cada formação da Bacia de Santos, baseado em Moreira *et al.* (2007).

| Grupo | Formações | Características | Interpretação | Observações |
|---|---|---|---|---|
| Itamambuca | Formação Sepetiba | Areias grossas a finas, quartzosas, feldspáticas, glauconíticas e coquinas de moluscos, briozoários e foraminíferos | Leques costeiros | Pleistoceno; cobertas por sedimentos atuais do fundo marinho |
| | Formação Ponta Aguda | Conglomerados finos, arenitos grossos a finos, quartzosos, com sedimentos pelíticos intercalados | Ambientes desde continental fluvial até costeiros e de plataforma rasa | Períodos Neógeno e Paleógeno |
| | Formação Iguapé | Calcarenitos e calcirruditos bioclásticos intercalados com argilitos, siltitos, margas e conglomerados | Ambiente de plataforma rasa | Limita o Oligoceno do Eoceno |

| Grupo | Formações | | Características | Interpretação | Observações |
|---|---|---|---|---|---|
| | Formação Marambaia | Membro Maresias | Folhelhos e margas interacamadados com arenitos médios a finos com ciclos de gradação normal ou maciço (Membro Maresias) | Fluxos gravitacionais turbidíticos. Ambiente marinho de talude e bacia | |
| Frade | Formação Itajaí-Açu | Membro Ilhabela | Predominantemente folhelhos cinza-escuro. Membro Ilhabela: arenitos turbidíticos médios a finos | Plataforma distal, talude e bacia | Reservatórios estudados neste trabalho |
| | Formação Juréia | | Siltitos, arenitos médios, finos e muito finos, pelitos e calcilutitos | Ambiente continental e de plataforma | |
| | Formação Santos | | Sedimentos conglomeráticos avermelhados | Leques aluviais | |
| Camburi | Formação Itanhaém | Membro Tombo | Folhelhos e margas. Membro Tombo: arenitos médios a finos, raramente grossos, arcóseos, com ciclos de gradação normal, ou maciços | Fluxos turbidíticos, em ambiente marinho de talude e bacia | Neoalbiano. Datação por foraminíferos plantônicos e palinomorfos |
| | Formação Florianópolis | | Arenitos e folhelhos | Sistemas de leques aluviais e deltáicos | |
| | Formação Guarujá | | Folhelhos e calcilutitos, calcirruditos e calcarenitos oolítico/oncolíticos, e calcilutitos e margas gradando a folhelhos escuros | Plataforma carbonática interna (sistema lagunar e banco raso em borda de plataforma) e externa | Ocorrência de potenciais intervalos geradores. Início da fase Drifte |

| Grupo | Formações | Características | Interpretação | Observações |
|---|---|---|---|---|
| Guaratiba | Formação Ariri | Espessos pacotes de evaporitos compostos predominantemente por halita e anidrita | Ambiente marinho restrito e sabkhas | Neoaptiano |
| | Formação Barra Velha | Calcários estromatolíticos, laminitos microbiais, lutitos ricos em talco e argilas magnesianas | Lago/mar epicontinental | Reservatórios pré-sal |
| | Formação Itapema | Intercalações de calcirruditos, constituídos por conchas de pelecípodes, e folhelhos escuros, ricos em matéria orgânica. Conglomerados e arenitos (fácies proximais) | Lacustre | Fase Rifte |
| | Formação Piçarras | Conglomerados e arenitos polimíticos com fragmentos de basalto (porções proximais), arenitos e siltitos de composição talco-estevensítica e folhelhos escuros ricos em matéria-orgânica (porções lacustres) | Leques aluviais e lacustre | |
| | Formação Camboriú | Basalto cinza-escuro, holocristalino, de textura ofítica | Derrames basálticos | Eocretáceo |

Os reservatórios clásticos principais, objetivos do estudo proposto, são arenitos turbidíticos santonianos a maastrichtianos da Formação Itajaí-Açu, Membro Ilhabela, e arenitos marinhos rasos da Formação Juréia. Estes reservatórios comumente ocorrem em profundidades maiores do que 4000 m devido ao acentuado estiramento crustal e aos episódios regressivos do Senoniano, que imprimiram um forte caráter subsidente à Bacia de Santos (Sombra *et al.*, 1990).

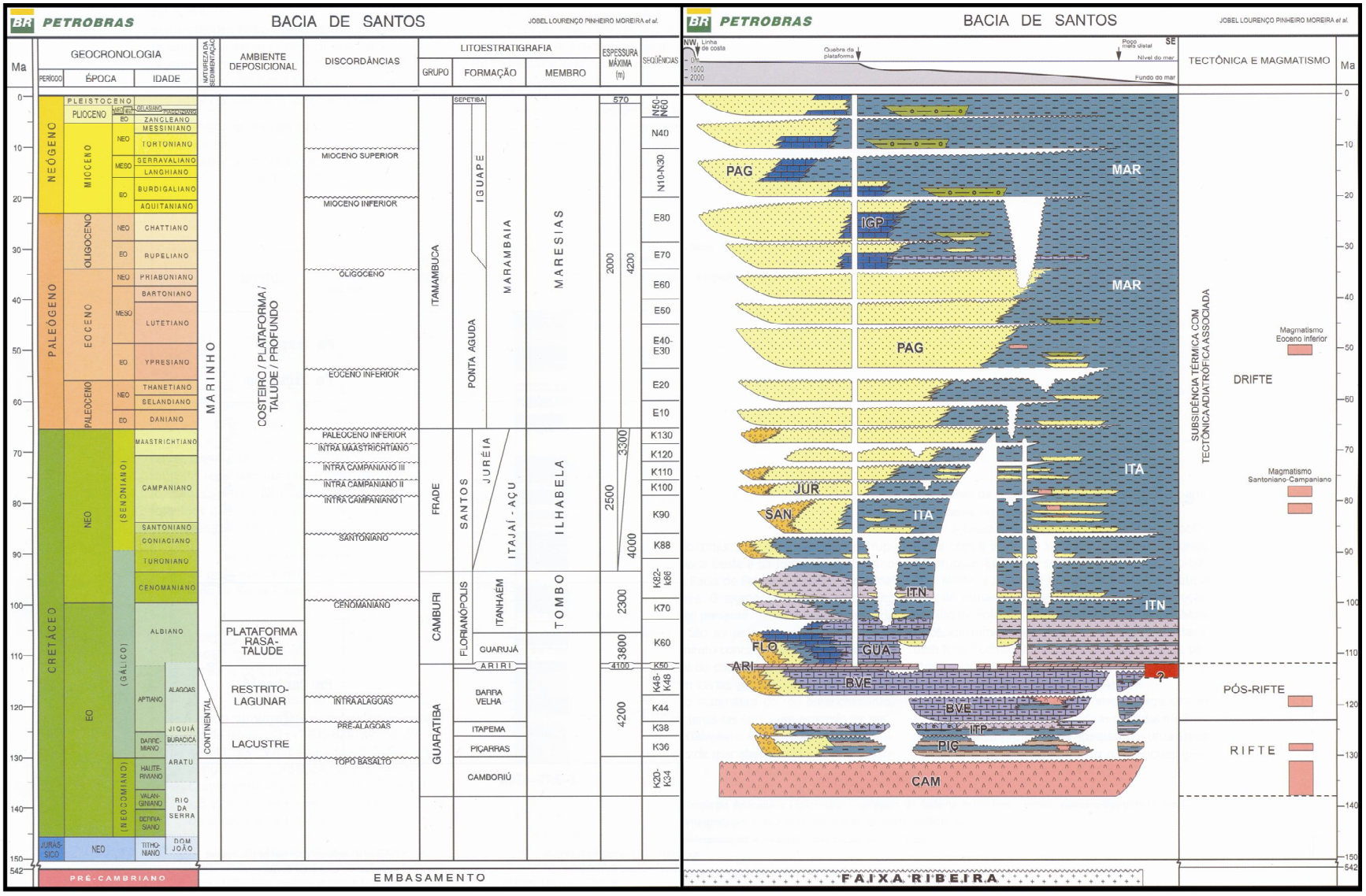



**Figura 3:** Coluna estratigráfica da Bacia de Santos. Extraída de Moreira *et al.* (2007).

# 4. CLORITAS DIAGENÉTICAS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA

## 4.1. Composição Química

Cloritas são aluminossilicatos hidratados cuja estrutura 2:1:1 (Figura 4) é caracterizada pela alternância entre folhas octaédricas de MgOH (folha brucítica) e camadas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas (2:1) (Caritat *et al.* 1993; Worden & Morad, 2003). As camadas 2:1 são negativamente carregadas e possuem Al e Si nas folhas tetraédricas, e $Mg^{+2}$, $Fe^{+2}$ e/ou $Al^{+3}$, raramente $Fe^{+3}$ nas octaédricas. A folha octaédrica adicional de MgOH é carregada positivamente. A fórmula geral da clorita pode ser representada por $(Mg, Al, Fe)_{12}$ $[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_{16}$ sendo possível ocorrer soluções sólidas em todos os sítios (Worden & Morad, 2003).

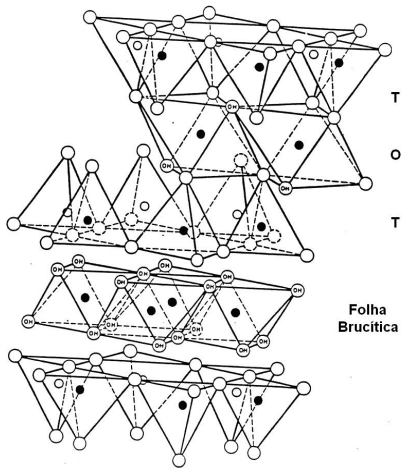



**Figura 4:** A estrutura da clorita é composta por camadas 2:1 (T-O-T) alternadas com folhas brucíticas. Extraído de Grim (1968).

Cloritas diagenéticas, quando comparadas a cloritas metamórficas de similar conteúdo total de Al, tendem a ter maior conteúdo de Si e menores quantidades de (Fe + Mg) e de totais de cátions nos sítios octaédricos (Curtis *et al.*, 1985; Hillier & Velde, 1991), significando que elas tem mais Al octaédrico e menos Al tetraédrico do que as cloritas metamórficas. Durante o aumento da profundidade de soterramento, as cloritas diagenéticas tornam-se menos silicosas, mais ricas em (Fe + Mg) e aumenta a ocupação dos octaedros. Essa transição precisa ser acompanhada pelo aumento do Al dos tetraedros e diminuição do Al dos octaedros se o alumínio é conservado na escala estrutural da clorita (Hillier & Velde, 1991), e por isso alguns geotermômetros procuram avaliar a temperatura de formação das cloritas diretamente pelo teor de Al dos tetraedros (Cathelineau, 1988).

O aumento do Al nos sítios tetraédricos de cloritas autigênicas com o crescente soterramento (Figura 5) foi documentado em diversos trabalhos (e.g. Curtis, 1985; Jahren & Aagaard, 1989 e 1992; Grigsby, 2001), suportando a hipótese de que a temperatura é um controle significativo na formação das cloritas. Jahren (1991) observou essa variação química em cristais individuais de clorita. Analisando a borda e o centro dos cristais autigênicos, ele pôde observar que o Al dos tetraedros aumenta sistematicamente do centro para as margens dos cristais (Figura 6), o que evidencia a contínua recristalização da clorita, consistente com o processo de dissolução-reprecipitação denominado *Ostwald ripening*. Segundo Jahren & Aagaard (1992), esse crescimento dinâmico da clorita implica que a superfície de cada cristal se forma em equilíbrio com a evolução da composição da água intersticial em qualquer temperatura e que o interior do cristal retém a sua composição original. Esses autores ressaltam que o conteúdo de Al nos sítios tetraédricos pode ser utilizado apenas como um indicador da temperatura de formação das cloritas, contrariando a idéia de que o teor de Al dos tetraedros possa ser utilizado diretamente como um geotermômetro (e.g. Cathelineau & Nieva, 1985). Isso porque, em sistemas sedimentares, o conteúdo de Al nos tetraedros não é só função da temperatura de formação da clorita, mas também da sua história de amadurecimento (*ripening history*) e da composição da rocha hospedeira (Jahren, 1991).

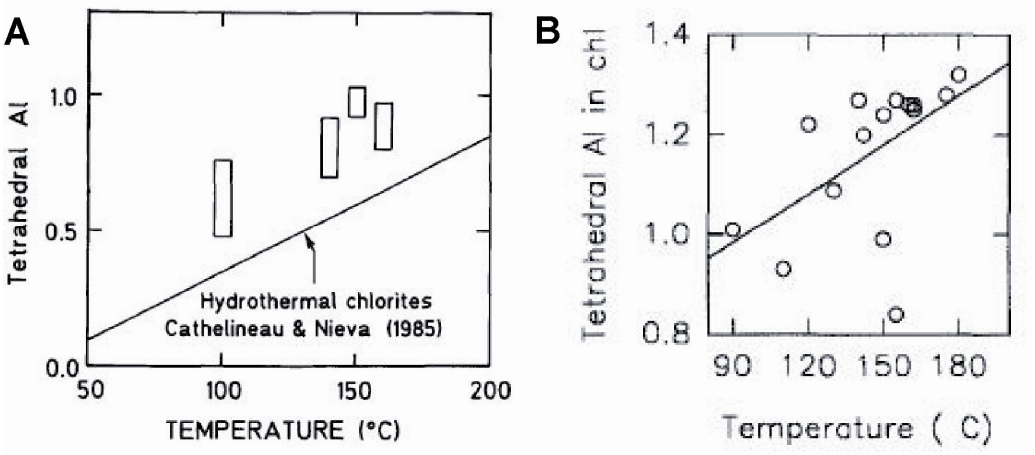



**Figura 5:** Relação do Al dos sítios tetraédricos com a temperatura. **A)** Extraído de Jahren & Aagard (1989). Aumento do Al nos tetraedros das cloritas em reservatórios clásticos offshore da Noruega, comparado com aquele observado nas cloritas hidrotermais de Los Azufres, proposto por Cathelineau & Nieva (1985); **B)** Al dos tetraedros *vs.* temperatura documentado por Jahren & Aagaard (1992).

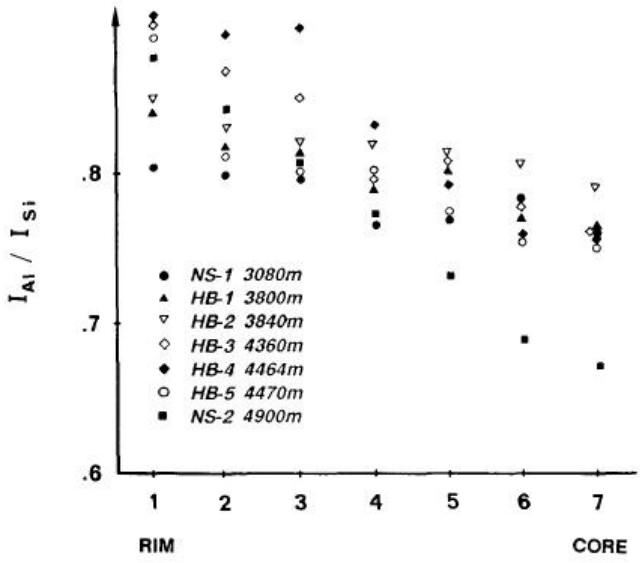



**Figura 6:** Extraído de Jahren (1991). Intensidade do raio-X de Al/Si *vs.* posição em cristais individuais de clorita, revelando o decréscimo da razão Al/Si da margem (RIM) para o centro (CORE) de um mesmo cristal.

Além disso, Curtis (1985) e Jahren & Aagaard (1992) verificaram variações no conteúdo de (Fe + Mg) nos sítios octaédricos das cloritas. Em ambos os trabalhos, observou-se um aumento do (Fe + Mg) nos octaedros com a temperatura, o que foi relacionado com a eliminação das camadas interestratificadas residuais de esmectita (no caso dos arenitos analisados por Curtis) e explicado por Jahren & Aagaard (1992) pelas diferenças na composição da rocha hospedeira e do mineral precursor. Essa variação composicional, no entanto, não foi constatada em escala de grão (Jahren, 1991).

A composição das cloritas autigênicas neoformadas é, portanto, determinada pela pressão e temperatura, composição da rocha hospedeira, composição dos fluidos e taxa de crescimento (Caritat *et al.*, 1993). Cabe ressaltar, porém, que as cloritas diagenéticas aparecem por vezes interestraficadas com esmectitas, vermiculitas, serpentinas, argilominerais ferrosos 7Å e/ou ilitas (Caritat & Walshe, 1990; Ryan e Reynolds, 1996), geralmente como resultado da transformação desses minerais. Nesses casos, a composição do mineral precursor terá influência sobre a composição da clorita formada. Por exemplo, argilas ferrosas 7Å evoluem para clorita ferrosa (chamosita) com o soterramento (e.g. Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008), enquanto que cloritas formadas através da destruição mesogenética da caulinita são tipicamente ricas em alumínio (Boles & Franks, 1979).

### 4.2. Politipos Estruturais

Paralelamente às mudanças químicas, as cloritas diagenéticas sofrem uma evolução sistemática dos diferentes polítipos estruturais com o aumento do grau diagenético (Caritat *et al.*, 1993). O politipo de clorita é definido pela maneira na qual as folhas 2:1 e as folhas brucíticas são empilhadas na direção z. Seis politipos são teoricamente possíveis (Bailey & Brown, 1962), mas somente cinco são observados na natureza: IIb (β=97°), Ib (β= 90°), Ib (β=97°), Ib desordenado ($Ib_d$) e Ia (β=97°), onde b indica que a célula tem simetria monoclínica (97°) ou ortohexagonal (90°) (Spötl *et al.* 1994). As diferenças estruturais entre os politipos I são dadas pela variação na posição das folhas de hidroxila (folha brucítica) em relação às camadas fixas 2:1, enquanto que o politipo IIb apresenta diferente orientação da folha de hidroxila (Figura 7) (Hayes, 1970).

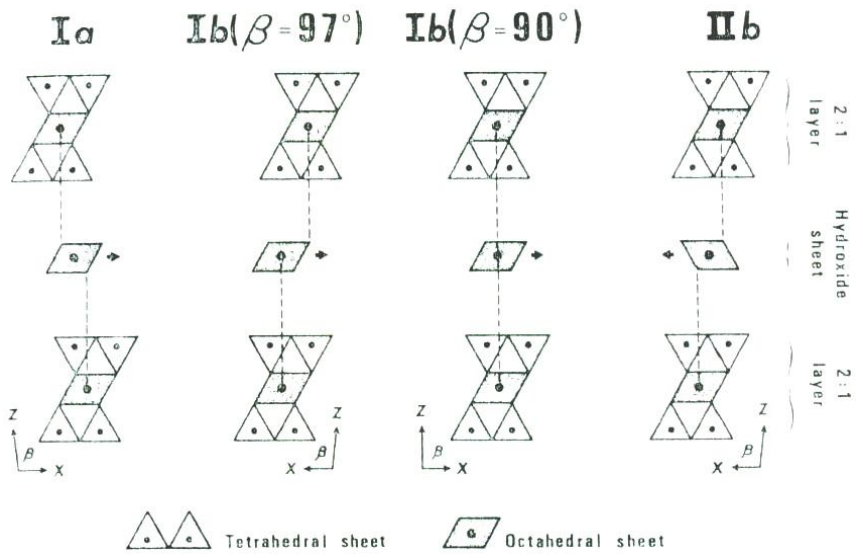



**Figura 7:** Extraído de Hayes (1970). Desenho esquemático de quatro politipos de clorita na projeção (001). As linhas tracejadas enfatizam as diferenças na posição das folhas de hidroxila em relação às camadas 2:1. Notar que a folha de hidroxila do politipo IIb é rotada 180° em referencia a estrutura dos politipos I.

Os politipos são distinguíveis através de analises de raios X por suas reflexões *h0l* (Figura 8). Segundo Hayes (1970), o padrão da clorita IIb e das micas são quase idênticos no range crítico 2.2-2.6Å, particularmente se as reflexões são alargadas pelo tamanho de grão fino e pela imperfeição do cristal. A identificação dos politipos Ia e Ib (β=97°), no entanto, são menos dificultadas pelas micas. A reflexão 203 em 2.44Å diagnóstica do politipo Ib (β=97°) é particularmente larga e difusa mesmo em cristais puros e bem cristalizados, enquanto que o politipo Ib (β=

90°), quando bem cristalizado, tem reflexão 202 forte e bem marcada em 2.50Å, sugerindo empilhamento mais regular. Spötl *et al.* (1994) também afirmam que a reflexão 202 em 2.51Å é a reflexão mais intensa para o politipo Ib (β= 90°), e acrescentam que as reflexões 202 e 201 em 2.59Å e 2.55Å, respectivamente, são diagnósticas do politipo IIb (Figura 9).

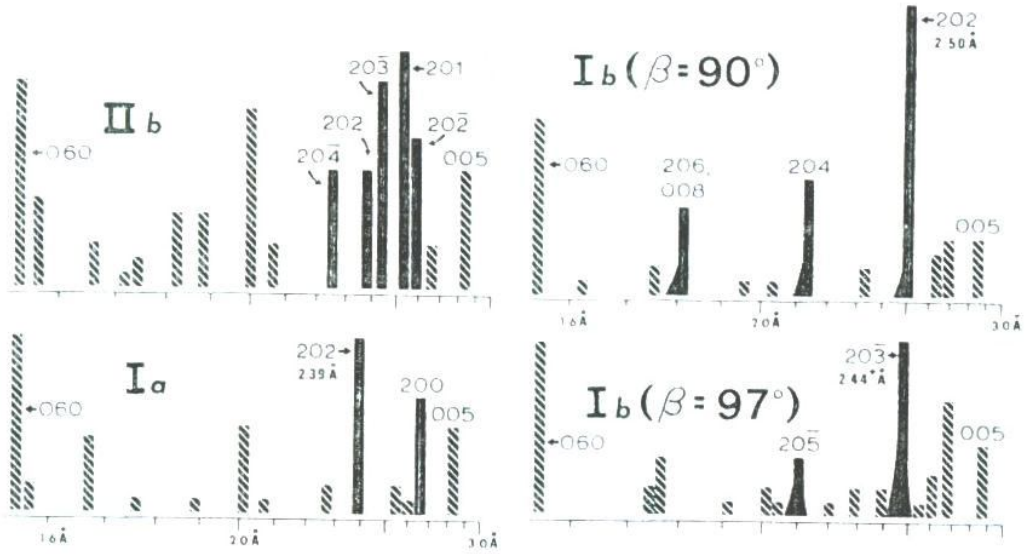



**Figura 8:** Extraído de Hayes (1970). Difratogramas de raios X esquemáticos para cada politipo estrutural de clorita. As bandas sólidas são diagnósticas de cada estrutura.

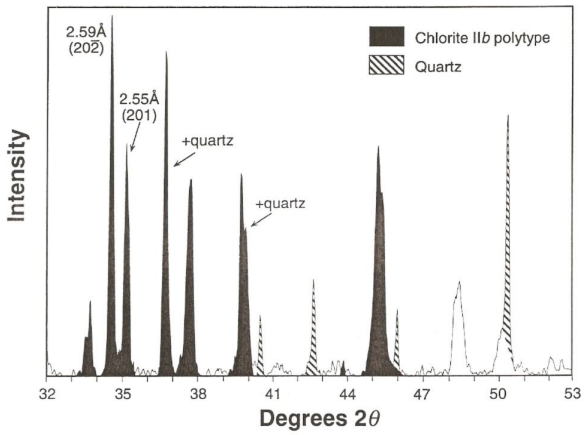



**Figura 9:** Extraído de Spötl *et al.* (1994). Exemplo de difratograma de raios X diagnóstico da estrutura IIb.

Adicionalmente, Spötl *et al.* (1994) propõem que a micromorfologia de cloritas ferrosas também pode ser usada como um indicador de sua estrutura. Esses autores observaram em SEM que o hábito do politipo Ib é fino, euédrico, pseudohexagonal (castelo de cartas) enquanto que o politipo IIb é espesso e

blocoso. Cloritas magnesianas, no entanto, tendem a herdar o arranjo do argilomineral precursor (Spötl *et al.*, 1994; Hillier, 1994)

Bailey & Brown (1962) e Shirozu & Bailey (1965) demonstraram que as atrações e repulsões entre os íons determinam a estabilidade relativa dos politipos. O tipo IIb é o mais estável, sendo que a ordem de estabilidade IIb, Ib e Ia é a mesma que a ordem de abundância determinada por Bailey & Brown (1962). Hayes (1970) propõe uma sequência de cristalização diagenética e de estabilidade com o aumento da temperatura para os diferentes politipos de clorita, a partir do tipo Ia, para Ib (β= 97°), para Ib (β=90°) e finalmente para IIb. O autor afirma que o ajuste iônico necessário para o deslocamento lateral das folhas de hidroxila e, consequentemente, mudança dos politipos I pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas. A transição do politipo Ib (β=90°) para IIb, no entanto, requer temperaturas mais elevadas (~150°-200°C) devido a necessidade de rotar a folha de hidroxila em 180° (Hayes, 1970).

Além de Bailey & Brown (1962) e Hayes (1970), outros autores, como Karpova (1969), Walker (1989), Walker & Thompson (1990) e Spötl *et al.* (1994), propõem uma relação entre a temperatura e os politipos de clorita. Spötl *et al.* (1994) verificaram que a primeira aparição do politipo de clorita IIb corresponde a temperaturas em torno de 150°-180°C, condizente com a temperatura estimada por Hayes (1970). Entretanto, Walker (1989) e Walker & Thompson (1990) analisaram rochas de granulometria fina e encontraram cloritas IIb formadas sob temperaturas menores que as estimadas por Hayes (1970). Walker & Thompson (1990) propuseram, então, que a formação dos politipos de clorita em rochas de granulometria fina depende de outros fatores além da temperatura, como pressão de poro e tempo.

O trabalho de Spötl *et al.* (1994) registra a coexistência dos politipos Ib (β=90°) e IIb de clorita ferrosa (chamosita) autigênica (Figura 10). Os autores notaram que a mistura dos dois politipos tem proporções variadas, sendo que o percentual do politipo IIb aumenta com o aumento da maturidade termal. Esse politipo cresce entre os cristais de clorita Ib, o que é interpretado pelos autores como sendo um indício de neoformação da clorita IIb. Além disso, não foi encontrada nenhuma evidência de dissolução e/ou substituição de clorita Ib, sugerindo que esse politipo pode coexistir meta-estavelmente com o politipo IIb em altas temperaturas (Spötl *et al.*, 1994). O autor encontrou os menores valores de $\delta^{18}O$ para as misturas

de clorita que continham altas proporções do politipo IIb, consistente com a alta temperatura de formação desse politipo.

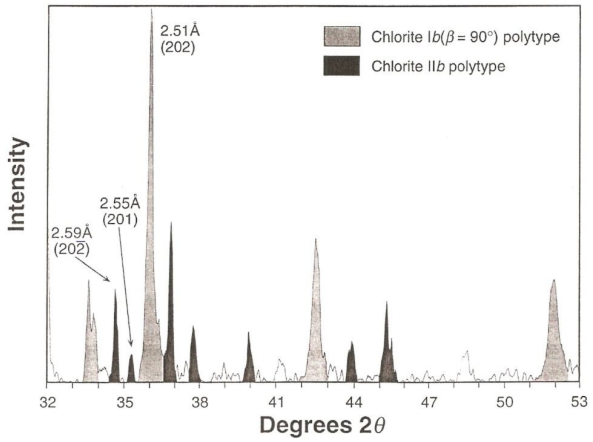



**Figura 10:** Extraído de Spötl *et al.* (1994). Difratograma de raios X de amostra composta por uma mistura de duas estruturas de clorita.

Hillier (1994) também observou a mistura dos politipos Ib (β=90°) e IIb em cloritas ferrosas de diversas formações mas, diferente da interpretação de Spötl *et al.* (1994), o autor sugere que o politipo Ib (β=90°) foi parcialmente transformado para o politipo mais estável (IIb). As cloritas magnesianas analisadas, no entanto, são exclusivamente do politipo IIb. Isso é devido, segundo o autor, a essas cloritas serem originadas a partir de esmectita magnesiana/corrensita, transformação que ocorre somente em temperaturas relativamente altas.

Curtis (1985) sugere possíveis caminhos evolutivos para os politipos estruturais de cloritas em bacias sedimentares (Figura 11). Cloritas expansivas se desenvolvem a partir de esmectitas e, com o soterramento crescente, são convertidas para o politipo Ib (β=90°) e depois para o politipo IIb. O autor propõe que, se a clorita se originar a partir de bertierina, ela será formada diretamente como politipo IIb. Todavia, vale lembrar que muitas das cloritas autigênicas descritas na literatura não se desenvolvem por nenhum desses mecanismos. Cloritas autigênicas em geral possuem diversas origens, como é discutido na próxima seção. A neoformação de clorita, por exemplo, só ocorre em temperaturas relativamente altas durante a mesodiagênese e, portanto, espera-se que essas cloritas sejam precipitadas diretamente como politipo IIb.

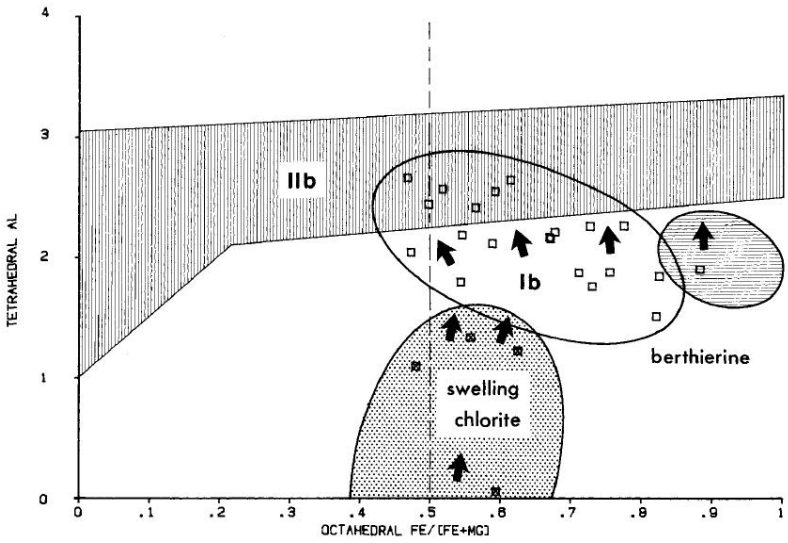



**Figura 11:** Extraído de Curtis (1985). Possíveis caminhos evolutivos dos politipos de clorita.

Como pode ser observado na Figura 11 e em concordância com o que foi descrito na seção anterior, as cloritas de mais altas temperaturas possuem maior conteúdo de Al nos tetraedros e, portanto, a transição do politipo Ib para o politipo IIb é acompanhada por um aumento contínuo de Al nos sítios tetraédricos das cloritas (Figura 12). Spötl (1994) analisou amostras compostas predominantemente pelo politipo Ib (β=90°), pelo politipo IIb e amostras de cloritas que apresentavam mistura dos dois politipos. As cloritas Ib mostraram as menores quantidades de Al nos tetraedros, enquanto que as IIb apresentaram os maiores valores e as mistas, valores intermediários.

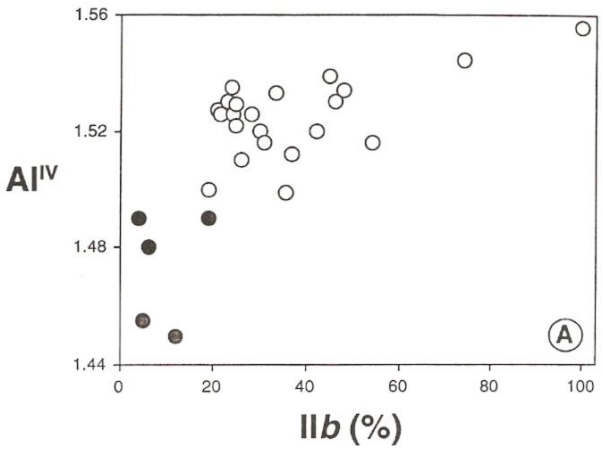



**Figura 12:** Extraído de Spötl *et al.* (1994). Quantidade de alumínio nos sítios tetraédricos das cloritas *versus* abundância relativa do politipo IIb. Os círculos preenchidos indicam amostras contendo somente traços do politipo IIb. Notar que o aumento do Al nos tetraedros possui relação direta com o aumento da porcentagem do politipo IIb.

Em suma, os cinco politipos estruturais da clorita encontrados na natureza, ordenados do menos estável ao mais estável, são: Ia, $Ib_d$, Ib (β=97°), Ib (β= 90°) e IIb (β=97°). Eles diferem por variações na posição e na orientação da folha de hidroxila em relação às camadas fixas 2:1, podendo ser identificados na difratometria de raios X pela posição das reflexões *h0l*. O politipo Ia é produto de alteração hidrotermal do politipo Ib (β= 90°) (Bailey & Brown, 1962) ou resultado da alteração intempérica (Hayes, 1970), e por isso não foi abordado nessa revisão. Cloritas diagenéticas correspondem comumente aos politipos Ib (β= 90°) e IIb, os quais podem coexistir em cloritas ferrosas. O politipo IIb é relacionado a altas temperaturas e pode ser neoformado ou evoluir a partir do politipo Ib com o aumento progressivo da temperatura. Cloritas magnesianas ou neoformadas são exclusivamente do politipo IIb, pois necessitam de temperaturas relativamente elevadas para se formar. A temperatura mínima para formação do politipo IIb não é fixa e parece depender de outros fatores, tais como tamanho de grão da rocha, tempo e pressão de poro (Caritat *et al.*, 1993; Walker & Thompson, 1990; Walker, 1993).

### 4.3. Origem da clorita em arenitos

A ampla variabilidade de hábitos, composições e padrões de distribuição das cloritas autigênicas em arenitos é resposta de seus múltiplos mecanismos e processos de formação (Anjos *et al.*, 2003). Os principais processos de autigênese de clorita em arenitos e as principais fontes dos íons de Fe, Mg, Al e Si necessários para a formação de cloritas autigênicas incluem as reações de transformação de argilominerais, tanto nos lutitos associados quanto nos próprios arenitos, a dissolução ou substituição de grãos de composição ferro-magnesiana, tais como biotita, fragmentos vulcânicos máficos, intraclastos lamosos, e minerais pesados como anfibólios e piroxênios. Também devem ser considerados como fonte potencial de Mg as rochas evaporíticas e carbonáticas associadas (e.g. Rossel, 1982; Gaupp *et al.*, 1993). Concentrações volumetricamente significantes de clorita geralmente são produto da combinação de vários dessas fontes e processos genéticos (Anjos *et al.*, 2003).

### 4.3.1. Substituição de grãos

A clorita autigênica pode substituir diferentes minerais através da reação com águas intersticiais. Comumente, o Fe e Mg necessários para esse processo normalmente provêm dos próprios grãos substituídos, o que favorece a cloritização de substratos ferromagnesianos, tais como biotita, anfibólios e outros minerais pesados, e particularmente fragmentos de rochas vulcânicas.

A transformação de biotita em clorita foi documentada em diversos trabalhos, dentre os quais podem ser citados os artigos de AlDahan & Morad (1986), Morad (1990) e Clayes & Mount (1991). Esses autores observaram cloritização de biotitas em arenitos de diferentes bacias e propuseram que a alteração dessas biotitas foi fonte potencial de (Fe + Mg) para a autigênese das cloritas. Morad (1990) e Clayes & Mount (1991) notaram que essa transformação ocorre dominantemente em profundidades superiores a 2000 m.

De Ros *et al*. (1994) registraram a cloritização de minerais pesados nos arenitos cretácicos da Bacia Potiguar. Os autores afirmaram que a dissolução parcial de anfibólios e piroxênios, junto com a alteração de biotita, forneceu os íons necessários para a precipitação de clorita.

A cloritização de fragmentos vulcânicos foi documentada por Burns & Ethridge (1979), Surdam & Boles (1979), Humpreys *et al*. (1994), e Anjos *et al.* (2003), dentre outros. Larese *et al.* (1984) observou uma forte relação linear entre os conteúdos de fragmentos vulcânicos e de clorita (Figura 13) em arenitos-reservatório Jurássicos da Louisiana.

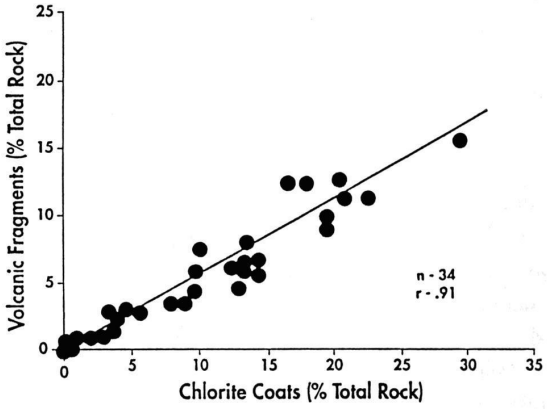



**Figura 13:** Correlação entre o conteúdo de clorita e a abundância de fragmentos vulcânicos na formação Tuscaloosa, sul de Louisiana. Extraído de Larese *et al.* (1984).

A clorita também pode ocorrer substituindo outros minerais. Morad & Aldahan (1987) observaram cloritização de feldspatos em arenitos do Grupo Visingsö (Proterozóico superior, sul da Suécia). Os autores afirmam que os cátions de $Mg^{+2}$ e $Fe^{+2}$ necessários para a cloritização foram derivados dos silicatos ferromagnesianos e dos óxidos de Fe-Ti, enquanto que o $Si^{+4}$ e o $Al^{+3}$ foram fornecidos principalmente pela alteração dos próprios feldspatos.

É importante lembrar que grãos cloritizados são frequentemente deformados durante a compactação, dando origem a pseudomatriz (e.g. Burns & Ethridge, 1979; Mathisen & McPherson, 1991).

### 4.3.2. Substituição de argilominerais precursores

Os argilominerais precursores que são mais comumente cloritizados são esmectitas autigênicas, esmectitas mecanicamente infiltradas, argilas ferrosas de 7 Å como a bertierina e a odinita, e caulinitas.

**i. Esmectitas autigênicas:** A substituição de cutículas e franjas de esmectitas autigênicas por cloritas é um processo de dissolução-reprecipitação (Ryan *et al.*, 1998) que ocorre progressivamente através da transformação em interestratificados clorita-esmectita irregulares ou regulares (corrensita). Esta transformação é possibilitada a partir de esmectitas trioctaédricas durante o soterramento crescente, enquanto que esmectitas dioctaédricas tendem a evoluir para interestratificados ilita/esmectita e para ilitas (Chang *et al.*, 1986). A transformação de esmectita em clorita é particularmente comum em arenitos ricos em fragmentos vulcânicos, cuja alteração eogenética pôde promover a autigênese de esmectitas (e.g., Humpreys *et al*., 1994; Anjos *et al.* 2003). Esmectitas trioctaédricas também podem ser formadas em sequencias continentais de clima seco através da alteração eogenética meteórica de minerais ferromagnesianos (Kessler, 1978), e em ambientes evaporíticos, cuja alta alcalinidade favorece a neoformação de esmectitas magnesianas (Hillier, 1994).

**ii. Esmectitas mecanicamente infiltradas:** A substituição de cutículas de esmectitas mecanicamente infiltradas pode ocorrer *in situ*, em arenitos continentais submetidos a soterramento crescente (Moraes & De Ros, 1992), ou afetar cutículas herdadas que cobrem grãos retrabalhados de ambientes nos quais a infiltração de argilas tenha ocorrido (cf. Wilson, 1992).

iii. **Argilas ferrosas 7 Å:** Argilas verdes ferrosas com 7 Å de distância basal, como a bertierita e a odinita, formadas tipicamente em ambientes deltáicos, estuarinos e plataformais como ooídes, cutículas pré-compactacionais e/ou "matriz" (Odin, 1988; Worden & Morad, 2003) evoluem pseudomorficamente para clorita ferrosa (chamosita) através do soterramento (e.g. Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Gould *et al*. 2010). A transformação de argilominerais ferrosos precursores em clorita ocorre em profundidades maiores que 2-3 km e temperaturas acima de 60-100°C (Worden & Morad, 2003).

iv. **Caulinitas:** A destruição mesogenética da caulinita, em sistemas ricos em Fe e Mg, também fornece condições para a autigênese da clorita. Essa reação é favorecida pela destruição simultânea de carbonatos ferrosos eogenéticos, como siderita (Iijima & Matsumato, 1982) e Fe-dolomita (Hutcheon *et al.*, 1980), ou de compostos de ferro organometálicos (Surdam *et al.*, 1989). A substituição da caulinita por clorita raramente é pseudomórfica (Morad *et al.*, 1998), apesar desses processos serem aparentemente simultâneos. Segundo Boles & Franks (1979), a cloritização de caulinita ocorre em profundidades entre 3600 e 4600 m (165-200°C) e as cloritas formadas são tipicamente ricas em alumínio.

### 4.3.3. Neoformação

A precipitação de cloritas autigênicas substituindo constituintes não argilosos ou diretamente dos fluidos intersticiais nos poros (neoformação) ocorre durante a mesodiagênese em arenitos vulcanoclásticos, arenitos siliciclásticos profundos e em arenitos associados a evaporitos e carbonatos.

i. **Arenitos vulcanoclásticos a sublíticos**: Durante a mesodiagênese de arenitos líticos vulcanoclásticos a sublíticos, franjas de cloritas são formadas tanto pela substituição de argilas eodiagenéticas (na maioria esmectitas trioctaédricas, como discutido acima), quanto pela neoformação, em geral como franjas cobrindo esses substratos e/ou diretamente os grãos (e.g. Burns & Ethridge, 1979; Galloway, 1979; Remy, 1994; Anjos *et al*., 2003; Berger *et al*. 2009).

Remy (1994) documentou a neoformação de cloritas nos arenitos cretácicos-paleocênicos da Bacia Middle Park (Colorado). O autor notou a dominância de

camadas mistas cloríticas em relação às ilita-esmectita e ilitas nas petrofácies vulcanoclásticas, enquanto que a ilita e as camadas mistas ilita-esmectita são mais abundantes nas petrofácies mistas e não-vulcanoclásticas.

Burns & Ethridge (1979) observaram cloritas de hábito radial cobrindo cutículas e preenchendo os poros dos arenitos líticos paleocênicos e eocênicos da Formação Umpqua (sudoeste de Oregon). Os autores ressaltaram que a clorita estava restrita a amostras que continham abundantes fragmentos de rochas vulcânicas e que retiveram porosidade suficiente para os fluidos de poros alterarem esses fragmentos e transportar os íons necessários para a formação da clorita. Eles propõem que a falta de espaço poroso, seja pela compactação de fragmentos líticos macios, precipitação precoce de calcita nos poros, e/ou pobre seleção devido à presença de quantidades significativas de matriz detrítica, pode inibir a neoformação de clorita em arenitos.

**ii. Arenitos siliciclásticos profundos**: Em sistemas siliciclásticos mesogenéticos profundos, a neoformação de clorita é possibilitada pelo suprimento de Fe e Mg através da dissolução tardia de grãos detríticos ferromagnesianos (De Ros *et al.*, 1994), de hematita eogenética em *red beds* (Dixon *et al.*, 1989), como também pelas reações de transformação dos argilominerais esmectíticos ocorrentes nos lutitos associados (Boles & Franks, 1979; Moncure *et al.*, 1984), ou pela desestabilização de complexos organometálicos (Surdam *et al.*, 1989).

De Ros *et al*. (1994) relacionaram a dissolução parcial dos minerais pesados dos arenitos cretácicos da Bacia Potiguar com a precipitação de franjas de clorita. Os autores afirmam que a dissolução dos anfibólios e piroxênios, os quais estão presentes em quantidades significativas nesses arenitos, junto com a alteração da biotita forneceram os íons necessários para a precipitação de clorita nos arenitos estudados.

Em sistemas continentais de clima árido o fluxo de água meteórica é extremamente limitado, sendo comum a formação de óxidos/hidróxidos de ferro (Morad *et al*. 2000). Durante a mesodiagênese, o óxido de ferro pode reagir e se tornar fonte de íons de Fe para a formação de clorita, como observado por Dixon *et al.* (1989) em arenitos da Formação Norphlet, Alabama.

A ilitização de esmectitas em lutitos também libera íons de Fe e Mg, que podem ser transferidos para os arenitos associados. Boles & Franks (1979) estudando os arenitos e folhelhos do Grupo Wilcox (Texas) observaram essa reação

e sugeriram que os íons de Fe e Mg reagiram com a caulinita para produzir cloritas com alto alumínio.

**iii. Arenitos associados a evaporitos e carbonatos:** Na mesodiagênese de arenitos associados com seqüências evaporíticas/carbonáticas, as cloritas podem ser formadas diretamente pelas salmouras magnesianas associadas a mesodiagênese dessas seqüências (e.g Goodchild & Whitaker, 1986; Gaupp *et al.*, 1993). No entanto, cloritas magnesianas em muitos desses casos podem ser produtos da transformação não detectada de argilas eogenéticas magnesianas precursoras esmectíticas (Hillier, 1994), ou fibrosas, como a paligorskita ou a sepiolita (Morad, 1998).

Gaupp *et al*. (1993) observaram cimento de clorita radial nos reservatórios de gás do noroeste da Alemanha (Rotliegende) e relacionaram a formação da clorita com a entrada de fluidos derivados dos evaporitos (Zechstein) que estão justapostos a estes reservatórios por meio de falhas.

Como a clorita não é diretamente neoformada durante a eodiagênese, é importante enfatizar que as cutículas de clorita descritas na literatura como precoces e pré-compactação devem ser produto da cloritização de cutículas eogenéticas de esmectita ou bertierina-odinita (Morad *et al.*, 2000).

### 4.4. Impacto das cloritas sobre a qualidade de reservatórios

Comumente, os argilominerais diagenéticos são prejudiciais à qualidade dos reservatórios onde ocorrem, por promoverem a redução de: a) porosidade, pelo preenchimento dos poros e em alguns casos, particularmente para a ilita, por catalisarem a compactação química através de intensa dissolução por pressão (Worden & Morad, 2003); b) permeabilidade, pela obliteração das gargantas dos poros pelas cutículas ou franjas; e c) resistividade, pela preservação de um filme condutivo de água contida na microporosidade ou adsorvida nas superfícies carregadas dos agregados, mesmo em intervalos com elevada saturação de óleo (Almon e Schultz, 1979). De fato, a típica morfologia da clorita como franjas promove substancial redução de permeabilidade e de resistividade em muitos arenitos. Nas últimas décadas, no entanto, muitos estudos vêm atribuindo às franjas de clorita a capacidade de preservar altos valores de porosidade em reservatórios clásticos profundos (Figura 14 e Figura 15) (e.g. Thomson, 1979; McBride, 1981; Dixon *et al.*,

1989; Pittman *et al.*, 1992; Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Spötl *et al.*, 1994; Grigsby, 2001; Bloch *et al.*, 2002; Anjos *et al.* 2003; Salem *et al.*, 2005; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Berger *et al*., 2009).

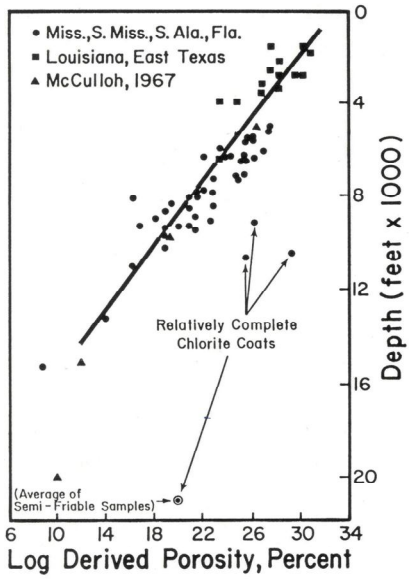



**Figura 14:** Porosidade anormalmente alta em arenitos Cretácicos profundos (6400 m) da Formação Tuscaloosa, relacionada ao desenvolvimento de cloritas *pore-lining*. Extraída de Thomson (1979).

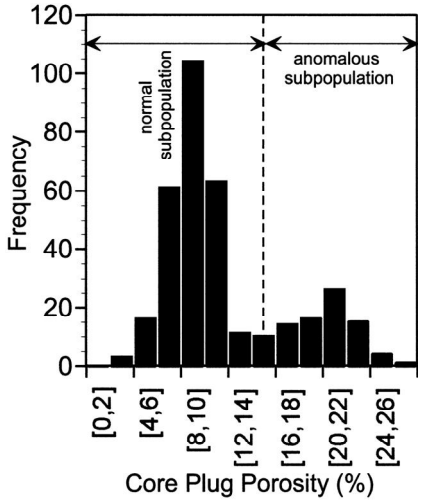



**Figura 15:** Distribuição bimodal da porosidade em arenitos Jurássicos da Formação Ile, Mar do Norte, que estão em profundidades entre 4603.0 e 4699.75 m. A população normal representa arenitos sem cobertura ou com cobertura de grão esporádica que apresentam porosidade < 15% (total de 263 amostras). A porosidade média (desvio padrão = 2%) e mediana desta população são 8.9%, a moda corresponde a 9% e a porosidade máxima 15%. A população anômala (com porosidade > 15%; total de 81 amostras) representam arenitos com cobertura de grãos quase contínuas a contínuas. A porosidade média (desvio padrão = 2.7%) e mediana correspondem, respectivamente, a 20.1% e 20.4%, e a moda equivale a 20%. Extraída de Bloch *et al.* (2002).

Cloritas com morfologia *pore-lining* (franjas e cutículas ao redor dos grãos) são aparentemente capazes de preservar a qualidade dos reservatórios por prevenirem a cimentação por quartzo e a dissolução por pressão (e.g. Heald &

Larese, 1974; Thomson, 1979; Tillman & Almon, 1979; Thomson & Stancliffe, 1990; Pittman *et al.*, 1992; Ehrenberg, 1993; Gaupp *et al.* 1993; Platt, 1993; Baker *et al.* 2000; Al-Ramadan *et al.*, 2004; Berger *et al.* 2009). Obviamente, para produzirem este efeito, essas cloritas *pore-lining* devem ter sido formadas antes do principal estágio de cimentação por quartzo durante o soterramento (Hillier, 1994). Arenitos com cutículas/franjas de cloritas mais tardias não promovem o mesmo efeito (Worden & Morad, 2003).

Heald & Larese (1974) afirmam que cutículas e franjas de clorita inibem a formação de crescimentos de quartzo, ficando a precipitação limitada a pequenos cristais prismáticos (*outgrowths*), precipitados em locais onde as cutículas ou franjas estão fraturadas ou mais finas. Platt (1993), estudando os arenitos do Permiano de Rotliegend (Alemanha), observou que os horizontes cimentados por clorita *pore-lining* preservam porosidades maiores e empacotamento mais aberto do que em áreas adjacentes sem clorita. Em trabalho realizado por Al-Ramadan *et al.* (2004), a preservação da porosidade dos arenitos devonianos do campo Ghawar (Arábia Saudita) foi atribuída à clorita *pore-lining*, devido à sua ação inibitória sobre a precipitação de crescimento sintaxial de quartzo.

Thomson & Stancliffe (1990) analisaram os arenitos eólicos da Formação Northlet (Mississipi), reservatórios de gás e condensado localizados a profundidades maiores que 5.500 metros, e concluíram que o controle principal da qualidade desses reservatórios é a distribuição da clorita e ilita autigênicas. A parte superior dos reservatórios corresponde a arenitos de dunas que contêm ilita, e apresenta significante perda de porosidade por compactação, resultado da dissolução por pressão. Além disso, o volume de quartzo autigênico desses arenitos é duas vezes maior do que o apresentado nos arenitos da parte inferior. A porção inferior desse reservatório (arenitos de interduna) contém clorita e apresenta empacotamento relativamente mais frouxo. Os autores atribuíram à clorita o efeito de reduzir ou mesmo parar a compactação química e de atrapalhar o desenvolvimento dos crescimentos de quartzo, e à ilita a implicação de promover a dissolução por pressão. É interessante notar neste caso que apesar dos arenitos de dunas terem melhores propriedades deposicionais do que os arenitos de interdunas, isto teve efeito subordinado na qualidade de reservatório, sendo os argilominerais que controlam a qualidade desses reservatórios.

Os mecanismos pelos quais as cloritas inibem o crescimento de quartzo ou a dissolução por pressão, entretanto, ainda não são compreendidos. A hipótese mais

difundida para explicar a ausência ou escassez de quartzo autigênico nesses arenitos é o isolamento da superfície dos grãos detríticos de quartzo do contato com a água dos poros, bloqueando os pontos de nucleação dos crescimentos secundários (Thomson, 1979; Thomson & Stancliffe, 1990; Pittman *et al.*, 1992; Ehrenberg, 1993; Bloch *et al.* 2002). Anjos *et al.* (2003) acrescentam que a ação inibitória da clorita sobre a diagênese do quartzo também deve estar relacionada com as condições geoquímicas do microambiente, ainda por serem reveladas.

Ehrenberg (1993) constatou que, apesar das cloritas *pore-lining* reduzirem o contato entre a superfície dos grãos de quartzo e a água intersticial, a nucleação de quartzo nunca é completamente bloqueada, e quantidades menores de cimento de quartzo podem ser encontradas mesmo em arenitos ricos em cloritas. Billault *et al.* (2003) observaram crescimentos de quartzo nanométricos precipitados sob as cloritas *pore-lining*, engolfando as lamelas da base das cutículas (Figura 16a), indicando que a nucleação de quartzo não foi impedida pela presença da clorita. Esses autores também notaram que o quartzo pára de crescer (Figura 16b) ou muda de posição quando entra em contato com a clorita, e propõem que a inibição do cimento de quartzo é devido à necessidade de maior energia de ativação para formar crescimentos epitaxiais de quartzo na base da clorita *pore-lining*, e não à falta de nucleação.

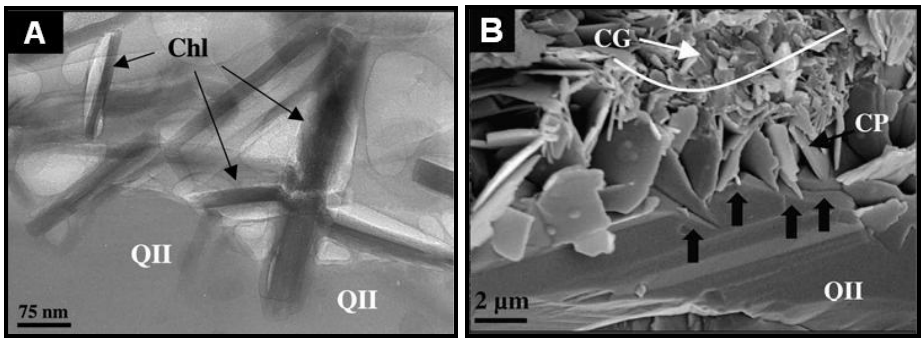



**Figura 16:** Extraído de Billault *et al.* (2003). **A)** Imagem gerada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A superfície do grão detrítico apresenta pequenas saliências arredondadas correspondendo a crescimentos de quartzo limitados (QII) desenvolvidos no espaço poroso entre a superfície do grão e a cobertura de clorita (Chl), engolfando-a. **B)** Imagem gerada por elétrons secundários (SEM). Cristal de quartzo secundário (QII) apresentando feições de parada do seu crescimento (setas pretas) no contato com as partículas de clorita.

A efetividade da clorita para a inibição de crescimentos de quartzo em arenitos não parece estar relacionada com seu volume, visto que apenas as cloritas *pore-lining* que recobrem continuamente os grãos parecem capazes de prevenir a cimentação, ao contrário de cloritas presentes como agregados *pore-filling*

descontínuos, e como substituição de grãos, oóides, pellets e matriz argilosa (Ehrenberg, 1993). Para Bloch *et al.* (2002), não há uma diferença significativa na efetividade de cutículas vs. franjas de clorita, porém isso é contestado por Billaut *et. al.* (2003), que afirmam que cutículas de cloritas são mais efetivas do que franjas na inibição da cimentação por quartzo. Isto, porque as cutículas recobrem as superfícies dos grãos como agregados cuja microporosidade apresenta maior tortuosidade do que as franjas. Segundo estes autores, crescimentos de quartzo só desenvolvem-se efetivamente sobre os pontos de nucleação conectados com os poros por espaços com geometria e orientação compatíveis com as faces bipiramidais, de máxima taxa de crescimento dos cristais. As cutículas, portanto, tornariam esse processo mais difícil de ocorrer do que as franjas.

É necessário enfatizar, no entanto, que franjas de clorita exclusivamente neoformadas durante a mesodiagênese não apresentam capacidade de preservar a porosidade. Somente agregados *pore-lining* desenvolvidos pela substituição e cobertura de precursores argilosos eogenéticos, pré-compactacionais apresentam a continuidade e o “timing” necessários para inibir o crescimento de quartzo e a dissolução por pressão (Anjos *et al.* 2003).

Neste contexto, Anduini *et al.* (2009) afirmam que, nos arenitos ricos em fragmentos vulcânicos por eles analisados, cutículas espessas de clorita ricas em Mg, desenvolvidas durante o soterramento raso a intermediário, tem menor potencial para preservar a porosidade dos reservatórios quando comparadas com as cutículas que já estavam presentes.

A eficiência de cutículas e franjas na preservação da porosidade é também função da sua continuidade (Pittman & Lumsden, 1968; Pittman *et al.*, 1992; Ehrenberg, 1993; Bloch *et al.* 2002; Anjos *et al.* 2003; Berger *et al.* 2009), assim como da história térmica, tamanho de grão e abundância de grãos de quartzo (Walderhaug, 1996; Bonnell *et al.*, 1998; Bloch *et al.* 2002). Cutículas descontínuas permitem a exposição da superfície dos grãos de quartzo, que servem como pontos de nucleação para crescimentos secundários (Figura 17). Com suficiente exposição térmica, qualquer quebra na continuidade da cutícula permite a precipitação de cimento de quartzo.

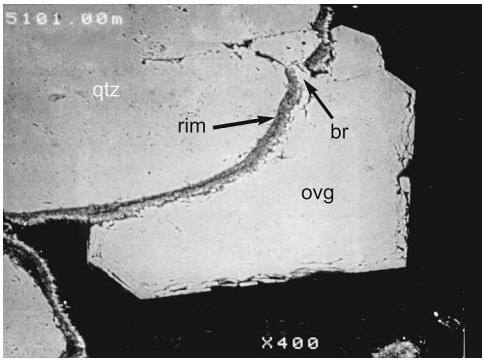



**Figura 17:** Crescimento de quartzo (ovg) precipitado sobre a superfície de um grão de quartzo detrítico (qtz) a partir de um ponto de nucleação gerado pela quebra (br) na continuidade da clorita *pore-lining*. Extraído de Bloch *et al.* (2002).

Pittman & Lumsden (1968) estudando os arenitos Spiro da bacia de Arkoma (Oklahoma) notaram que, quando as cutículas de clorita que envolvem os grãos de quartzo são espessas e contínuas, os crescimentos de quartzo são inexistentes e a dissolução por pressão é pequena, resultando em arenitos mais porosos. Quando as cutículas são finas, esparsas e descontínuas, no entanto, os arenitos não são porosos, devido à atuação de dissolução por pressão e a cimentação por quartzo autigênico.

Berger *et al.* (2009) fizeram observação similar nos arenitos Cretácicos do campo de gás de Sawan (Paquistão). Os autores afirmam que as franjas de clorita presentes nesses arenitos preveniram o crescimento de quartzo secundário apenas quando se apresentavam contínuas e bem desenvolvidas. Em áreas com cutículas finas ou descontínuas, a cimentação por quartzo é comum.

O controle da história térmica sobre a eficiência da clorita *pore-lining* é função do tempo de exposição a altas temperaturas. Quanto maior o tempo de exposição à temperatura, mais cobertura é necessária em arenitos de mesma composição e tamanho de grão (Bloch *et al.* 2002).

Arenitos com granulometria fina precisam de maior volume de clorita como cobertura de grãos para preservar a porosidade do que arenitos mais grossos de composição e história de soterramento similares (Figura 18; Bloch *et al.* 2002). Isto, devido ao fato de arenitos grossos possuírem menor área superficial, necessitando um volume menor de clorita para a formação de cutículas contínuas.

O impacto da clorita *pore-lining* sobre a permeabilidade também varia com a granulometria. Franjas ou cutículas de clorita com uma mesma espessura exercem impacto significantemente maior na permeabilidade de arenitos finos do que na de

arenitos grossos, desde que os arenitos finos possuem gargantas de poros menores (Moraes, 1991; Moraes & Surdam, 1993; Bloch *et al.* 2002).

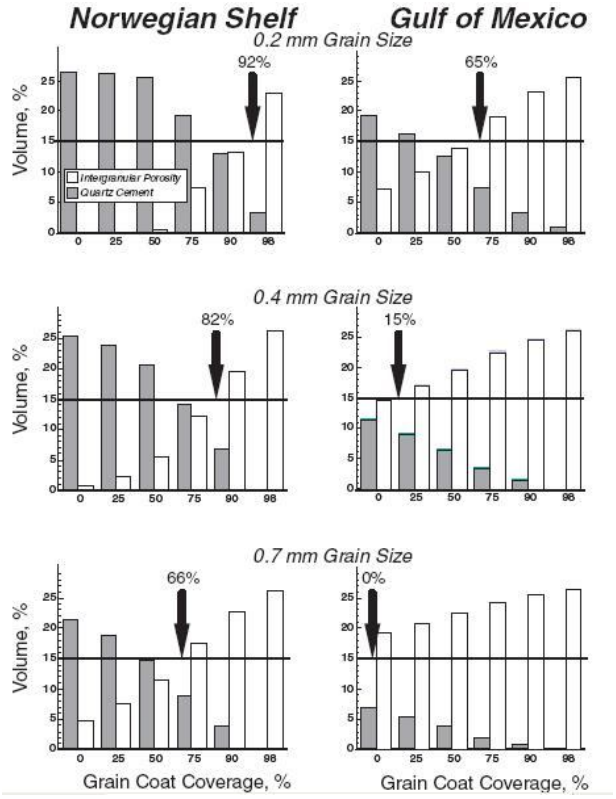



**Figura 18:** Cobertura de grão necessária para preservar 15% da porosidade em arenitos Jurássicos da Plataforma Norueguesa e em arenitos Terciários do Golfo do México (Bloch *et al*., 2002). Em arenitos finos (com média de 0.2 mm de tamanho de grão), 92% e 65% de cobertura de grão são necessários para preservar 15% da porosidade dos arenitos da Plataforma da Noruega e do Golfo do México, respectivamente. Para arenitos médios (com média de tamanho de grão de 0.4 mm), esses valores caem para 82% e 15% de cobertura de grão, respectivamente. O volume de cobertura de grão necessário para preservar a mesma porosidade é ainda menor em arenitos grossos (com média de 0.7 mm de tamanho de grão): 66% para os arenitos Jurássicos e nenhuma cobertura de grão para os Terciários. Extraído de Bloch *et al.* (2002).

Além disso, o efeito das cloritas sobre a porosidade é dependente da composição detrítica. Cutículas e franjas de cloritas imprimem geralmente pequeno impacto na preservação da porosidade de arenitos imaturos, porque nessas rochas a cimentação por quartzo é limitada, sendo a deformação dos grãos dúcteis o processo dominante de destruição da porosidade (Pittman *et al.*, 1992; Bloch *et al.* 2002). Também não têm efeito sobre a porosidade de rochas cimentadas por carbonatos, sulfatos ou zeolita, pois não afetam a precipitação de cimentos não diretamente relacionados com os grãos (Pittman *et al.*, 1992).

Torna-se necessário salientar que as franjas de clorita são benéficas para a qualidade dos reservatórios profundos somente quando são finas relativamente ao

tamanho dos grãos, mas suficientemente desenvolvidas a ponto de prevenirem a cimentação por quartzo. Ketzer *et al.* (2002) observaram que as cloritas em torno dos grãos dos arenitos da formação Mullaghmore (Irlanda) são demasiadamente finas e, por isso, não tiveram influência sobre a precipitação de quartzo autigênico nesses arenitos.

Anjos *et al.* (2003) observam a existência de uma “espessura ótima” para a clorita *pore-lining* inibir a cimentação de quartzo e a compactação química sem diminuir radicalmente a permeabilidade e/ou aumentar a proporção de microporosidade em reservatórios. Essa espessura ideal varia de acordo com o tamanho de grão e, conseqüentemente, com o tamanho das gargantas de poro: arenitos com granulometria fina possuem gargantas de poro menores e, portanto, cloritas *pore-lining* prejudicam mais sua permeabilidade do que cloritas de mesma espessura em arenitos grossos (Salem *et al.,* 2005). Pittman *et al.* (1992) fazem uma interpretação similar, porém relacionada com um “volume ótimo” de cutículas de clorita (Figura 19).

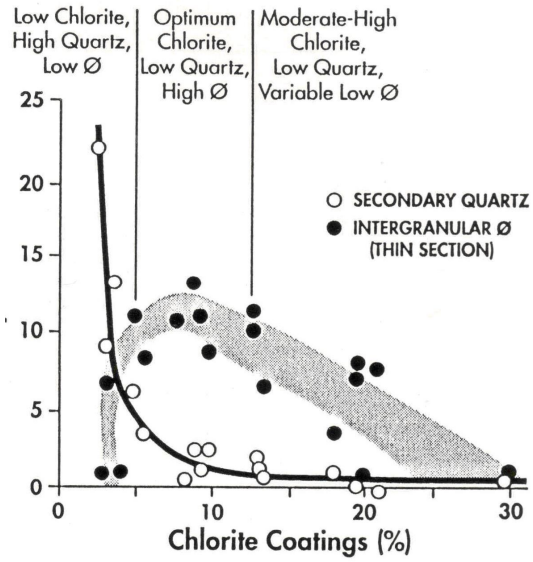



**Figura 19:** Relação entre quartzo secundário, clorita pore-lining e porosidade intergranular de arenitos Tuscaloosa médios. Quantidades de clorita *pore-lining* entre 5 e 13% são favoráveis à preservação da porosidade por reduzirem drasticamente o conteúdo de quartzo secundário. Clorita em quantidades menores que 5% permitem o desenvolvimento de crescimentos de quartzo, enquanto que quantidades de clorita acima de 13% acabam por preencher grande parte do espaço poroso. Extraído de Pittman *et al.* (1992).

Para quantidades maiores e franjas mais espessas, a permeabilidade decresce e a saturação de água irredutível contida na microporosidade da clorita aumenta, afetando a avaliação da saturação de óleo através dos perfis de

resistividade (Anjos *et al.* 2003). Reservatórios com cloritas autigênicas apresentam grande potencial para a geração de anomalias de baixa resistividade em perfis elétricos pela água irredutível contida na microporosidade dos agregados de cloritas (Almon e Schultz, 1979). Outro problema potencial dos reservatórios contendo cloritas autigênicas envolve a sensibilidade das cloritas à ácidos, fazendo-se necessária a utilização de agentes ferro-quelantes para prevenir a precipitação de hidróxidos de Fe durante as operações de estimulação de poços por acidificação (Almon e Davies, 1978; Anjos *et al.*, 2003).

A qualidade das franjas de clorita, considerando sua abundância, espessura e continuidade, parece estar relacionada à porosidade e permeabilidade deposicional do arenito que as contém (Gould *et al*. 2010). Em estudo realizado em arenitos deltaicos da Formação Missisauga (Bacia Scotian, Canadá), Gould *et al*. (2010) constataram que as franjas de clorita de melhor qualidade estavam associadas a arenitos bem selecionados, sem ou com escassas laminações argilosas ou bioturbação. Os autores afirmam que a classificação da qualidade de franjas de clorita nesses arenitos correlaciona positivamente com a porosidade, confirmando que as franjas de cloritas agem de forma a preservar a porosidade dos arenitos durante a diagênese.

No entanto, Arduini *et al.* (2009), analisando dados de diversas bacias (Norte da África, Santos, North Sea, Middle Indus, Delta do Nilo) e de diferentes idades estratigráficas (Siluriano, Jurássico, Cretáceo e Mioceno), concluíram que a seleção granulométrica não exerce forte controle sobre a abundância de clorita. Eles relacionam a granulometria, o ambiente deposicional e as associações de fácies, com a eficiência das franjas de clorita (espessura e continuidade) em preservar a qualidade dos reservatórios. Os melhores reservatórios com clorita correspondem a sedimentos de ambientes deltaicos e estuarinos relativamente grossos, lateralmente e verticalmente em contato com fácies marinhas.

Não é de se estranhar que a distribuição das cloritas e sua eficiência em relação à preservação da qualidade dos reservatórios estejam associadas com os ambientes e fácies deposicionais. O ambiente deposicional tem controle direto sobre a diagênese, particularmente sobre a eodiagênese, através a química inicial da água dos poros, taxas de sedimentação, tipo e quantidade de matéria orgânica, tamanho de grão, seleção, tipos de constituintes intrabaciais, e arquitetura das fácies deposicionais (Hlal, 2008). Deste modo, a qualidade dos reservatórios pode variar entre as diferentes litofácies de um mesmo ambiente deposicional.

Dentre os autores que observaram essa relação estão Platt (1993), Tang *et al.* (1994) e Grigsby (2001). Platt (2003) analisou a sequencia continental do Permiano Superior da Bacia de Rotliegend (Alemanha) onde situam-se os principais reservatórios desta bacia. Ele observou que os depósitos fluviais continham menos cimentação por argilominerais que os depósitos de margem lacustre e de planície de inundação, onde domina ilita e, localmente, clorita. A clorita destes reservatórios está restrita a arenitos depositados na linha de costa, sendo estes os reservatórios de maior porosidade e de empacotamento mais frouxo.

Os reservatórios da Bacia Junggar (NW da China), Grupo Cangfanggou, compreendem depósitos fluviais e lacustres alternados, estudados por Tang *et al.* (1994). Os autores constataram que, nesses reservatórios, a clorita é mais abundante nos arenitos de canal fluvial, enquanto que nos arenitos lacustres ocorrem predominantemente zeolita e ilita. Eles atribuem as maiores porosidades desses arenitos fluviais à formação precoce de cutículas de argila (esmectita e clorita).

Grigsby (2001), analisando os arenitos deltaicos da Formação Vicksburg, Sul do Texas, propôs um modelo para explicar a variação da espessura e continuidade das cutículas de clorita nesses arenitos. Essas cutículas de clorita foram formadas a partir da transformação de argilas verdes ferrosas com 7 Å de distância basal, cuja precipitação depende da introdução do Fe particulado a partir dos sistemas fluviais. Em períodos de baixa descarga do rio, ou períodos quando as correntes litorâneas resultaram em uma ampla distribuição de Fe particulado, menos Fe particulado é depositado no sistema deltaico, e então argilas marinhas ricas em Fe são pobremente desenvolvidas, resultando em cutículas de cloritas finas e descontínuas. No entanto, durante períodos de alta descarga fluvial, ou períodos em que as correntes litorâneas concentram o Fe particulado, grandes quantidades de Fe são depositadas no sistema deltaico, resultando em cutículas espessas de argila ferrosa em torno dos grãos. Adicionalmente, foi observado que na fácies diagenética que continha cloritas finas e descontínuas ocorre maior cimentação por crescimentos de quartzo, ao contrário dos arenitos com cutículas espessas e contínuas, as quais foram mais eficazes em prevenir a precipitação de quartzo. Portanto, as fácies com cutículas de clorita espessas e contínuas foram determinadas ainda no tempo da deposição, influenciando na heterogeneidade diagenética e na qualidade dos reservatórios nos arenitos dessa formação.

# 5. METODOLOGIA

Os métodos utilizados na execução deste trabalho compreenderam levantamento bibliográfico, petrografia quantitativa, análises de microscopia eletrônica de varredura, processamento gráfico e estatístico dos resultados e confecção de artigo científico e dissertação.

## 5.1. Levantamento bibliográfico

Essa etapa consistiu na compilação de publicações referentes a cloritas autigênicas, abordando principalmente os processos, fontes e materiais percussores relacionados à sua formação, bem como o impacto que esses argilominerais causam na qualidade dos reservatórios em que estão inseridos. Além disso, relatórios e dados pertinentes à Bacia de Santos, e especificamente aos arenitos-reservatório do Cretáceo Superior, foram analisados e sintetizados.

## 5.2. Petrografia Quantitativa

A descrição petrográfica foi realizada em 74 lâminas delgadas fornecidas pela PETROBRAS, provenientes de 3 poços selecionados e representativas do reservatório estudado. As lâminas, preparadas de amostras impregnadas com resina epoxy azul, foram analisadas detalhadamente ao microscópio ótico, descritas e quantificadas no software Petrolegde®. As principais feições petrográficas foram documentadas em fotomicrografias digitais. Os carbonatos foram identificados através de tingimento com solução de alizarina e ferrocianeto de potássio (cf. Tucker, 1988).

A quantificação foi feita utilizando-se o método de contagem Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985). Nesta técnica, os cristais maiores que tamanho silte (0,0625 mm) dentro de fragmentos de rochas são contados separadamente como quartzo, feldspato, etc., identificando o tipo de fragmento de rocha onde ele ocorre (quartzo em fragmento de rocha plutônica, por exemplo). Somente fragmentos de rocha com textura fina são contados como tal (vulcânicas afaníticas, rochas metamórficas de baixo grau, chert, rochas carbonáticas, lutitos, etc; Figura 20). Este método tem o objetivo de salientar a composição mineralógica-litológica das rochas-fonte, independentemente da granulometria.

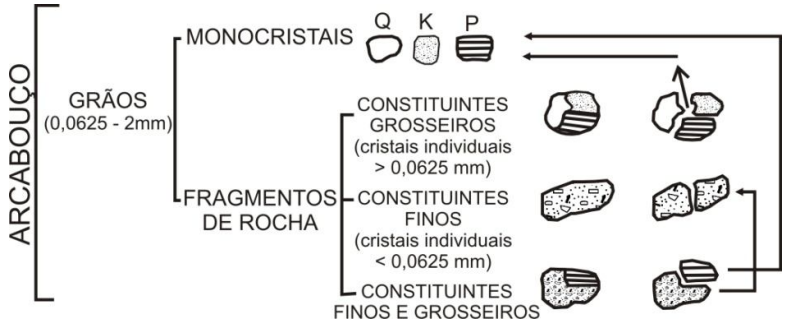



**Figura 20:** Representação **e**squemática da técnica de Gazzi-Dickinson para minimizar o efeito do tamanho de grão na composição do arcabouço de arenitos. Modificado de Zuffa (1985).

O método Gazzi-Dickinson permite identificar as assinaturas composicionais dos principais ambientes tectônicos (crátons estáveis, rifts alimentados por soerguimento de blocos do embasamento, arcos magmáticos e cinturões orogênicos com reciclagem de rochas sedimentares e meta-sedimentares; Tabela 2) através de diagramas ternários combinados (Dickinson, 1985; Figura 21).

**Tabela 2:** Tipos de proveniência tectônica, ambientes geotectônicos correspondentes e composição das areias geradas (Dickinson, 1985).

| Tipos de Proveniência | Ambiente Tectônico | Composição das Areias Geradas |
|---|---|---|
| Cráton estável | Intracontinental ou plataforma passiva | Areias quartzosas (ricas em Qt) com altas razões de Qm/Qp e K/P |
| Soerguimento do embasamento | Rifte de ruptura transformante | Areias quartzo-feldspáticas (Qm-F) pobres em Lt e Qp, similares à área fonte |
| Arco magmático | Arco de ilhas ou arco continental | Areias feldspato-líticas (F-L) vulcanoclásticas com altas razões P/K e Lv/Ls, gradando para areias quartzo-feldspáticas derivadas de batólitos |
| Reciclagem orogênica | Cinturão orogênico ou complexo de subducção | Areias quartzo-líticas (Qt-Lt) pobres em F e Lv, ricas em fragmentos sedimentares e meta-sedimentares, com razões variáveis de Qm/Qp e Qp/L |

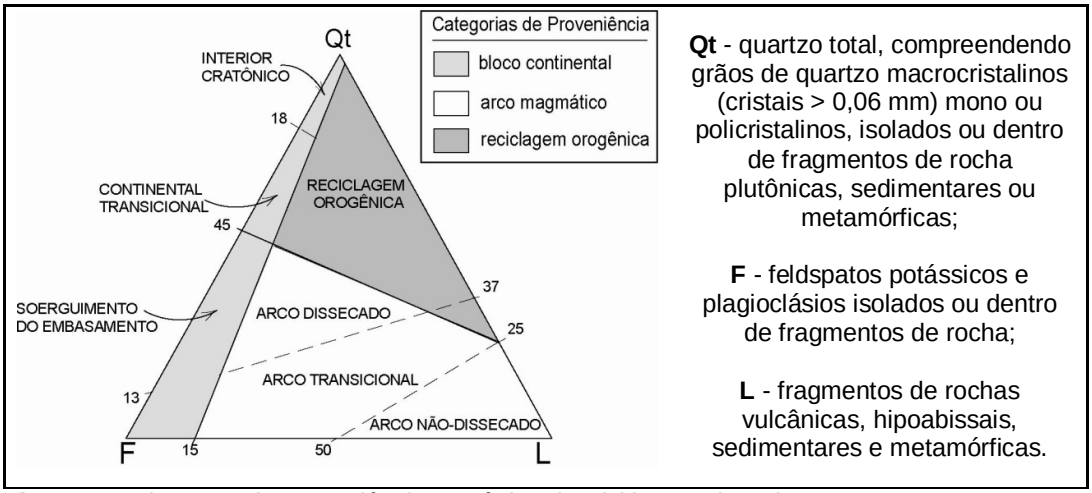



**Figura 21:** Diagrama de Proveniência Tectônica de Dickinson I (1985).

A descrição das lâminas seguiu uma ordem sistemática e uma nomenclatura normatizada, da seguinte forma:

**I. Descrição textural e estrutural:** descrição microscópica dos aspectos texturais e estruturais, como granulometria, seleção, grau de arredondamento, esfericidade, fábrica (quanto à orientação, suporte e grau de empacotamento), contatos e estruturas em escala milimétrica.

Estrutura, Textura, Fábrica: análise das estruturas visíveis na lâmina (laminações, bioturbação, fluidização, etc), orientação, empacotamento e suporte da fábrica (ex. suportado pelos grãos, suportado pela matriz). Identificação do intervalo de tamanho granulométrico e do tamanho modal por observação geral da lâmina e através da média aritmética das medidas dos grãos menores e maiores, e grãos representativos da classe modal.

Esfericidade e Arredondamento: foram obtidos pela observação direta de toda amostra e por comparação visual com desenhos esquemáticos disponível para consulta nesta interface do software. A esfericidade (baixa, média ou alta) é função essencialmente da forma original do grão e textura interna das partículas. Já o arredondamento (angular, sub-angular, sub-arredondado, arredondado e bem arredondado) é função do grau de abrasão (controlado pela resistência da partícula, distância, tempo e mecanismo de transporte) e pode sofrer grandes modificações diagenéticas pela compactação (ex. fraturamento), pela dissolução e/ou pela substituição dos grãos por minerais autigênicos. Essas modificações também foram registradas durante a descrição.

Seleção**:** O grau de seleção da amostra foi avaliado através de tabelas comparativas (Compton, 1962) presentes no software utilizado. A classificação do

grau de seleção pode ser tanto nominal (de muito bem selecionado a muito pobremente selecionado; adotada neste trabalho) quanto numérica (Compton, 1962).

Contatos: determinados pela observação direta da lâmina. Os contatos entre grãos foram classificados como pontuais, longos, côncavo-convexos e suturados, e a abundância de cada tipo de contato foi determinada com a finalidade de definir o empacotamento da rocha (frouxo, normal ou apertado).

**II. Quantificação Composicional:** consiste na descrição detalhada dos constituintes detríticos, diagenéticos e tipos de poros.

Constituintes primários: São grãos oriundos da desagregação das litologias da área fonte e/ou retrabalhados de depósitos internos da bacia. Cada constituinte foi descrito quanto à localização e modificação detríticas.

Constituintes diagenéticos: São os constituintes precipitados quimicamente, ou introduzidos por outros processos, após a deposição dos sedimentos. Cada constituinte foi caracterizado de acordo com hábito e localização diagenética como, por exemplo, calcita – mosaico grosso – intergranular preenchendo poro. As modificações diagenéticas, relações paragenéticas com outros constituintes ou com a porosidade, e localização do constituinte da relação paragenética também foram definidos. Esse detalhamento foi fundamental para determinar quais constituintes diagenéticos possuem relação direta no controle da porosidade do reservatório, além de possibilitar a reconstituição da composição original da rocha.

Tipos de macroporosidade: Corresponde às diferentes posições dos espaços originalmente preenchidos por fluidos. Foram descritos quanto aos tipos de poros, localização e modificador da macroporosidade, relação paragenética, constituinte da relação paragenética e localização do constituinte da relação paragenética, com a finalidade de identificar os principais tipos de poros e sua origem, e de reconstruir a composição original da rocha.

### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura, modos de elétrons secundários (SEM) e de elétrons retroespalhados (backscattered; BSE) com suporte de microssonda de energia dispersada (EDS), foram utilizadas neste trabalho para identificar, em imagens de alta definição, os materiais precursores, processos e constituintes diagenéticos envolvidos na gênese das cloritas, além de análises semi-

quantitativas de sua composição, e para caracterizar os hábitos das cloritas autigênicas, e suas relações paragenéticas com outros constituintes diagenéticos e com os poros.

**Definição do Método**

Um feixe de elétrons de alta energia é produzido a partir do canhão de elétrons do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e tem seu diâmetro reduzido, para que o feixe seja focado numa determinada região da amostra. Esse feixe incide na superfície da amostra ocorrendo interações entre os elétrons incidentes e os átomos do material analisado, na forma de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X, entre outras.

**Elétrons Secundários**

Os elétrons secundários são, por definição, os elétrons emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV, que correspondem essencialmente aos elétrons do feixe incidente “refletidos” pela superfície da amostra. A imagem resultante corresponde a uma imagem topográfica das feições da superfície da amostra. Em amostras de rochas, essas feições são observadas em superfícies de fraturamento produzidas por distensão, recobertas com ouro ou outro material transmissivo para evitar acúmulo de carga.

**Elétrons Retro-espalhados**

Os elétrons retro-espalhados são aqueles emitidos da amostra com energia superior a 50 eV. As imagens adquiridas a partir deles retratam as variações de número atômico na amostra, correspondendo a um mapa de número atômico médio. A intensidade dos tons de cinza de imagens registradas por elétrons retro-espalhados possuem relação direta com o número atômico dos elementos químico, isto é, quanto maior for o número atômico mais claro será o tom de cinza e vice-versa. Essa relação existe porque elétrons arrancados de átomos cujo núcleo possui muitos prótons são mais energéticos do que átomos que apresentam pequeno número de prótons. As imagens são geradas sobre superfícies polidas de corte das amostras, em lâminas delgadas ou seções polidas, cobertas por carbono, ouro ou outro material condutivo.

**Espectometria de Energia Dispersada**

As imagens de elétrons retro-espalhados são suplementadas por análises de espectrometria por dispersão de energia (EDS), que consiste na resposta em raios-X característica de cada elemento químico à emissão do feixe de elétrons. O feixe é capaz de arrancar elétrons das camadas menos energéticas de um átomo (mais próximas ao núcleo), sendo este buraco suprido pela migração de um elétron mais energético (mais distante do núcleo). Neste trânsito de elétrons há sobra de energia, cujo excesso é emitido como fótons com comprimentos de onda característicos para cada elemento químico, possibilitando assim, a sua identificação no espectro obtido pela análise.

## 5.4. Processamento estatístico e gráfico dos resultados, e elaboração de artigo científico e dissertação

Os resultados gerados pela descrição petrográfica quantitativa foram dispostos em planilha Excel, contendo os percentuais dos constituintes detríticos, diagenéticos e dos tipos de poros para cada amostra, assim como suas médias e seus máximos de todas as lâminas. O processamento gráfico consistiu na construção de diagramas de composição detrítica atual e original *sensu* Folk (1968), diagrama de proveniência de Dickinson I (1985), diagrama de Ehrenberg (1989) e gráficos do conteúdo de clorita total *versus* teor de constituintes detríticos ferro-magnesianos e conteúdo de clorita *pore-lining versus* volume de cimento de quartzo. O diagrama de Ehrenberg (1968) é um *plot* do percentual de volume intergranular das amostras *versus* o volume do cimento intergranular, podendo-se inferir o teor da porosidade original reduzida pela cimentação e pela compactação, a fim de concluir qual dos dois processos teve maior impacto na porosidade dessas rochas. O gráfico de teor de clorita total *versus* o conteúdo de determinados constituintes detríticos e o gráfico do conteúdo de clorita *pore-lining versus* volume de cimento de quartzo, visaram elucidar, respectivamente, as possíveis fontes de íons para a precipitação da clorita autigênica e a influência das cutículas e franjas de clorita na precipitação de crescimentos e projeções prismáticas de quartzo.

Os resultados gerados pela análise petrográfica e microscopia eletrônica de varredura, avaliados em conjunto com seu processamento gráfico e estatístico, foram interpretados de forma integrada em artigo cientifíco, submetido ao periódico internacional *Petroleum Geoscience*, que compõe o núcleo desta dissertação.

## 6. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

(1) Os arenitos do Cretáceo Superior da Bacia de Santos, amostrados em três poços offshore, são pobremente selecionados, com tamanho modal de areia grossa a predominantemente fina, e correspondem a arcósios e arcósios líticos ricos em fragmentos de rochas vulcânicas (FRV).

(2) Os principais processos diagenéticos observados foram similares em todos os poços, incluindo compactação, alteração e dissolução dos fragmentos vulcânicos, feldspatos, minerais pesados, e precipitação de cutículas de argilas esmectíticas, óxidos de titânio, pirita, siderita, clorita, quartzo, albita e calcita.

(3) A clorita é o constituinte autigênico mais importante destes reservatórios, ocorrendo com cinco hábitos distintos: cutículas e franjas que cobrem os grãos do arcabouço, rosetas preenchendo parcialmente os poros, agregados microcristalinos substituindo grãos detríticos, e como franjas duplas cobrindo cutículas descoladas dos grãos ou desenvolvidas sobre grãos gradualmente dissolvidos.

(4) A origem das cloritas de Santos está relacionada a três processos principais: (i) substituição de argilominerais precursores de composição esmectítica, (ii) alteração e dissolução de grãos ferro-magnesianos, que incluem fragmentos de rochas vulcânicas, intraclastos lamosos, biotita e minerais pesados, e (iii) neoformação, como cimento intergranular. Possíveis fontes de íons de Fe e Mg externas aos arenitos incluem reações de transformação de argilominerais esmectícos nos lutitos associados, e salmouras magnesianas relacionadas à espessa seção de evaporitos Aptianos.

(5) Os diferentes hábitos da clorita exercem impacto distinto sobre a qualidade dos reservatórios. Cutículas e franjas de clorita (cloritas *pore-lining*) desenvolvidas a partir de cutículas esmectíticas precursoras são capazes de preservar a porosidade das rochas por inibir a precipitação de crescimentos de quartzo e a dissolução por pressão. O papel das cutículas eogenéticas desses precursores esmectíticos, portanto, foi importante para a preservação da porosidade, sendo que as franjas puramente formadas durante a mesodiagênese não seriam efetivas em prevenir a cimentação de quartzo e a dissolução por pressão. Entretanto, franjas muito espessas obstruem as gargantas de poros, reduzindo a permeabilidade. As rosetas de clorita, por sua vez, são prejudiciais à porosidade,

pois ocorrem preenchendo parcialmente os espaços intergranulares, e não inibem o desenvolvimento de crescimentos de quartzo. Cloritas que substituem os grãos não exercem influência direta sobre a qualidade dos reservatórios, exceto por promover uma maior compactação pela deformação dos grãos cloritizados.

(6) Além da precipitação de cloritas *pore-lining*, outros fatores de inibição da precipitação de quartzo podem ter atuado sobre essas rochas, tais como saturação precoce por hidrocarbonetos e pressões anormalmente altas de fluidos nos poros.

(7) O principal controle para a formação de cloritas *pore-lining* foi a disponibilidade de cutículas eogenéticas de argilas esmectíticas. Outros estudos serão necessários para verificar se a formação desses precursores esmectíticos foi controlada pela distribuição e alteração dos FRV e minerais pesados instáveis durante a eodiagênese, ou por parâmetros sedimentos ou estratigráficos, tais como fácies deposicionais e taxa de soterramento.

(8) Ainda que relativamente limitada, a compactação foi mais significativa do que a cimentação na redução da porosidade dos reservatórios analisados. A compactação é mais intensa nos arcósios líticos, devido ao alto conteúdo de fragmentos vulcânicos cloritizados dúcteis, deformados pela compactação mecânica.

(9) A avaliação da saturação de óleo através de perfis elétricos dos reservatórios que contém quantidades significativas de clorita deve ser cuidadosamente calibrada, pois a água irredutível contida na microporosidade gera anomalias de baixa resistividade.

(10) São necessários estudos específicos e sistemáticos que permitam compreender a distribuição temporal, estratigráfica e geográfica dos processos diagenéticos atuantes nos arenitos da Bacia de Santos, e desenvolver modelos de predição da qualidade dos reservatórios, de modo a contribuir para a redução dos riscos de exploração na bacia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


Al Dahan, A. A. & Sadoon Morad, S. 1986. Chemistry of detrital biotites and their phyllosilicate intergrowths in sandstones. **Clays and Clay Minerals, 34(5)**: 539-548.

Almon, W. R. & Davies, D. K. 1979. Regional diagenetic trends in the Lower Cretaceous Muddy Sandstone, Powder River Basin. In: Scholle, P. A & Schluger, P. R. (eds.). **Aspects of diagenesis**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 26. Tulsa, OK, p. 379-400.

Almon, W. R. & Schultz, A. L. 1979. Electric log detection of diagenetically altered reservoirs and diagenetic traps. Trans. Gulf Coast Assoc. **Geol. Soc., 29:** 1-10.

Al-Ramadan, K. A.; Hussain, M.; Imam, B. & Saner, S. 2004. Lithologic characteristics and diagenesis of the Devonian Jauf sandstone at Ghawar Field, Eastern Saudi Arabia. **Marine and Petroleum Geology, 21(10):** 1221-1234.

Anjos, S. M. C.; De Ros, L. F. & Silva, C. M. A. 2003. Chlorite authigenesis and porosity preservation in the Upper Cretaceous marine sandstones of the Santos Basin, offshore eastern Brazil. In: Worden, R. H. & Morad, S. (eds.). **Clay Cements in Sandstones.** Oxford, UK, Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ. p. 291-316.

Arduini, M.; Golfetto, F. & Ortenzi, A. 2009. The Chlorite-Bearing Reservoirs: Effects of the Main Petrographic Parameters on Reservoir Quality. In: **AAPG International Conference and Exhibition**, 26-29 October, Cape Town, South Africa, 2008.

Bacoccoci, G. & Aranha, L. G. F. 1984. Evolução estrutural fanerozóica do Brasil meridional. Rio de Janeiro, PETROBRAS, Relatório interno.

Bailey, S. W. & Brown, B. E. 1962. Chlorite polytypism: I. Regular and semi-ramdom one-layer structures. **Amer. Mineralogist, 47**: 819-850.

Baker, J. C.; Havord, P. J.; Martin, K. R.; Ghori K. A. R. 2000. Diagenesis and petrophysics of the Early Permian Moogooloo Sandstone, southern Carnarvon Basin, Western Australia. **AAPG Bulletin, 84(2)**: 250-265.

Berger, A.; Gier, S. & Krois, P. 2009. Porosity-preserving chlorite cements in shallow-marine volcaniclastic sandstones: Evidence from Cretaceous sandstones of the Sawan gas field, Pakistan. **AAPG Bulletin, 93**: 595-615.

Billault, V.; Beaufort, D.; Baronnet, A. & Lacharpagne, J. C. 2003. A nanopetrographic and textural study of grain-coating chlorites in sandstone reservoirs. **Clay Minerals, 38**: 315-328.

Bloch, J. D.; Lander, R. H. & Bonell, L. 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstones reservoirs: Origin and predictability. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 86:** 301-328.

Boles, J. R. & Franks, S.G. 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of esmectita diagenesis on sandstone cementation. **J. Sed. Petrl., 49(1)**: 55-70.

Bonnel, L. M.; Lander, R.H. & Sundhaug, C. 1998. Grain coatings and reservoir quality preservation: role of coating completeness, grain size and thermal history (abs.). **AAPG Annual Convention, Program with Abstracts, 7**: A81.

Burns, L. K. & Ethridge, F.G. 1979. Petrology and diagenetic effects of lithic sandstones: Paleocene and Eocene Umpqua Formation, southwest Oregon. In: Scholle P.A. & Schluger P.R. (eds). **Aspects of Diagenesis**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 26 Tulsa, OK, p. 307-317.

Caritat, d. P. & Walshe, J. L. 1990. Chlorite geothermometry in low temperature (diagenetic) investigations. **Geol. Soc. Australia Abstracts, 25**: 284-285.

Caritat, P. d.; Hutcheon, I. & Walshe, J. L. 1993. Chlorite geothermometry: A review. **Clays and Clay Minerals, 41:** 219-239.

Cathelineau, M. & Nieva, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. **Contrib. Mineral. Petrol., 91**: 235-244.

Cathelineau, M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. **Clay Minerals, 23**: 471-485.

Chang, H. K.; Mackenzie, F. T. & Schoonmaker, J. 1986. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. **Clays and Clay Minerals, 34**(4): 407-423.

Claeys, P. F. & Mount, J. F. 1991. Diagenetic Origin of Carbonate, Sulfide and Oxide Inclusions in Biotites of the Great Valley Group (Cretaceous), Sacramento Valley, California. **Journal of Sedimentary Research, 61**: 719-731.

Compton, R. R. 1962. Manual of Field Geology. Wiley, London.

Curtis, C. D.; Hughes, C. R.; Whiteman, J. A. & Whittle, C. K. 1985. Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. **Miner. Mag., 49**: 375-386.

De Ros, L. F.; Anjos, S. M. C. & Morad, S. 1994. Authgenesis of amphibole and its relationship to the diagenetic evolution of Lower Cretaceous sandstones of the Potiguar rift basin, northeastern Brazil. **Sed. Geol., 88**: 253-266.

Dickinson, W. R. 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In Zuffa, G. G. (ed.). **Provenance of Arenites, 148:** 333-361.

Dixon, S. A., Summers, D. M. & Surdam, R. C. 1989. Diagenesis and preservation of porosity in Norphlet formation (Upper Jurassic), southern Alabama. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 73**: 707-728.

Ehrenberg, S. N. 1989. Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones: discussion; Compaction

and porosity evolution of Pliocene sandstones, Ventura Basin, California. **Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 73(10)**, 1274-1276.

Ehrenberg, S. N. 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: examples from the Norwegian continental shel. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 77**: 1260-1286.

Folk, R. L., 1968. **Petrology of Sedimentary Rocks**. Hemphill, Austin, Texas, 107pp.

Galloway, W. E. 1979. Diagenetic control of reservoir quality in arc-derived sandstones: implications for petroleum exploration. In: Scholle, P. A. & Schluger P. R. (eds). **Aspects of Diagenesis**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 26. Tulsa, OK, p. 251-262.

Gaupp, R.; Matter, A.; Platt, J.; Ramseyer, K & Walzebuck, J. 1993. Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, Northwest Germany. **AAPG Bulletin, 77(7)**: 1111-1128.

Gould, K.; Pe-Piper, G. & Piper, D. J. W. 2010. Relationship of diagenetic chlorite rims to depositional facies in Lower Cretaceous reservoir sandstones of the Scotian Basin. **Sedimentology, 57**: 587-610.

Goodchild, M. W. & Whitaker, J. H. M. 1986. A petrographic study of the Rotliegendes Sandstone reservoir (Lower Permian) in the Rough Gas Field. **Clay Minerals, 21**: 459-477.

Grigsby, J. D. 2001. Origin and Growth Mechanism of Authigenic Chlorite in Sandstones of the Lower Vicksburg Formation, South Texas. **Journal of Sedimentary Research, 71**: 27-36.

Grim, R. E. 1968**. Clay Mineralogy**. McGraw Hill, New York*,* 596pp.

Hayes, J. B. 1970. Polytipism of chlorite in sedimentary rocks. **Clays and Clay Minerals, 19**: 285-306.

Heald, M. T. & Larese, R. E. 1974. Influence of coatings on quartz cementation. **Journal of Sedim. Petrol., 38:** 668-670.

Hillier, S. 1994. Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones: electron microprobe SEM and XRD data, and implications for their origin. **Clay Minerals, 29**: 665-679.

Hillier, S. & Velde, B. 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. **Clay Minerals, 26**: 149-168.

Humphreys, B.; Kemp, S. J.; Lott, G. K.; Bermanto, Dharmayanti, D. A. & Samsori, I. 1994. Origin of grain-coating chlorite by smectite transformation: an example from Miocene sandstones, North Sumatra back-arck basin, Indonesia. **Clay Minerals, 29(4)**: 681-692.

Hutcheon, I.; Oldershaw, A. & Ghent, E.D. 1980. Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern British Columbia) and Mt. Allan (southwestern Alberta). **Geochim. Cosmochim. Acta, 44**: 1425-1435.

Iijima, A. & Matsumoto, R. 1982. Berthierine and Chamosite in coal measures of Japan. **Clays and Clay Minerals, 30(4)**: 264-274.

Jackson, M. P. A., Cramez, C. & Fonck, J. 2000. Role of subaerial volcanic rocks and mantle plumes in creation of South Atlantic margins: implications for salt tectonics and source rocks. **Marine and Petroleum Geology, 17**, 477-498.

Jahren, J. S. 1991. Evidence of Ostwald ripening related recrystallization of chlorites from reservoir rocks offshore Norway. **Clay Minerals, 26**: 169-178.

Jahren, J. S. & Aagaard, P. 1989. Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry. **Clay Minerals, 24:** 157-170.

Jahren, J. S. & Aagaard, P. 1992. Diagenetic illie-chlorite assemblages in arenites. I. Chemical evolution. **Clays and Clay Minerals, 40(5)**: 540-546.

Karpova, G. V. 1969. Clay mineral post-sedimentary ranks in terrigenous rocks. **Sedimentology, 13**: 5-20.

Kessler II, L.G. 1978. Diagenetic sequence in ancient sandstones deposited under desert climatic conditions. **Journal of the Geological Society, 135:** 41-49.

Ketzer, J. M; Morad, S.; Evans, R. & Al-Aasm, I. S. 2002. Distribution of diagenetic alterations in fluvial, deltaic, and shallow marine sandstones whitin a sequence stratigraphic framework; evidence from the Mullaghmore Formation (Carboniferous), NW Ireland. **Journal of Sedimentary Research, 72(6):** 760-774.

Larese, R. E.; Pittman, E. D. & Heald, M. T. 1984. Effects of diagenesis on porosity development, Tuscaloosa sandstone, Louisiana (abs.). **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, 68: 498.

Macedo, J. M. 1989. Evolução tectônica da Bacia de Santos e áreas continentais adjacentes. **Boletim de Geociências da PETROBRAS, 3(3)**:159-173.

Mathisen, M. E. & McPherson, J. G. 1991. Volcanoclastic deposits: implications for hydrocarbon exploration. In: Fisher R. V. & Smith G. A. (eds.). **Sedimentation in Volcanic Setting**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 45, Tulsa, OK, p. 27-36.

McBride, E. F. 1981. Diagenetic history of Norphlet formation (Upper Jurassic), Rankin County, Mississipi. **Transactions of the Gulf Coast Association of Geological Societies, 31**: 347-351.

Meisling, K. E; Cobbold, P. R. & Mount, V. S. 2001. Segmentation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. **AAPG Bulletin, 85(11)**: 1903-1924.

Modica, J. C. & Brush, E. R. Postrift sequence stratigraphy, paleogeography, and fill history of the deep-water Santos Basin, offshore southeast Brazil. **AAPG Bulletin, 88(7)**, 923–945.

Mohriak, W.U. 2004. Recursos energéticos associados à ativação tectônica Mesozóico-Cenozóico da América do Sul. In: Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito-Neves, B.B. (eds), **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo, Editora Beca, 2004, p. 293-318.

Moncure G. K.; Lahann, R. W. & Siebert, R. M. 1984. Origin of Secondary Porosity and Cement Distribution in a Sandstone/Shale Sequence from the Frio Formation (Oligocene). In: Clastic Diagenesis, **AAPG Memoir 37** (eds. D.A. McDonald & R.C. Surdam), Tulsa, OK, p. 151-161.

Morad, S. 1990. Mica alteration reactions in Jurassic reservoir sandstones from the Haltenbanken area, offshore Norway. **Clays and Clay Minerals, 38(6)**: 584-590.

Morad, S. 1998. Carbonate cementation in Sandstones: distributin patterns and geochemical evolution. In: Morad, S. (ed.). **Carbonate Cementation in Sandstones**. International Assoc. of Sedimentologists Special Publ. 26, Blackwell Scientific Publ., Oxford, p. 1-26.

Morad, S. & Aldahan, A. A. 1987. Diagenesis chloritization of feldspars in sandstones. **Sed. Geol., 51** : 155-164.

Morad, S.; Ketzer, J. M. & De Ros, L. F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. **Sedimentology, 47**: 95-120.

Moraes, M. A. S. 1991. Diagenesis and microscopic heterogeneity of lacustrine deltaic and turbiditic sandstone reservoirs (Lower Cretaceous), Potiguar Basin, Brazil. **AAPG Bulletin. 75 (11)**: 1758-1771.

Moraes, M. A. S. & De Ros, L. F. 1992. Depositional, infiltrated and authigenic clays in fluvial sandstones of the Jurassic Sergi Formation, Recôncavo Basin, northeastern Brazil. In: Houseknecht D. W. & Pittman E. W. (eds.). **Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 47, Tulsa, OK, p. 197-208.

Moraes, M. A. S. & Surdam, R. C. 1993. Diagenetic heterogeneity and reservoir quality; fluvial, deltaic, and turbiditic sandstone reservoirs, Potiguar and Recôncavo rift basins, Brazil. **AAPG Bulletin, 77(7)**: 1142-1158.

Moreira, J. L. P.; Madeira, C. V.; Gil, J. A. & Machado, M. A. P. 2007. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras, 15(2)**: 531-549.

Odin, G. S. 1988. **Green Marine Clays, Developments in Sedimentology**. Amsterdam, Elsevier, 445 p.

Oureiro, S. G. 2006. Magmatismo e sedimentação em uma área na plataforma Continental de Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasil, no intervalo Cretáceo Superior-Terciário. **Boletim de Geociências da Petrobras, 14(1)**: 161-170.

Pe-Piper, G. & Weir-Murphy S. 2008. Early diagenesis of inner-shelf phosphorite and iron-silicate minerals, Lower Cretaceous of the Orpheus graben, southeastern Canada: Implications for the origin of chlorite rims. **AAPG Bulletin, 92:** 1153 - 1168.

Pereira, J. M.; Barboza, C. M.; Agra, J.; Gomes, J. B.; Saito, M.; Ramos, M. A.; Carvalho, M. D., Stamato, M.; Sá, O. A. R. 1986. Estratigrafia da Bacia de Santos: análise das seqüências, sistemas deposicionais e revisões litoestratigráficas. In: **Congresso Brasileiro de Geologia, 34.** Goiânia, 1986. Anais.

Pereira, M. J. & Feijó, F. J. 1994. Bacia de Santos. **Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1):** 219 – 234.

Pittman, E. D. & Lumsden, D. N. 1968. Relationships between chlorite coatings on quartz grains and porosity: Spiro Sand, Oklahoma. **Journal Sedim. Petrol., 38:** 668-670.

Pittman, E. D.; Larese, R. E. & Heald, M. T. 1992. Clay coats: occurrence and relevance to preservation of porosity in sandstones. In: Houseknecht, D. W. & Pittman, E. D. (eds.). **Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, SEPM Special Publ. 47, Tulsa, OK, p. 241-264.

Platt, J. D. 1993. Controls on clay mineral distribution and chemistry in the Early Permian Rotliegend of Germany. **Clay Minerals, 28(3):** 393-416.

Remy, R. R. 1994. Porosity reduction and major controls on diagenesis of Cretaceous-Paleocene volcaniclastic and arkosic sandstone, Middle Park Basin, Colorado. **Journal of Sedimentary Research, A64(4):** 797-806.

Rossel, N. C. 1982. Clay mineral diagenesis in Rotliegend Aeolian sandstones of the southern North Sea**. Clay Minerals, 17** : 69-77.

Ryan, P. C. & Reynolds, R. C. 1996. The origin and diagenesis of grain-coating serpentine-chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone, U.S. Gulf Coast. **American Mineralogist, 81**: 213-225.

Ryan, P. C.; Conrad, M. E.; Brown, K.; Chamberlain, C. P. & Reynolds, R. C. Jr. 1998. Oxygen isotope compositions of mixed layer serpentine-chlorite and illite-smectite in the Tuscaloosa Formation (U.S. Gulf Coast): inplications for pore fluids and mineralogic reactions. **Clays and Clay Minerals, 46** : 357-368.

Salem, A. M.; Ketzer, J. M.; Morad, S.; Rizk, R. R. & Al-Aasm, I. 2005. Diagenesis and reservoir-quality evolution of incised-valley sandstones: evidence from the

Abu-Madi gas reservoirs (Upper Miocene), the Nile Delta, Egypt. **Journal of Sedimentary Research, 75**: 572-584.

Sombra, C. L.; Arienti, L. M.; Pereira, M. J.; Macedo, J. M. 1990. Parâmetros controladores da porosidade e da permeabilidade nos reservatórios clásticos profundos do Campo de Merluza, Bacia de Santos, Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras, 4(4)**: 451-466.

Shirozu, H. & Bailey, S. W. 1965. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. **Am. Mineralogist 50**: 868-885.

Spötl, C.; Houseknecht, D. W. & Longstaffe, F. J. 1994. Authigenic chlorites in sandstones as indicators of high-temperature diagenesis, Arkoma foreland basin, USA. **Journal of Sedimentary Research**, **A64**: 553-566.

Surdam R. C. & Boles, J. R. 1979. Diagenesis of vulcanic sandstones. In: Scholle, P. A. & Schluger, P. R. (eds.). **Aspects of Diagenesis**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publ. 26. p. 227-242.

Surdam. R. C.; Dunn, T. L.; Heasler, H. P. & MacGowan, D. B. 1989. Porosity evolution in sandstone/shale systems. In: Hutcheon, I. E. (ed.). **Short Course on Burial Diagenesis.** Mineralogical Assoc. of Canada, Montreal. p. 61-133.

Tang, Z.; Parnell, J. & Ruffell, A. H. 1994. Deposition and diagenesis of the lacustrine-fluvial Cangfanggou Group (uppermost Permian to Lower Triassic), southern Junggar Basin, NW China: a contribution from sequence stratigraphy. **Journal of Paleolimnology, 11**: 67-90.

Thomson, A. 1979. Preservation of porosity in the deep Woodbine/Tuscaloosa trend, Louisiana. **Transactions Gulf Coast Association of Geological Societies, 29**: 396-403.

Thomson, A. & Stancliffe, R. J. 1990. Diagenetic Controls on Reservoir Quality, Eolian Norphlet Formation, South State Line Field, Mississippi. In: Barwis, J. H.; McPherson, J. G. & Studlick, J. R. J. (eds.). **Sandstone Petroleum Reservoirs**. New York, Springer-Verlag, p. 205-224.

Tillman R. W. & Almon, W. R. 1979. Diagenesis of Frontier Formation offshore bar sandstones, Spearhead Ranch Field, Wyoming. In: Scholle, P. A. & Schluger, P. R. (eds.). **Aspects of diagenesis**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publ. 26, p. 337-378.

Tucker, M. 1988. Techniques in Sedimentology. Oxford, UK, Blackwell Science, 394 p.

Walderhaug, O. 1996. Kinetic modeling of quartz cementation and porosity loss in deeply buried sandstone reservoirs. **AAPG Bulletin, 80**: 731-745.

Walker, J.R. 1989. Polytypism of chlorite in very low grade metamorphic rocks: **Amer. Mineral. 74**: 738-743.

Walker, J. R. 1993. Chlorite polytype geothermometry. **Clays and Clay Minerals,**

**41(2)**: 260-267.

Walker, J. R. & Thompson, G.R. 1990. Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. **Clays & Clay Minerals 38**: 315-321.

Wilson, M.D. 1992. Inherited grain-rimming clays in sandstones from eolian and shelf environments: their origin and control on reservoir properties. In: Houseknecht, D. W. & Pittman, E. W. (eds.). **Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones**. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publ. 47, Tulsa, OK, p. 209-225.

Worden, R. & Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: Worden, R. H. & Morad, S. (eds.). **Clay Cements in Sandstones**. IAS Special Publication, n.34. Oxford, UK, International Association of Sedimentologists - Blackwell Scientific Publications, p. 3-41.

Zalán, P. V. & Oliveira, J. A. B. 2005. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do sudeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras, 13(2)**: 269-300.

Zuffa, G. G. 1985. Optical analysis of arenites: influence of methodology on compositional results. In: Zuffa, G. G. (ed.). **Provenance of Arenites, 148**: 165-189.

## 8. ARTIGO CIENTÍFICO

**11-007 Receipt of New Paper by Petroleum Geoscience**

Segunda-feira, 24 de Janeiro de 2011 8:49:55
**De:** "sally.oberst@geolsoc.org.uk" <sally.oberst@geolsoc.org.uk>
**Para:** deabahlis@yahoo.com.br

Dear Dr. Bahlis,
Thank you for submitting your paper "Origin and Impact of Authigenic Chlorite in the Upper Cretaceous Sandstones Reservoirs of the Santos Basin, Eastern Brazil" by Andréa Bahlis and Luiz De Ros to Petroleum Geoscience on 2011-01-23.
Your manuscript has been assigned the Paper number: 11-007.
We understand that it is not currently under consideration for any other publication and will not be submitted elsewhere without our knowledge.
It will now be refereed and we will inform you of the Editorial Board's decision when this process has been completed.
You may check on the status of this manuscript by selecting the "Check Manuscript Status" link under the following URL:
http://petgeo.allentrack.net/cgi-bin/main.plex?el=A4DX5Hi1A7Zg3F1A9BdO8hDk0W4EWPeIQ3oMDpQZ

With best wishes

Sally Oberst
Production Editor
Geological Society
email: sally.oberst@geolsoc.org.uk

# Origin and Impact of Authigenic Chlorite in the Upper Cretaceous Sandstones Reservoirs of the Santos Basin, Eastern Brazil

***Andréa B. Bahlis* and Luiz F. De Ros***

***Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, Brazil***

**** Corresponding author; deabahlis@yahoo.com.br***

**Abstract**

Upper Cretaceous sandstones are the main clastic reservoirs of the Santos Basin, eastern Brazil, showing high porosity at depths greater than 4000m. Porosity preservation in these deep sandstones was ascribed to the inhibition of quartz cementation and pressure dissolution by authigenic pore-lining chlorite. Santos sandstones are mostly fine-grained, lithic arkoses, rich in volcanic rock fragments (VRF). Chlorite, the most abundant diagenetic constituent, occurs as coatings, rims, rosettes and replacing grains. Chlorite precipitation was favored by the presence of eogenetic smectite coatings, and by the abundance of VRF. Detrital heavy minerals, biotite, and mud intraclasts were also sources and/or substrates for chlorite authigenesis. The chloritization of VRF, biotite and heavy minerals resulted in precipitation of abundant $TiO_2$ minerals. Fluid flow patterns, burial and thermal history also played a role on chlorite authigenesis and reservoir quality evolution. Discontinuous and thin coatings and rims were not effective in inhibiting quartz cementation, while those too thick severely reduced the permeability. The rosette aggregates exerted no inhibition on quartz cementation, while reducing intergranular porosity. Systematic studies are necessary for modeling the diagenetic patterns of Santos Basin sandstones, in order to contribute to the reduction of risks involved in the exploration of these reservoirs.

**Keywords:** chlorites, porosity, sandstone reservoirs, quality, diagenesis.

## 1. Introduction

Upper Cretaceous marine sandstones are the main clastic hydrocarbon reservoirs of the Santos Basin, offshore eastern Brazilian margin. They display anomalous high porosities (locally greater than 25%), considering their present depth between 4 and 5 km, which contrast with the common trend of porosity decrease with depth in clastic reservoirs.

Authigenic chlorite rims are considered responsible for preserving the porosity in many deep clastic reservoirs, apparently by inhibiting quartz overgrowth cementation and pressure dissolution (e.g. McBride, 1981; Dixon et al. 1989; Jahren, 1991; Pittman et al. 1992; Gaupp

et al. 1993; Hillier, 1994; Spötl et al. 1994; Grigsby, 2001; Bloch et al. 2002; Salem et al. 2005; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Berger et al. 2009). Although for that importance, the processes, sources, temperature conditions and composition of fluids responsible for the formation of diagenetic chlorite are poorly understood. Chlorite authigenesis usually envolves multiple sources and/or precursor materials, particularly through the transformation of eodiagenetic smectitic or 7Å (berthierine-odinite) clay minerals (cf. e.g. Thomson, 1982; Odin, 1990; Ehrenberg, 1993; Ketzer et al. 2002; Ryan & Reynolds, 1996; Salem et al. 2005). The objectives of this paper are to evaluate the habits, spatial and time distribution, paragenetic relationships, and genetic conditions of authigenic chlorites, as well as their suggested role on the porosity preservation in Santos Basin sandstones.

## 2. Geological Setting

Santos Basin is located offshore from southeastern Brazilian continental margin (Fig. 1). The total area of the basin is approximately 275.000 km² and their limits are the Cabo Frio Arch to the North and the Florianópolis Platform to the South. The eastern limit of the basin is defined by the São Paulo Plateau, where huge amounts of salt were deposited during the Aptian. To the West, the basin is limited by the Serra do Mar, coastal ranges constituted by uplifted granitic-gneissic, Pre-Cambrian rocks. Further to the west, there are sedimentary rocks of the Paraná Basin (Fig. 1), covered by tholeiitic volcanics of the Serra Geral Formation.

The origin of the Santos Basin, as for the other Brazilian margin basins, is related to the Lower Cretaceous rifting, while most of its tectonic and sedimentary evolution took place during the subsequent drift phase. Figure 2 shows a simplified stratigraphical column of Santos Basin.

Lacustrine rift shales of the Guaratiba Group are considered to be the main hydrocarbon source rocks of the basin (Chang et al. 2008). The main clastic reservoirs, targets of this paper, are Santonian to Maastrichtian, turbidite sandstones of the Ilhabela Member of the Itajaí-Açu Formation, and shallow-marine sandstones of the Juréia Formation (Fig. 2). These reservoirs occur at depths larger than 4000 m, due to accentuated crustal stretching and regressive episodes in Cenomanian, which imprinted a strong subsidence to the Santos Basin (Sombra et al. 1990).

## 3. Methods

Detailed petrographic quantification was performed on 74 thin-sections selected from 3 different wells. Thin-sections were prepared from blue epoxy-impregnated samples. Quantitative petrographic analysis was executed by counting 300 points per thin section, using the Gazzi-Dickinson method (cf. Zuffa, 1985), and the Petroledge® software (De Ros

et al. 2007), and discriminating detrital constituents and their alterations, diagenetic constituents and processes, and types of pores.

A PHILIPS - XL 30 scanning electron microscope coupled to an energy dispersive spectrometer (EDS) was used to investigate the habits and textural relationships of the diagenetic minerals and their composition. Backscattered electron (BSE) images were recorded from carbon-coated thin-section and secondary electron (SEM) images were obtained from carbon- and gold-coated sandstone fragments. Operating conditions were an acceleration voltage of 20kV and a measured beam current of 69 nA.

The terms eodiagenesis, eogenetic, mesodiagenesis and mesogenetic are here used *sensu* Morad et al. (2000).

## 4. Results

### Texture, primary composition and provenance

The analyzed samples are predominantly massive, moderately to poorly sorted, coarse conglomeratic to predominantly fine-grained sandstones. They correspond to arkoses and lithic arkoses *sensu* Folk (1968; Fig. 3), rich in volcanic rock fragments (VRF). The VRF show both acid and basic composition, with hemicrystalline, aphyric, micrographic, microlithic, spherulitic, trachytic textures, and are commonly replaced by microcrystalline chlorite. Plutonic and subordinate sedimentary and metasedimentary rock fragments also occur. Quartz grains are usually monocrystalline. Detrital feldspars are mainly plagioclase, commonly untwinned, and orthoclase, with subordinate microcline. Feldspars are commonly dissolved or replaced by albite. Other significant primary constituents include micas, predominantly biotite, heavy minerals, foraminifers and other carbonate bioclasts, and mud intraclasts, which were eroded from fine-grained, delta-plain, delta-front, outer shelf or slope deposits, and usually compacted to pseudomatrix and replaced by chlorite.

Original composition was modified by dissolution and albitization of the feldspars, and by chloritization and dissolution of VRF, resulting in a present composition more quartzoze than the original (Fig. 3). The major compositional signature of Santos sandstones indicates a tectonic provenance of “dissected arc” *sensu* Dickinson (1985; Fig. 4), but actually corresponds to a mixture between a feldspathic composition, related to uplifted plutonic basement terrains of the Serra do Mar, VRF derived from the Lower Cretaceous Serra Geral plateau and from intrabasinal and extrabasinal Upper Cretaceous volcanism, and sedimentary-metasedimentary rock fragments from supracrustal, recycled orogenic terrains.

### Diagenesis

The main diagenetic process which affect Santos sandstones are mechanic and chemical compaction, alteration and dissolution of VRF and feldspars, and precipitation of chlorite, albite, calcite, quartz, titanium oxides, pyrite and siderite.

Chlorite is the main diagenetic constituent in Santos reservoirs, constituting up to 24% and in average 14.3% of bulk rock volume. The composition is rich in iron and aluminum, such as many diagenetic chlorites (Anjos et al. 2003). Five main habits of occurrence of chlorite were observed:

(1) Coatings covering the grains constitute 1.3% in average and 4% maximum of bulk rock volume. The coatings are usually thin and discontinuous. The occurrence of coatings with yellow birefringence along some tight intergranular contact areas (Fig. 5A), suggests that chlorite replaced coatings of a precursor clay mineral (probably smectite), after framework compaction. Some coatings were detached from grain surfaces due to contraction, compaction or framework dissolution. Remnants of coatings located only in the concave portions of grain surfaces also occur, indicating inheritance through the reworking of grains from continental, transitional or shallow-marine settings (Wilson, 1992).

(2) Rims (Figs. 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 6A, 6B), made of platelets arranged edge-to-face and perpendicularly to grains and coatings surfaces, are commonly discontinuous, and constitute in average 4.3% of the sandstones (max.11%). These rims cover the coatings, as well as directly the grains, and surround moldic pores (Fig. 6C), the latter indicating that, in these sites, dissolution occurred after chlorite precipitation. The SEM and BSE images and EDS analyses reveal that the coatings are made of finely-crystalline aggregates, which are poorer in Fe than the larger platelets that constitute the rims (Figs. 5D, 5E, 6A, 6B).

(3) Double rims covering both sides of coatings detached from grain surfaces due to contraction, compaction or grain dissolution (Figs. 6D, 6E). The occurrence of double rims covering both sides of coatings surrounding moldic pores indicates that, in these cases, chlorite precipitated after grain dissolution.

(4) Microcrystalline aggregates replacing grains (Figs. 6F, 7A, 7B, 7C, 7D) are the most abundant form of chlorite occurrence, making 7.3% in average (max. 17.7%) of rock volume. Grains most frequently replaced are VRF (Figs. 6F, 7A, 7B), feldspars (Fig. 7C), biotite, mud intraclasts (Fig. 7D) and heavy minerals.

(5) Chlorite rosettes formed by platelets in divergent arrangement (Figs. 7E, 7F, 8A) partially fill intergranular spaces (av. 1.1%; max. 6%) and, in some cases, are engulfed by quartz and albite overgrowths, or surround pyrite framboids.

Authigenic feldspars are common in Santos sandstones. Albite occurs mainly replacing grains (Figs. 7C, 8B, 8C) of plagioclase, orthoclase, and, in minor amount, microcline (av. 19%; max. 28%). Epitaxial overgrowths (Fig. 8C) and outgrowths (Fig. 8D) of albite and potassic feldspar (av. 2%) were developed mainly over plagioclase and orthoclase grains. Albite overgrowths locally cover chlorite coatings (Fig. 8E) and engulf chlorite rims and rosettes, indicating that albite precipitated after chlorite authigenesis.

Calcite is the third diagenetic constituent in abundance in the studied sandstones (av. 4.4%), showing different habits of occurrence (blocky, poikilotopic, coarse mosaic,

microcrystalline). Calcite partially filled intergranular pores (Figs. 8F, 9A, 9B), covering and replacing chlorite rims, and engulfing chlorite rosettes, and replaced grains of feldspars, VRF, biotite (Fig. 9A), heavy minerals, mud intraclasts and pseudomatriz. In general, calcite precipitated after compaction. In some samples, however, calcite constitutes up to 38% bulk rock volume, extensively cementing intergranular pores and replacing the framework grains (Fig. 9B). In these sandstones, calcite precipitation took place previously or during compaction, as evidenced by the limited compaction, and by few or absent chlorite coatings and rims.

Authigenic quartz (av. 2%; max. 7%) occurs as syntaxial overgrowths (Figs. 9C, 9D) and outgrowths (Figs. 7E, 9E) covering detrital quartz. Occasionally, quartz overgrowths cover chlorite coatings and engulf discontinuous chlorite coatings, rims and rosettes (Fig. 9D), and are thus posterior to chlorite authigenesis. However, rims covering authigenic quartz locally occur. These rims probably are simultaneous or post-date quartz. Overgrowths and outgrowths are developed only at points where pore-lining chlorite is absent or show discontinuity (Figs. 7E, 9C).

Microcrystalline pyrite occurs in blocky, framboidal (Fig. 9F) or microcrystalline habits, mainly replacing VRF (Fig. 7B), biotite, feldspars and mud intraclasts, associated to chlorite. It also occurs filling intergranular pores, replacing calcite, and filling intraparticle pores in foraminifer bioclasts. Microcrystalline and prismatic crystals of diagenetic titanium minerals (av. 2.4%) frequently occurs replacing heavy minerals (Fig. 10A), VRF (8B, 10B), biotite and mud intraclasts. They are usually associated with replacive chlorite. Other minor authigenic constituents include dolomite and siderite. Dolomite occurs as small rhombohedral crystals replacing heavy minerals, expanding and replacing biotite, and partially filling intergranular spaces. Microcrystalline siderite replaces VRF, biotite, mud intraclasts and pseudomatriz, and is locally engulfed by pre-compactional calcite.

**Compaction and porosity**

Santos reservoirs were affected by mechanical and chemical compaction, as evidenced by the fracturing of quartz and feldspar grains (Fig. 10C), by the deformation of VRF, micas and mud intraclasts, and by the heterogeneous pressure dissolution. Intraclasts usually display deformation into pseudomatrix (Fig. 7D). Some thin sections display intergranular sutured contacts (Fig. 10D) and stylolites, as a result of intense pressure dissolution. Nevertheless, compaction is relatively limited in the analyzed reservoirs, considering their present depths between 4030 and 5123 m. Limited compaction is demonstrated by an average intergranular volume of almost 20%. Compaction is even more limited in the pervasively calcite-cemented samples, which show larger values of intergranular volume (av. 25% - max. 29%).

Nevertheless, the studied reservoirs exhibit low values of petrographic macroporosity (av. 7% - max. 18%; Fig. 10E), which is dominantly intergranular. Intragranular pores generated by dissolution occur commonly within VRF, feldspars (Fig. 10F) and heavy minerals (Fig. 10A). Oversized and moldic pores formed by complete dissolution of grains also occur. Additionally, secondary pores were created by grain fracturing, due to mechanical compaction. The pervasively calcite-cemented samples are devoid of macroporosity.

A plot of the total intergranular volume versus the volume of intergranular cement (Fig. 11) indicates that compaction was the main process of porosity reduction in the reservoirs. Cementation was relatively more important for porosity reduction in the pervasively calcite-cemented samples.

## 5. Discussion

### Origin of chlorite in Cretaceous reservoirs of Santos Basin

The distinct forms of occurrence of authigenic chlorites in Santos sandstones suggest that different processes were involved in their formation, including alteration of ferromagnesian grains, transformation of clay mineral precursors and neoformation.

The largest volumes of chlorite occur associated with the replacement of grains, mostly of VRF. However, figure 12A shows a weak correlation between the contents of VRF and chlorite, indicating that other ionic sources and other substrates were involved in chlorite precipitation. Other grains, such as biotite, mud intraclasts and heavy minerals (e.g. pyroxenes and amphiboles) are likely to have contributed as well, as shown by the much better correlation of total ferromagnesian grains with chlorite contents (Fig. 12B).

The presence of birrefringent clay coatings preserved along tight intergranular contacts suggests that chlorite was partially derived from the transformation of probably smectitic precursor clay minerals. X-ray diffraction analyses performed by Anjos et al. (2003) on these coatings have shown that they are partially formed by chlorite-smectite mixed-layers. Chlorite coatings of these sandstones are, thus, originated from progressive transformation of eogenetic smectite coatings into chlorite during burial. Such smectite coatings are a common product of VRF alteration under marine and continental conditions (Surdam & Boles, 1979).

Microprobe (WDS) analyses performed by Anjos et al. (2003) and our EDS analyses revealed that the finely-crystalline chlorite coatings are poorer in Fe than the larger platelets constituting the rims. The precipitation of rims usually covering the coatings, but in part of the samples, directly on grains surfaces suggests that the Fe and Mg ions required for the neoformation of chlorite rims were supplied by the alteration and dissolution of different types of ferromagnesian grains during burial (Fig. 12B). Part of the Fe and Mg ions required for the mesogenetic chlorite neoformation may have also been derived from to the transformation of smectitic clay minerals in associated mudrocks, as documented in other deep siliciclastic

systems (e.g. Boles & Franks, 1979; Moncure et al. 1984), or from magnesian brines linked to the dissolution of associated evaporites (Gaupp et al. 1993; Anjos et al. 2003).

Chlorite rosettes were typically nucleated upon pyrite framboids, diagenetic $TiO_2$ crystals or fecal pellets. The preferential neoformation of chlorite on these points of nucleation instead of on grains or coatings surfaces determined the generation of the rosette over the rim habit. In other words, the availability of eogenetic coatings of smectitic clays was apparently a major control for the formation of chlorite rims. Broader studies will be needed to verify if the formation of eogenetic smectitic coatings was controlled by the distribution (i.e. provenance) and alteration of the reactive VRF and unstable heavy mineral (e.g. pyroxenes) during early diagenesis, or by sedimentologic (depositional facies) or stratigraphic (e.g. burial rate) parameters (cf. e.g. Platt, 1993; Tang et al. 1994; Remy, 1994; Grigsby, 2001; Arduini et al. 2009). No correlation between chlorite habits and depth was found.

Other processes invoked for chlorite authigenesis in sandstones involve the transformation of 7Å, ferroan, green clays ("verdine": berthierine or odinite; Odin, 1990) to chamosite upon burial (e.g. Ehrenberg, 1993; Hillier, 1994; Pe-Piper & Weir-Murphy, 2008; Gould et al. 2010), or the mesogenetic destruction of kaolinite, favored by the simultaneous destruction of eogenetic ferroan carbonates, such as siderite (Iijima & Matsumoto, 1982) and Fe-dolomite (Hutcheon et al. 1980), or of organometallic iron compounds (Surdam et al. 1989). However, there is no evidence of the derivation of chlorites from verdine clays in Santos sandstones, as chamosite ooids, or mixed-layer 7Å-14Å clays are absent. On the other hand, as kaolinite remnants or pseudomorphs are also absent in these rocks, a chlorite genesis related to the mesodiagenetic destruction of kaolinite is unlikely.

**Impact of chlorite in Santos reservoirs**

As for other deep reservoirs, rims and coatings of chlorite seem to have inhibited quartz cementation in the studied sandstones (Fig. 13). Quartz overgrowths and outgrowths were preferably developed where pore-lining chlorites are discontinuous or absent (Figs. 7E, 9C), as recognized in other cases (e.g. Pittman et al. 1992; Ehrenberg, 1993; Bloch et al. 2002).

Nevertheless, the negative correlation between pore-lining chlorite content and diagenetic quartz volume is not very high, probably because there are other parameters than chlorite content controlling the effectiveness of chlorite rims and coatings in inhibiting quartz cementation, such as the continuity of pore-lining and modal grain size (Pittman & Lumsden, 1968; Bloch et al. 2002; Anjos et al. 2003; Berger et al. 2009). Due to their larger specific surface, fine-grained sandstones require larger volumes of pore-lining chlorite than coarse-grained sandstones for the effective inhibition of quartz cementation. Besides, chlorite coatings and rims are thin and discontinuous in many of the analyzed sandstones, allowing nucleation of quartz overgrowths and outgrowths in some points of quartz grain surfaces.

Other possible explanation is that part of the neoformed chlorite rims may have precipitated after or simultaneous to quartz cementation, so these rims did not exert any influence on quartz cementation. Only pore-lining aggregates developed by replacement of pre-compactional, eogenetic clay precursors show the adequate continuity and timing to inhibit quartz cementation.

Moreover, other factors may have prevented quartz precipitation in these sandstones, such as: (i) early hydrocarbon saturation, and (ii) abnormally high pore fluid pressures, preventing chemical compaction and, thus, limiting silica supply to quartz precipitation. As the rift source rocks of the Guaratiba Group were characteristic buried before and at substantially greater depths than the Upper Cretaceous sandstones, the potential for porosity preservation owing to early oil migration and saturation of the reservoirs must be considered, and evaluated through thermal-generation-migration basin modeling studies. On the other hand, although abnormal pore pressures may have aided the preservation of porosity by constraining compaction during early burial, it would not be effective for preventing quartz cementation during late burial.

As expected by their discontinuous character, chlorite rosettes have not exerted any effect on quartz authigenesis inhibition, and have been commonly engulfed by quartz overgrowths (Fig. 9D), being actually detrimental to reservoir porosity, as they partially fill intergranular and intragranular pores.

Although for their porosity preservation effect, pore-lining chlorites significantly reduce reservoir permeability, by obstructing pore throats and connectivity. Other potential reservoir problems caused by pore-lining chlorites include: (i) wireline log low-resistivity anomalies due to high saturation of irreducible water contained in chlorite aggregates, which may result in wrong evaluation of oil saturation; (ii) formation damage during well stimulation through acidification, owing to the precipitation of iron hydroxides, what makes necessary the use of Fe-chelating agents (Almon & Davies, 1978; Anjos et al. 2003).

Chemical compaction was intense only in Santos sandstones devoid of continuous chlorite rims (Fig. 10D). Therefore, pore-lining chlorites seem to have limited the intensity of pressure solution, as interpreted for other deep reservoirs (e.g. Thomson, 1982; Pittman et al. 1992; Ehrenberg, 1993). Conversely, mechanical compaction was the main process of porosity reduction (Fig 11). This is probably related to the ductile deformation of altered VRF, biotite and mud intraclasts.

As compaction exerted more impact than cementation on the porosity of the studied reservoirs, there is no clear relationship between pore-lining chlorite content and intergranular porosity. This is consistent with some studies that characterized less impact of chlorite coatings and rims on the porosity preservation of compositionally immature sandstones (Pittman et al. 1992; Bloch et al. 2002), where the compaction of ductile grains is the main process of porosity destruction. In general, the analyzed sandstones with larger

amount of lithic fragments suffered stronger compaction than the more feldspathic sandstones, which can be explained by the ductile deformation of chloritized VRF.

## 6. Conclusions

Upper Cretaceous sandstones of the Santos Basin are poorly sorted, coarse- to mostly fine-grained arkoses and lithic arkoses, rich in volcanic rock fragments (VRF). The main observed diagenetic processes are mechanical compaction, alteration and dissolution of VRF and feldspars, and precipitation of pore-lining chlorites, subordinately of quartz, calcite, albite, Ti oxides, pyrite, siderite, and dolomite.

The most abundant authigenic constituent in these reservoirs is chlorite, which occur as coatings and rims covering framework grains, as rosettes partially filling pores, as microcrystalline aggregates replacing detrital grains, and as double rims covering detached coatings. The origin of these chlorites is related to three distinct processes: (i) alteration and dissolution of ferromagnesian grains, which include VRF, mud intraclasts, biotite and heavy minerals; (ii) replacement of precursor smectitic clay mineral coatings and (iii) neoformation, as intergranular cements.

Distinct habits of chlorite exert different impact in reservoir quality. Pore-lining chlorites, evolved from precursor smectitic coatings promoted the preservation of porosity by inhibiting quartz overgrowths cementation and intergranular pressure solution. The role of eogenetic coatings of precursor smectitic clays was important for such porosity preservation, as rims purely neoformed during mesodiagenesis would not be effective to prevent quartz cementation and intergranular pressure dissolution. Conversely to the coatings, chlorite rosettes have not contributed to porosity preservation, as they partially filled intergranular spaces, and had no effect on quartz cement nucleation and growth.

Grain-replacive chlorites have not exerted direct influence on reservoir quality, but have contributed to porosity reduction by mechanical compaction through the deformation of the ductile chloritized VRF. Owing to that, compaction was more significant than cementation on porosity reduction of the analyzed Santos sandstones, particularly in the lithic arkoses rich in altered VRF. Additionally, burial and thermal history, as well as fluid flow patterns, certainly played a role on chlorite authigenesis and on reservoir quality evolution of the sandstones.

Pore-lining chlorites promoted low-resistivity anomalies in the reservoirs owing to the irreducible water contained in the microporous aggregates. Moreover, in part of the samples, thick chlorite rims blocked pore throats, severely reducing permeability.

Broader petrologic and geochemical studies are required to constrain the controls and to define the patterns of temporal, stratigraphic and geographic distribution of authigenic chlorites in the Upper Cretaceous sandstones, in order to allow the development of effective models for reservoir quality prediction, which may effectively contribute to the reduction of exploration risks in the Santos Basin.

## 7. Acknowledgements

The authors thank PETROBRAS for the access to samples and for the license to publish this work, as well as the support of PUC-RS, UFRGS and LHB-Endeeper.

## 8. References

Almon, W. R. & Davies, D. K. 1979. Regional diagenetic trends in the Lower Cretaceous Muddy Sandstone, Powder River Basin. In: Scholle, P. A & Schluger, P. R. (eds.) *Aspects of diagenesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Special Publications, **26**, 379-400.

Arduini, M., Golfetto, F. & Ortenzi, A. 2009. The Chlorite-Bearing Reservoirs: Effects of the Main Petrographic Parameters on Reservoir Quality. Search and Discovery Article #50178, adapted from oral presentation at AAPG International Conference and Exhibition, Cape Town, South Africa, 26-29 October, 2008.

Berger, A., Gier, S. & Krois, P. 2009. Porosity-preserving chlorite cements in shallow-marine volcaniclastic sandstones: Evidence from Cretaceous sandstones of the Sawan gas field, Pakistan. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **93**, 595-615.

Bloch, J. D., Lander, R. H. & Bonell, L. 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstones reservoirs: Origin and predictability. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **86**, 301-328.

Boles, J. R. & Franks, S.G. 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of esmectita diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **49**, 55-70.

Chang, H. K., Assine, M. L., Corrêa, F. S., Tinen, J. S., Vidal, A. C. & Koike, L. 2008. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. *Revista Brasileira de Geociências*, **38**, 29-46.

De Ros, L. F., Goldberg, K., Abel, M., Victoretti, F., Mastella, L., & Castro, E. 2007. Advanced Acquisition and Management of Petrographic Information from Reservoir Rocks Using the Petroledge® System. *The American Association of Petroleum Geologists, Annual Convention and Exhibition 2007, Houston,* **Extended Abstracts Vol.***,* 6 pp.

Dickinson, W. R. 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones, In: Zuffa, G. G. (ed.) *Provenance of Arenites*, **148**, 333-361.

Dixon, S. A., Summers, D. M. & Surdam, R. C. 1989. Diagenesis and preservation of porosity in Norphlet formation (Upper Jurassic), southern Alabama. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* **73**, 707-728.

Ehrenberg, S. N. 1989. Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones: discussion; Compaction and porosity evolution of Pliocene sandstones, Ventura Basin, California. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **73**, 1274-1276.

Ehrenberg, S. N. 1993, Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: examples from the Norwegian continental shel. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **77**, 1260-1286.

Folk, R. L. 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill, Austin, Texas, 107pp.

Gaupp, R., Matter, A., Platt, J., Ramseyer, K. & Walzebuck, J. 1993. Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, northwest Germany. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **77**, 1111-1128.

Gould, K., Pe-Piper, G. & Piper, D. J. W. 2010. Relationship of diagenetic chlorite rims to depositional facies in Lower Cretaceous reservoir sandstones of the Scotian Basin. *Sedimentology*, **57**, 587-610.

Grigsby, J. D. 2001, Origin and growth mechanism of authigenic chlorite in sandstones of the lower Vicksburg Fomation, south Texas*. Journal of Sedimentary Research,* **71**, 27-36.

Hillier, S. 1994. Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones: electron microprobe SEM and XRD data, and implications for their origin*. Clay Minerals*, **29**, 665-679.

Hutcheon, I., Oldershaw, A. & Ghent, E. D. 1980. Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern British Columbia) and Mt. Allan (southwestern Alberta). Geochimica et Cosmochimica Acta, **44**, 1425-1435.

Iijima, A. & Matsumoto, R. 1982. Berthierine and Chamosite in coal measures of Japan*. Clays and Clay Minerals*, **30**, 264-274.

Jahren, J. S. 1991. Evidence of Ostwald ripening related recrystallization of diagenetic chlorites from reservoir rocks offshore Norway. *Clay Minerals*, **26**,169-178.

Ketzer, J. M., Morad, S., Evans, R. & Al-Aasm, I. 2002. Distribution of diagenetic alterations in fluvial, deltaic, and shallow marine sandstones within a sequence stratigraphic framework: evidence from the Mullaghmore Formation (Carboniferous), NW Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, **72**, 760-774.

McBride, E. F. 1981. Diagenetic history of Norphlet formation (Upper Jurassic), Rankin County, Mississipi*. Transactions of the Gulf Coast Association of Geological Societies*, **31**, 347-351.

Moncure G. K., Lahann, R. W. & Siebert, R. M. 1984. Origin of Secondary Porosity and Cement Distribution in a Sandstone/Shale Sequence from the Frio Formation (Oligocene). In: McDonald, D. A. & Surdam, R. C. (eds.) *Clastic Diagenesis*. *The American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **37**, 151-161.

Morad, S., Ketzer, J. M. & De Ros, L. F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, **47**, 95-120.

Moreira, J. L. P., Madeira, C. V., Gil, J. A. & Machado, M. A. P. 2007. Bacia de Santos*. Boletim de Geociências da Petrobras*, **15**, 531-549.

Odin, G. S. 1990. Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: the verdine fácies*. Clay Minerals*, **25**, 477-483.

Pe-Piper, G. & Weir-Murphy S. 2008. Early diagenesis of inner-shelf phosphorite and iron-silicate minerals, Lower Cretaceous of the Orpheus graben, southeastern Canada: Implications for the origin of chlorite rims. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **92**, 1153-1168.

Pittman, E. D. & Lumsden, D. N. 1968. Relationships between chlorite coatings on quartz grains and porosity: Spiro Sand, Oklahoma. *Journal of Sedimentary Petrology*, **38**, 668-670.

Pittman, E. D., Larese, R. E. & Heald, M. T. 1992. Clay coats: occurrence and relevance to preservation of porosity in sandstones. In: Houseknecht, D. W. & Pittman, E. D. (eds.) *Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, *Tulsa, OK, SEPM Special Publication,* **47**, 241-264.

Platt, J. D. 1993. Controls on clay mineral distribution and chemistry in the early Permian Rotliegend of Germany. *Clay Minerals*, **28**, 393-416.

Remy, R. R. 1994. Porosity reduction and major controls on diagenesis of Cretaceous-Paleocene volcaniclastic and arkosic sandstone, Middle Park Basin, Colorado. *Journal of Sedimentary Research*, **A64**, 797-806.

Ryan, P. C. & Reynolds, R. C. 1996. The origin and diagenesis of grain-coating serpentine-chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone, U.S. Gulf Coast. *American Mineralogist*, **81**, 213-225.

Salem, A. M., Ketzer, J. M., Morad, S., Rizk, R. R. & Al-Aasm, I. 2005. Diagenesis and reservoir-quality evolution of incised-valley sandstones: evidence from the Abu-Madi gas reservoirs (Upper Miocene), the Nile Delta, Egypt. *Journal of Sedimentary Research,* **75**, 572-584.

Sombra, C. L., Arienti, L. M., Pereira, M. J. & Macedo, J. M. 1990. Parâmetros controladores da porosidade e da permeabilidade nos reservatórios clásticos profundos do Campo de Merluza, Bacia de Santos, Brasil. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, **4**, 451-466.

Spötl, C., Houseknecht, D. W. & Longstaffe, F. J. 1994. Authigenic chlorites in sandstones as indicators of high-temperature diagenesis, Arkoma foreland basin, USA. *Journal of Sedimentary Research*, **A64**, 553-566.

Surdam, R. C. & Boles, J. R. 1979. Diagenesis of volcanic sandstones. In: Scholle, P. A. & Schluger, P. R. (eds.) *Aspects of Diagenesis. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication,* **26**, 227-242.

Surdam. R. C., Dunn, T. L., Heasler, H. P. & MacGowan, D. B. 1989. Porosity evolution in sandstone/shale systems. In: Hutcheon, I. E. (ed.) *Short Course on Burial Diagenesis. Mineralogical Association of Canada, Montreal*, 61-133.

Tang, Z., Parnell, J. & Ruffell, A. H. 1994. Deposition and diagenesis of the lacustrine-fluvial Cangfanggou Group (uppermost Permian to Lower Triassic), southern Junggar Basin, NW China: a contribution from sequence stratigraphy. *Journal of Paleolimnology,* **11**, 67-90.

Thomson, A. 1982. Preservation of porosity in the deep Woodbine/Tuscaloosa trend, Louisiana. *Journal of Petroleum Technology*, 1156-1162.

Thomson, A. & Stancliffe, R. J. 1990. Diagenetic Controls on Reservoir Quality, Eolian Norphlet Formation, South State Line Field, Mississippi. In: Barwis, J. H., McPherson, J. G. & Studlick, J. R. J. (eds.) *Sandstone Petroleum Reservoirs. New York, Springer-Verlag,* 205-224.

Wilson, M. D. 1992. Inherited grain-rimming clays in sandstones from eolian and shelf environments: their origin and control on reservoir properties. In: Houseknecht, D. W. & Pittman, E. D. (eds.) *Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstone. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, OK*, *SEPM Special Publication*, **47**, 209-225.

Worden, R. & Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: Worden, R. H. & Morad, S. (eds.) *Clay Cements in Sandstones. International Association of Sedimentologists Special Publication*, **34**, 3-41.

Zuffa, G.G., 1985. Optical analysis of arenites: influence of methodology on compositional results. In: Zuffa, G. G. (ed.) *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences. D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, The Netherlands, 165-189.

## FIGURE CAPTIONS

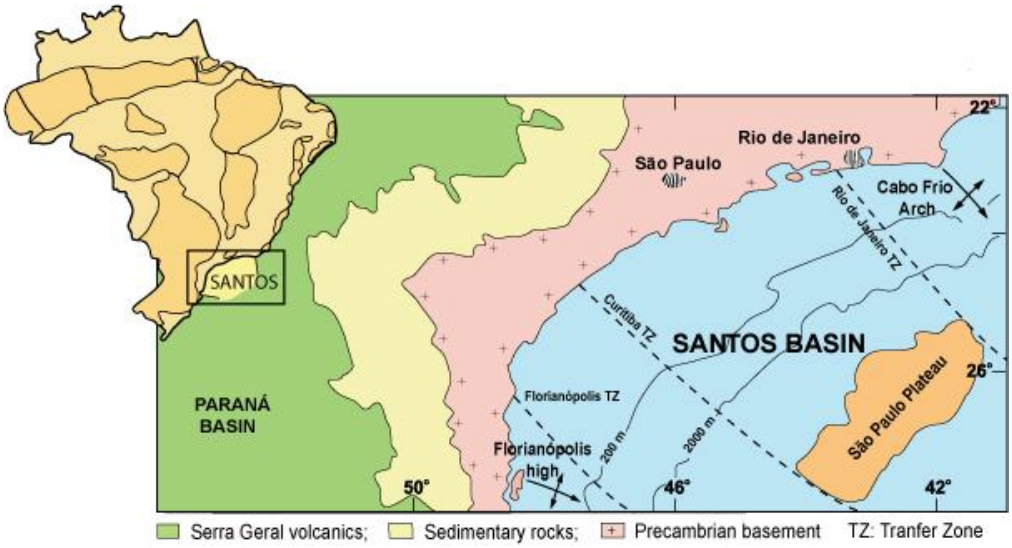



**Fig. 1:** Location of the Santos Basin, offshore southeastern Brazil.

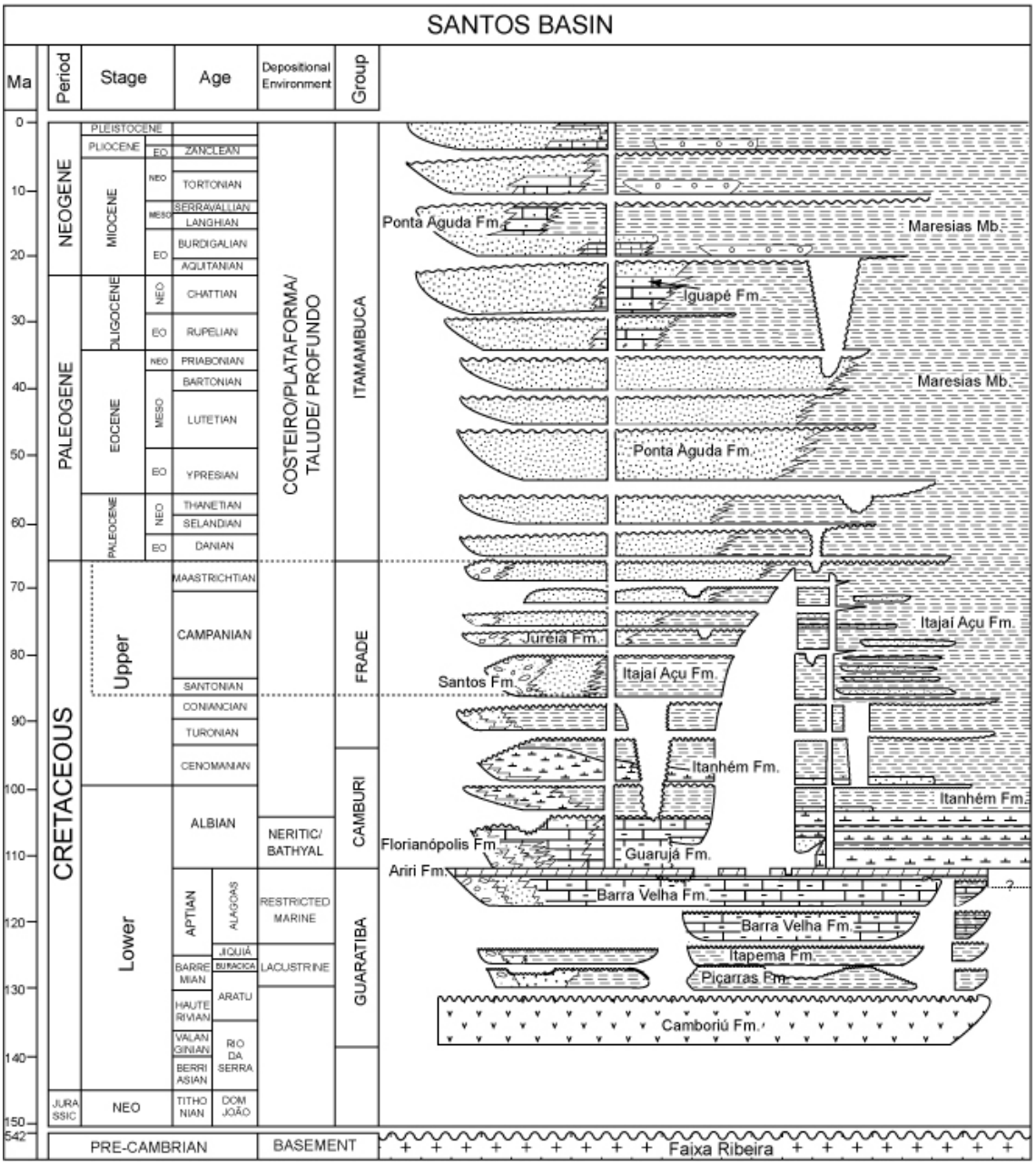



**Fig. 2:** Stratigraphical column of Santos Basin, showing the studied interval. Modified from Moreira et al. (2007).

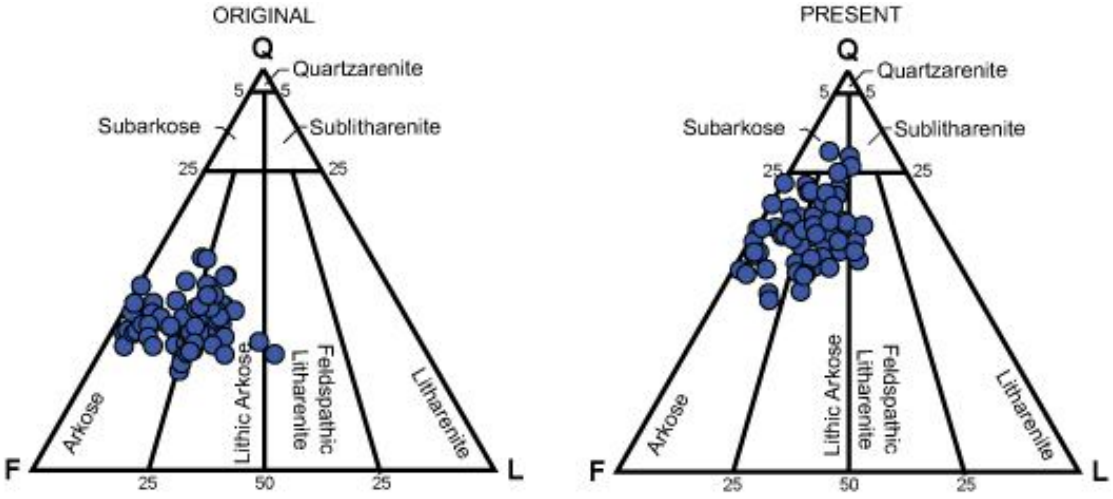



**Fig. 3:** Original and present compositions of Upper Cretaceous sandstones from the Santos Basin, plotted on Folk (1968) diagram. Observe the compositional shift towards the quartz pole, promoted by intense alteration and dissolution of feldspars and VRF.

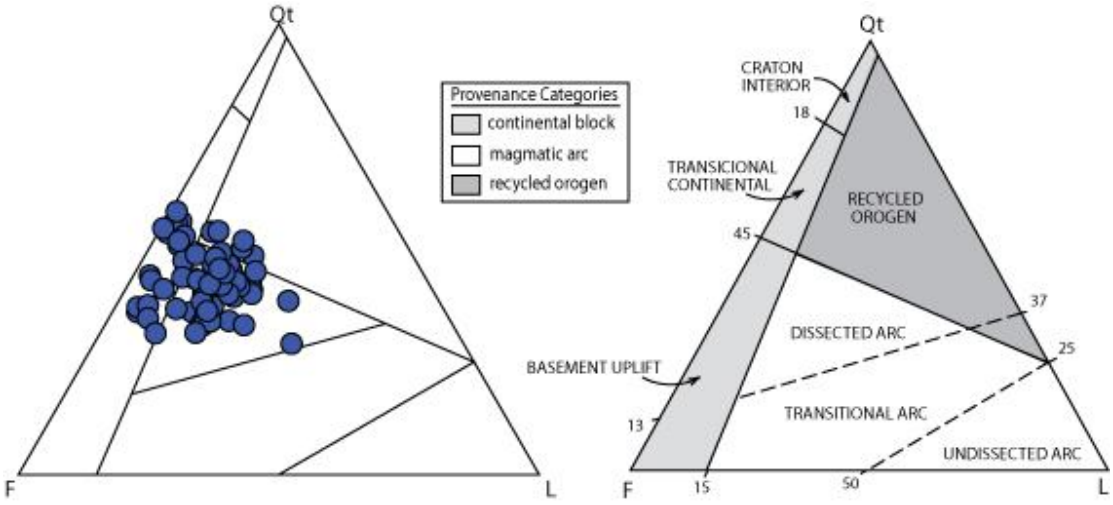



**Fig. 4:** Original composition of Santos sandstones plotted on Dickinson (1985) provenance diagram.

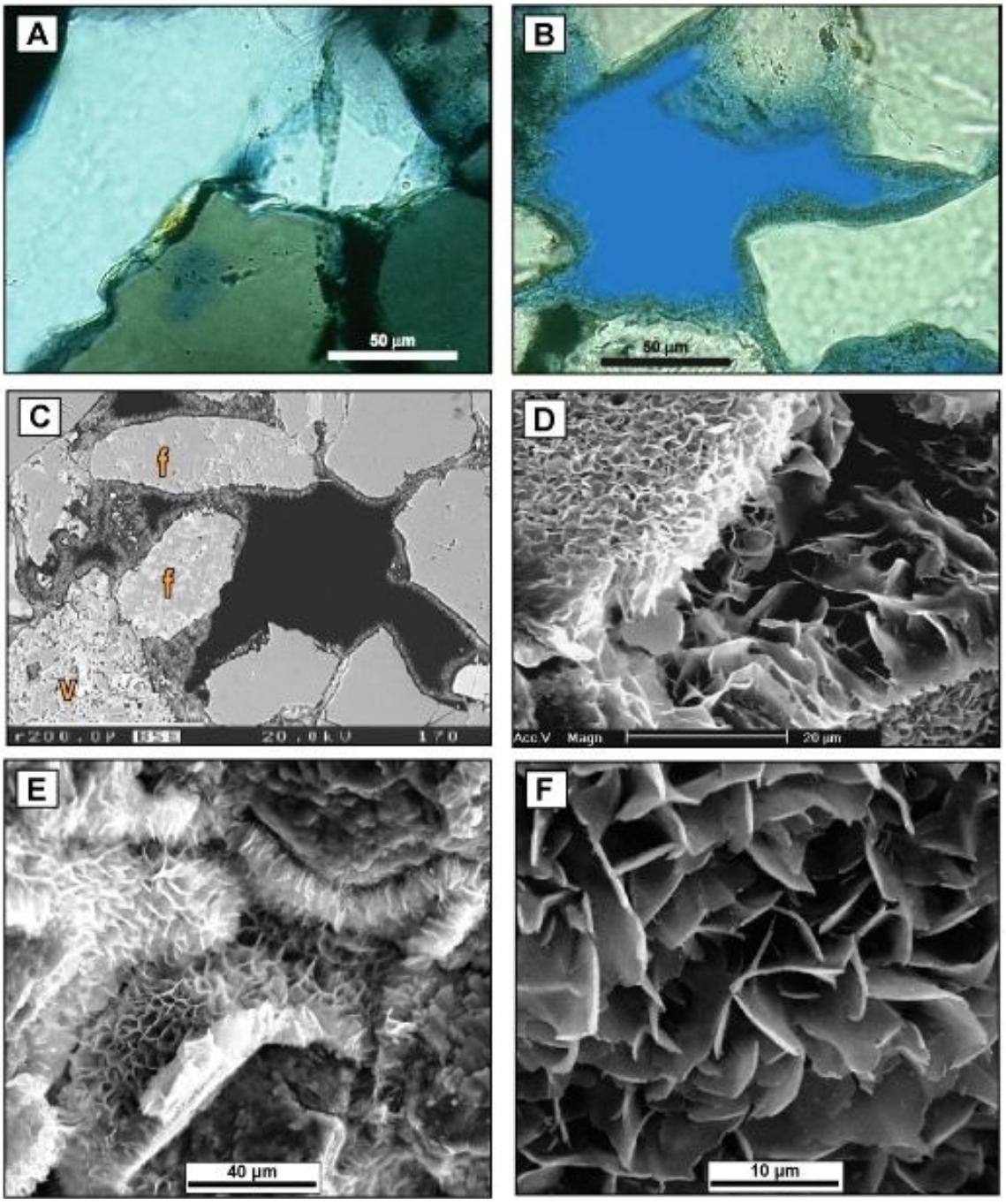
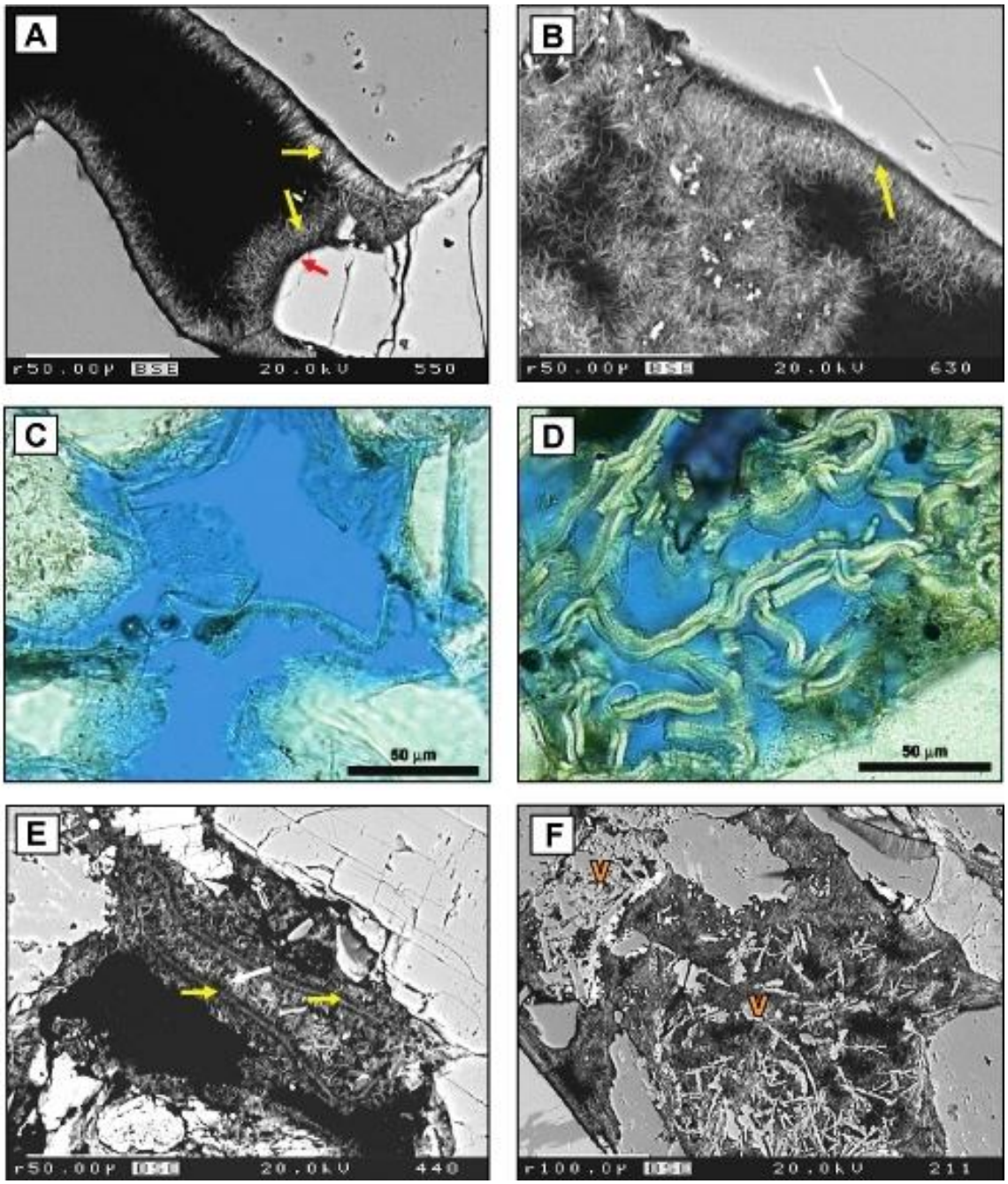



**Fig. 5:** Optical and scanning electron microscopy imagens of Santos Basin sandstones. **A)** Coatings of precursor, probably smectitic clays, partially chloritized and compressed along sutured intergranular contacts; crossed polarizers (XP). **B)** Chlorite rims covering discontinuous chlorite coatings or directly the grains; uncrossed polarizers (//P). **C)** Chlorite rims surrounding partially dissolved and chloritized volcanic rock fragments (v), albitized feldspar (f) and quartz grains. Oversized pore is probably derived from total dissolution of heavy mineral grain. Backscattered electron **(**BSE) image. **D)** Chlorite rims developed on top of finely crystalline coatings. Secondary scanning electron microscopy (SEM) image. **E)** Chlorite rims covering grains; SEM. **F)** Detail of a chlorite rim made of thin platelets arranged edge-to-face and perpendicularly to grain surfaces, which corresponds to high microporosity; SEM.




**6:** Optical and backscattered electron (BSE) images of Santos sandstones. **A)** Detail of chlorite rims (arrows) surrounding detrital grains. Chlorite rims are made of a finer-crystalline, darker inner part (red arrow), formed by chlorite poorer in Fe, and a coarser-crystalline, lighter outer part (yellow arrow); BSE. **B)** Chlorite rims and pore-filling aggregates. Note that chlorite rims are made of two different phases: the first phase consists of finely-crystalline rims or coatings (red arrow), and the latter occurs as thicker rims, made of larger lamellar crystals (yellow arrow). Bright spots are $TiO_2$ minerals (mostly anatase). Note the high intercrystalline microporosity within the chlorite aggregates; BSE. **C)** Clorite coatings and rims surrounding moldic pore; //P. **D)** Double chlorite rims covering multiple coatings, which were developed by gradual dissolution of a grain (heavy mineral?); //P. **E)** Double chlorite rims developed around coatings surrounding a dissolved heavy mineral grain. **F)** Chloritized and partially dissolved volcanic rock fragments (v). Note intragranular pores and high intercrystalline microporosity within chlorite aggregates.

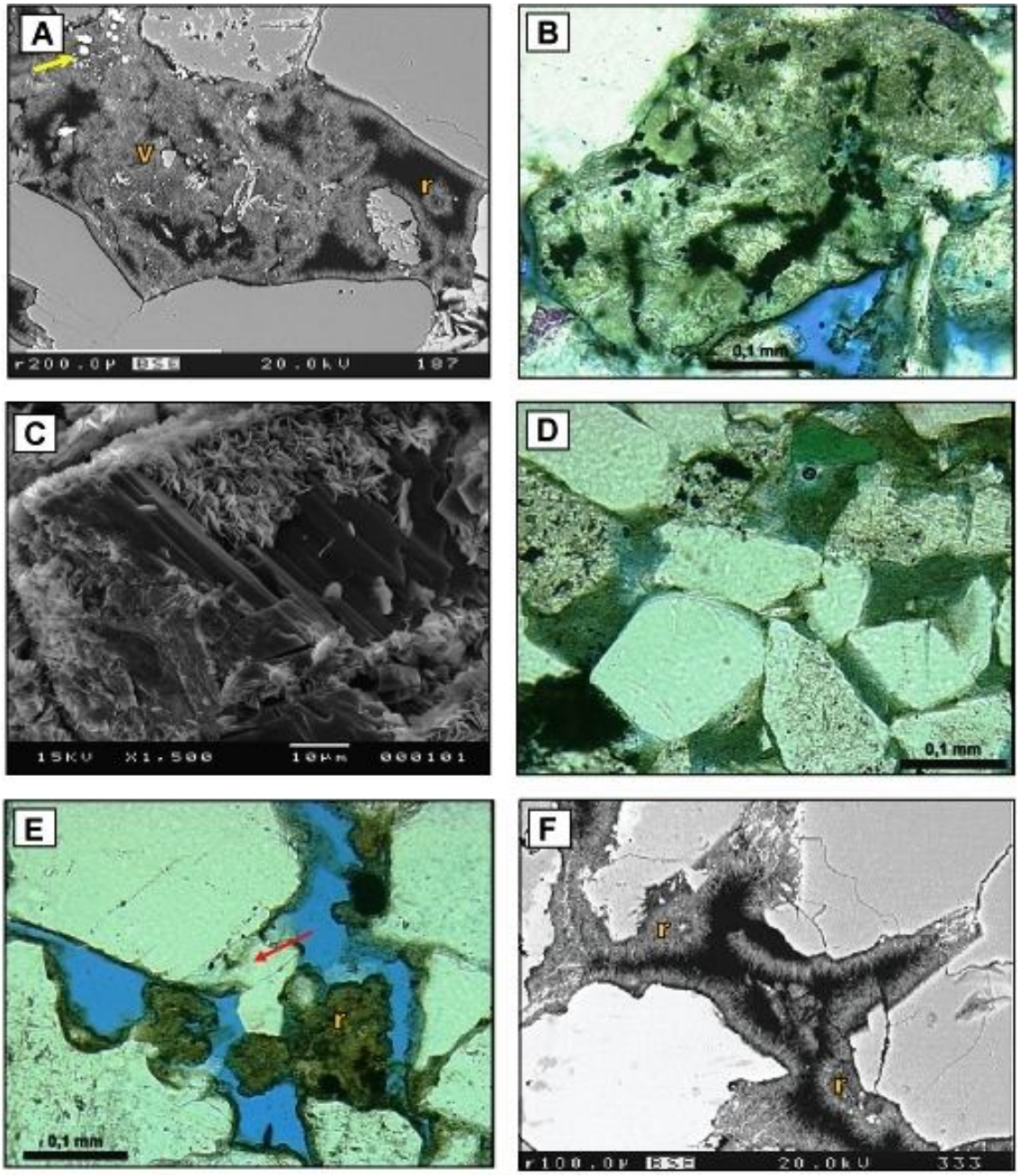



**Fig. 7:** Optical and scanning electron microscopy imagens of Santos Basin sandstones. **A)** Volcanic rock fragment strongly dissolved and chloritized (v). Chlorite forms rims around detrital grains and remnants, and rosettes (r) filling pores. Framboidal pyrite aggregates (arrow). Bright spots within volcanic rock fragment are $TiO_2$ minerals. **B)** VRF replaced by chlorite and pyrite; //P. **C)** Chlorite and albite replacing feldspar; SEM. **D)** Clay intraclasts and derived pseudomatriz replaced by chlorite; //P. **E)** Discontinuous rims and chlorite rosettes (r) covered by a film of oil. Note that a quartz outgrowth was developed from a quartz surface where pore-lining chlorites were absents (arrow); //P. **F)** Chlorite rosettes (r) and rims around detrital grains; BSE.

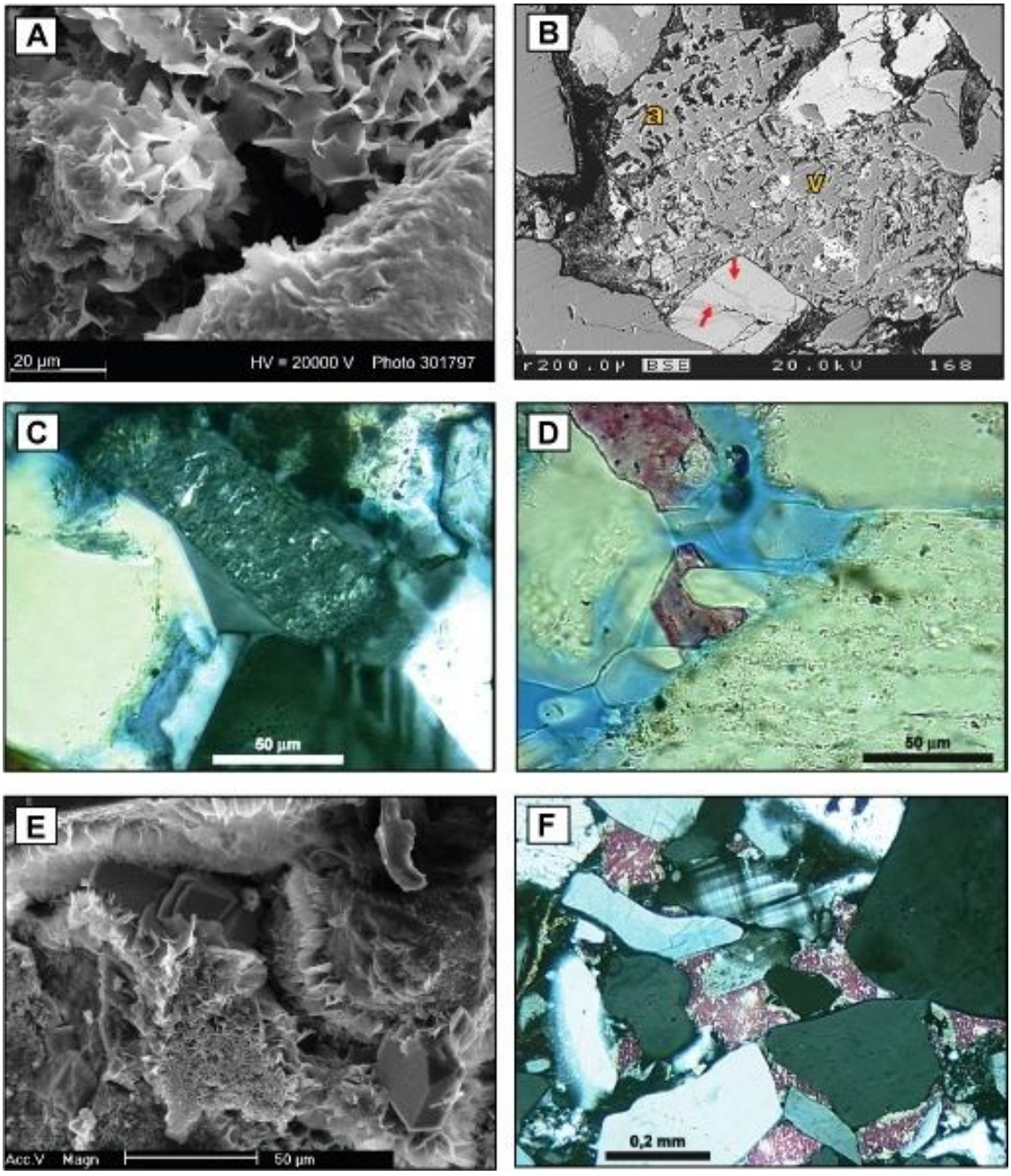



**Fig. 8:** Optical and scanning electron microscopy imagens of Santos Basin sandstones. **A)** Chlorite rosettes consist of divergent platelets, developed on chloritized coatings; SEM. **B)** Partially dissolved and albitized feldspar grain (a). Partially dissolved and chloritized volcanic rock fragment (v). Bright spots within the VRF are $TiO_2$ minerals. Note grain of K-feldspar with albitization along fractures (arrows); BSE. **C)** Albite and quartz overgrowths. Albitizated feldspars; XP. **D)** Blocky crystals of calcite engulfing albite outgrowts; //P. **E)** Relationship between albite crystal and chlorite coatings and rims; SEM. **F)** Post-compactional, poikilotopic calcite cementing intergranular pores; XP.

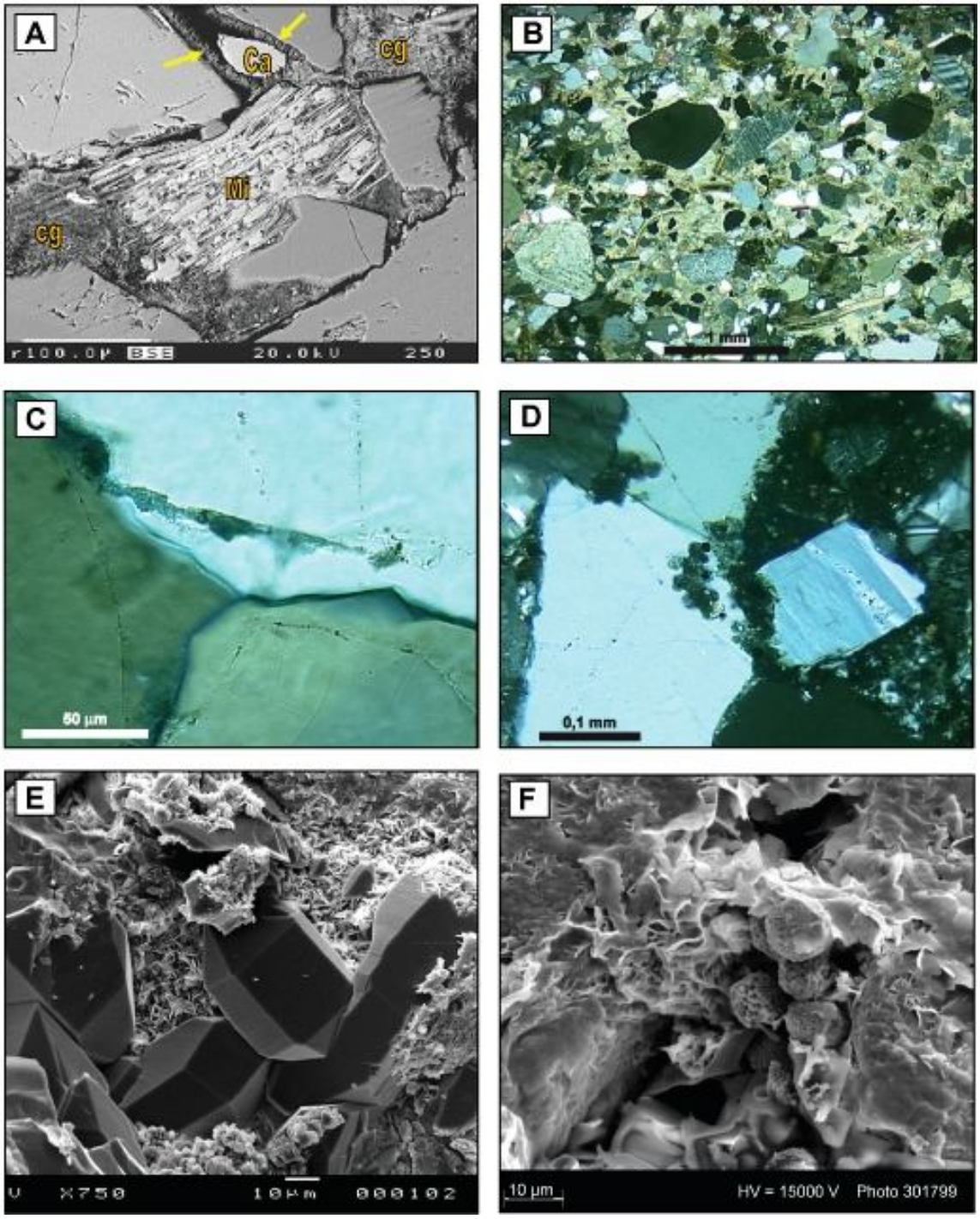



**Fig. 9:** Optical and secondary scanning electron microscopy (SEM) images of Santos sandstones. **A)** Mica expanded by calcite precipitation along cleavage planes (Mi). Calcite (Ca) fills intergranular pores after chlorite rims (arrows). Chloritized grains (cg) are probably replacement of VRF or heavy mineral grains; BSE. **B)** Pre-compactional, poikilotopic calcite cementing a bioclastic sandstone; XP. **C)** Discontinuous chlorite rims covered by quartz overgrowths that totally filled the intergranular porosity; XP. **D)** Chlorite rosettes and framboids of pyrite engulfed by quartz overgrowths; XP. **E)** Quartz outgrowths developed on grain surfaces covered by chlorite rims; SEM. **F)** Microcrystalline chlorite covering framboidal pyrites; SEM.

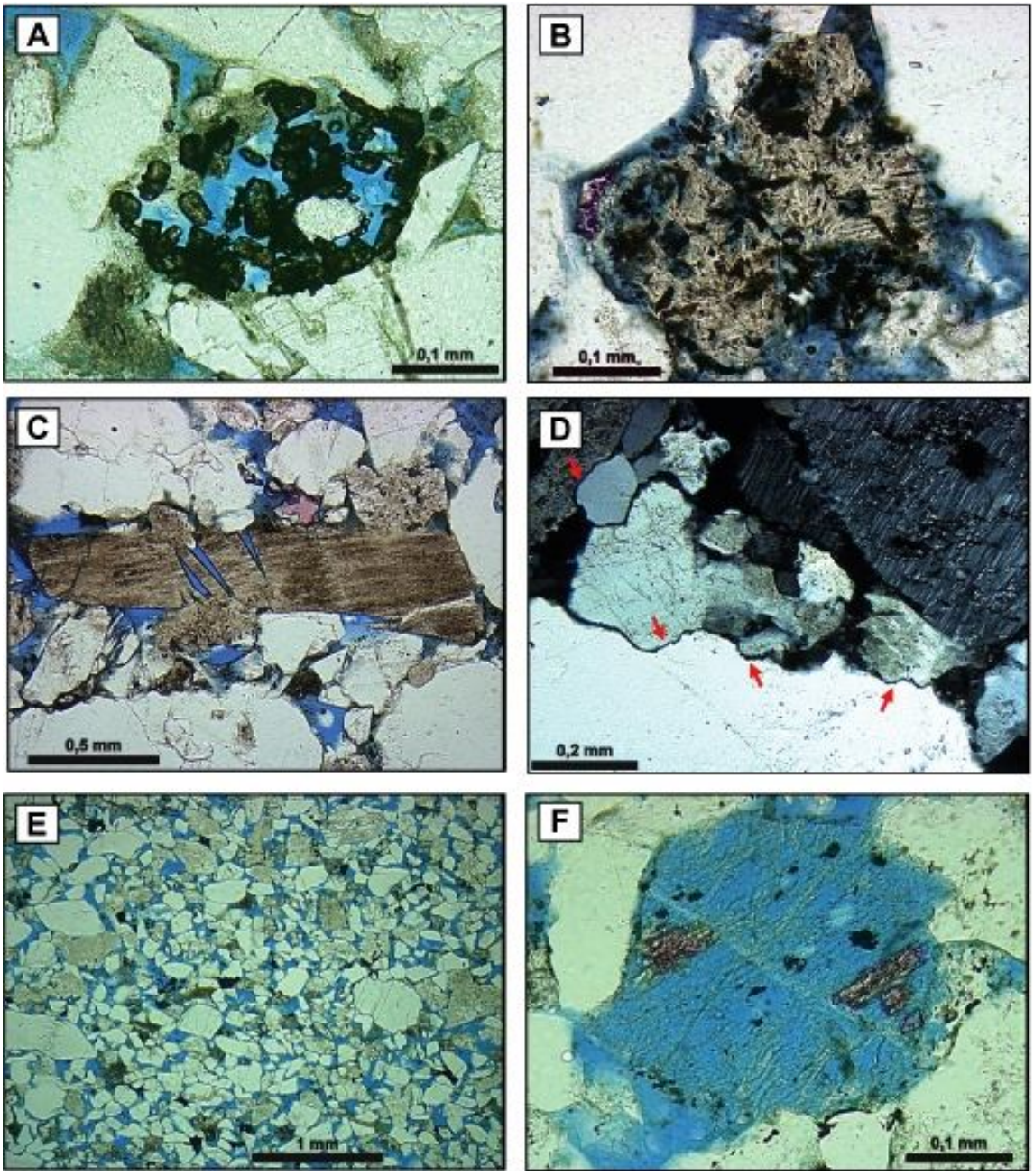



**Fig. 10:** Photomicrographs of Santos sandstones. **A)** Titanium oxides and chlorite replacing a heavy mineral grain; //P. **B)** VRF partially dissolved and replaced by chlorite and $TiO_2$; //P. **C)** Altered and fractured feldspar grain; //P. **D)** Sutured intergranular contacts, due to intense chemical compaction; XP. **E)** General aspect of a sandstone with good intergranular porosity; //P. **F)** Intragranular pores formed by a feldspar grain dissolution, partially filled by calcite; //P.

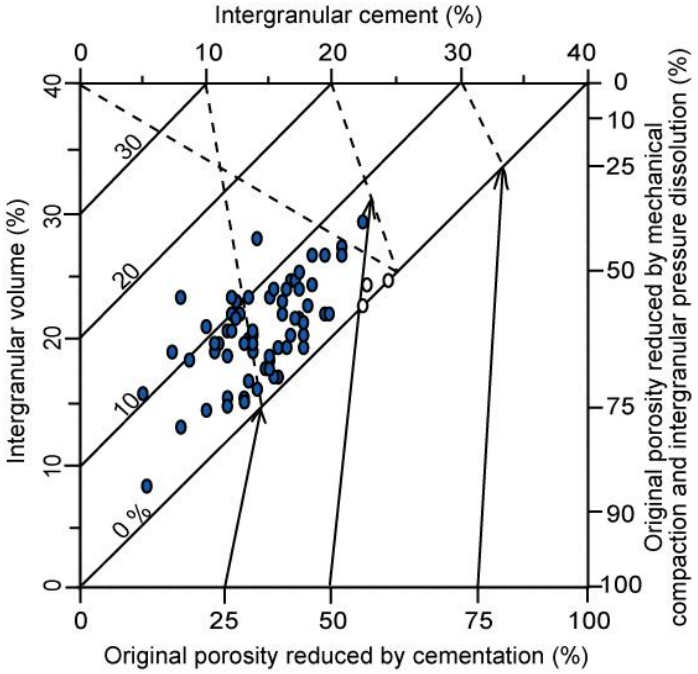



**Fig. 11:** Plot of intergranular volume versus cement volume in Santos sandstones (cf. Ehrenberg, 1989), showing that compaction was the main process of porosity reduction. In the pervasively calcite-cemented samples (white circles), however, cementation was relatively more significant.

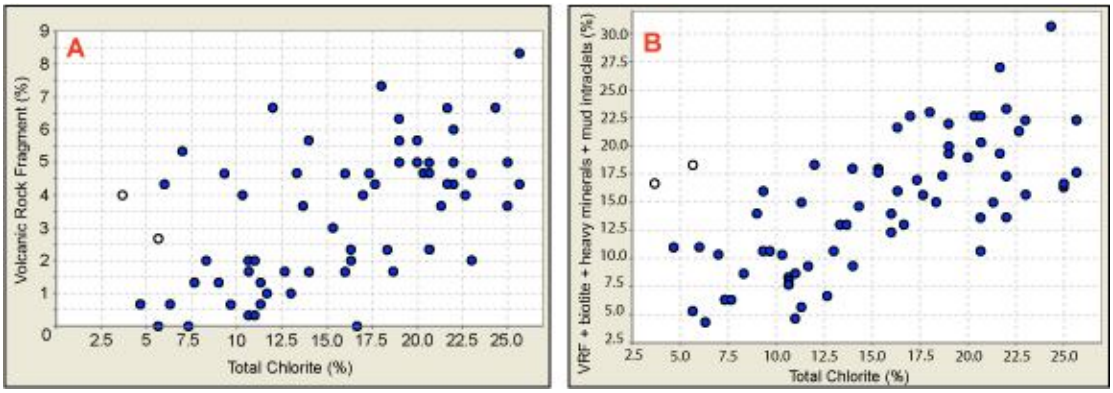



**Fig. 12: A)** Correlation between original VRF content and authigenic chlorite volume. White circles represent calcite-cemented samples. **B)** Correlation between the sum of VRF, biotite, mud intraclasts and heavy minerals, and chlorite volume. The better correlation indicates that the alteration of all these constituents provided the ions for chlorite precipitation.

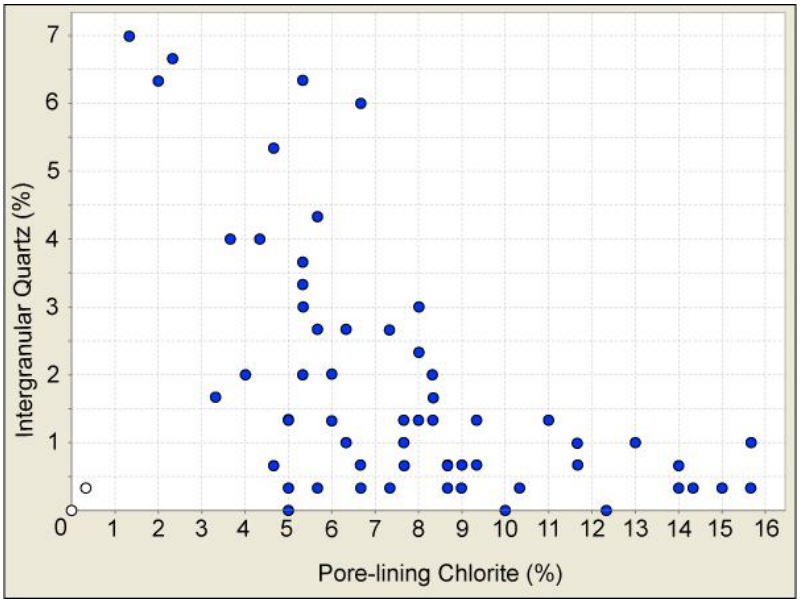



**Fig. 13:** Negative correlation between the volumes of chlorite coatings and rims, and of authigenic quartz in the studied Santos Basin sandstones.