



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE MINERAÇÃO E GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA E
MINERAL - PPGEPM

DANIELLE CAROLINE DA COSTA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROCESSOS HIDROTERMAIS EM CARSTE HIPOGÊNICO SILICIFICADO –
DISSOLUÇÕES DE SILICA NA GRUTA CRISTAL – NORDESTE
BRASILEIRO**

PROF^a. DR^a. ELISSANDRA NASCIMENTO DE MOURA LIMA

ORIENTADORA

DR^a INGRID BARRETO MACIEL

COORIENTADORA

CAMPINA GRANDE, PB

ABRIL, 2022

DANIELLE CAROLINE DA COSTA SILVA

**PROCESSOS HIDROTERMAIS EM CARSTE HIPOGÊNICO SILICIFICADO –
DISSOLUÇÕES DE SILICA NA GRUTA CRISTAL – NORDESTE
BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Exploração Petrolífera e Mineral, da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento das exigências legais para obtenção do título de Mestre

Área de concentração:
Exploração Petrolífera e Mineral

Orientador(a):
Prof.^a. Dr.^a. Elissandra Nascimento de Moura Lima

Coorientador (a):
Dr.^a. Ingrid Barreto Maciel

CAMPINA GRANDE, PB

ABRIL, 2022

S586p

Silva, Danielle Caroline da Costa.

Processos hidrotermais em carste hipogênico silicificado –
dissoluções de sílica na Gruta Cristal – Nordeste Brasileiro /
Danielle Caroline da Costa Silva. – Campina Grande, 2022.

85 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e
Recursos Naturais, 2022.

"Orientação: Profª. Drª. Elissandra Nascimento de Moura
Lima; Coorientação: Profª. Drª. Ingrid Barreto Maciel".

Referências.

1. Carste Hipogênico.
2. Silicificação Hidrotermal.
3. Formação Caboclo.
4. Nordeste Brasileiro. I. Lima, Elissandra Nascimento de Moura. II. Maciel, Ingrid Barreto. III. Título.

CDU 553.7.031.2(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO EXP. PETROLIFERA E MINERACAO
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES

Danielle Caroline da Costa Silva

**PROCESSOS HIDROTERMAIS
EM CARSTE HIPOGÊNICO
SILICIFICADO – DISSOLUÇÕES
DE SILICA NA GRUTA CRISTAL
– NORDESTE BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em exploração petrolífera e mineral - PPGEPM-UFCG como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em exploração petrolífera e mineral.

Aprovada em: 28/04/2022

Profa. Dra. Elissandra Nascimento de Moura Lima - Orientadora - UFCG

Profa. Dra. Lucieth Cruz Vieira - Examinadora Externa - IG-UNB

Profa. Dra. Caroline Lessio Cazarin - Examinadora Externa - CENPES - PETROBRÁS



Documento assinado eletronicamente por **Lucieth Cruz Vieira, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caroline Lesio Cazarin, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 09:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ELISSANDRA NASCIMENTO DE MOURA LIMA, COORDENADOR(A)**, em 09/05/2022, às 09:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2361578** e o código CRC **D0DB4097**.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO EXP. PETROLIFERA E MINERACAO
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

Defesa N° 44

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA E MINERAL

DATA DA DEFESA: 28/04/2022

CANDIDATA: **Danielle Caroline da Costa Silva.**

Orientadora: Profa. Dra. Elissandra Nascimento de Moura Lima. (CPF: 036.117.904.94)

BANCA EXAMINADORA: (nomes completos, CPF)

Examinadora: Profa. Dra. Elissandra Nascimento de Moura Lima (CPF: 036.117.904.94)
(Presidente)

Examinadora: Profa.Dra. Lucieth Cruz Vieira (CPF: 568.391.112.53)

Examinadora: Profa. Dra. Caroline Lessio Cazarin (**CPF: 831.254.501.87**)

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PROCESSOS HIDROTERMAIS EM CARSTE HIPOGÊNICO SILICIFICADO – DISSOLUÇÕES DE SILICA NA GRUTA CRISTAL – NORDESTE BRASILEIRO.

LOCAL: Plataforma Google Meet, em razão da suspensão das atividades presenciais causada pela pandemia do Covid-19.

HORA DE INÍCIO: 9:00h

Em sessão pública, após exposição de cerca de 60 minutos, a candidata foi arguida oralmente pelos membros da banca tendo como resultado:

APROVADA com louvor

APROVADA COM RESTRIÇÕES – as exigências que constam na folha de modificações em anexo devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 90 dias)

() NÃO APROVADA

FOLHA DE MODIFICAÇÃO DE ATA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Modificações sugeridas na dissertação de Mestrado da candidata Danielle Caroline da Costa Silva.

Dissertação Nº 44, realizada no dia 28 de abril de 2022

As modificações sugeridas foram as seguintes:

Foram sugeridas modificações à discente e serão enviadas também por escrito, via email. Tais sugestões serão consideradas para a elaboração do texto final da dissertação.

O prazo para o cumprimento das exigências é de até 60 dias, sendo responsável a professora: Elissandra Nascimento de Moura Lima.

Dentro do prazo determinado pela banca, a orientadora deverá apresentar certidão neste processo, atestando o cumprimento das exigências por parte da aluna;

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca e pela candidata:

Campina Grande, 28 de abril de 2022.

CARLOS ALBERTO BEZERRA DOS SANTOS

Secretário

ELISSANDRA NASCIMENTO DE MOURA LIMA, DRA., UFCG

Presidente da Comissão e Orientadora

LUCIETH CRUZ VIEIRA, DRA., IG-UNB

Examinadora Externa

CAROLINE LESSIO CAZARIN, DRA., CENPES - PETROBRÁS

Examinadora Externa

DANIELLE CAROLINE DA COSTA SILVA

Candidata

2 - APROVAÇÃO

2.1. Segue a presente Ata de Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Danielle Caroline da Costa Silva**, assinada eletronicamente pela Comissão Examinadora acima identificada.

2.2. No caso de examinadores externos que não possuam credenciamento de usuário externo ativo no SEI, para igual assinatura eletrônica, os examinadores internos signatários certificam que os examinadores externos acima identificados participaram da defesa da tese e tomaram conhecimento do teor deste documento.



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Caroline da Costa Silva, Usuário Externo**, em 05/05/2022, às 12:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **CARLOS ALBERTO BEZERRA DOS SANTOS, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO**, em 05/05/2022, às 14:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caroline Lesio Cazarin, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucieth Cruz Vieira, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ELISSANDRA NASCIMENTO DE MOURA LIMA, COORDENADOR(A)**, em 09/05/2022, às 09:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2361519** e o código CRC **866EBBD5**.

Agradecimentos

Meus agradecimentos aos professores e pesquisadores que analisaram e fizeram uso do seu tempo para avaliar este trabalho e me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho. Especialmente a equipe representada pela minha orientadora Prof. Dra. Elissandra Lima e minha coorientadora Dra. Ingrid Maciel e aos professores e pesquisadores Prof. Dr. Francisco Hilário, Dra. Ingrid Maciel, Dr. Caroline Cazarin, Prof.^a Dra. Lucieth Vieira.

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande por proporcionar o desenvolvimento do meu mestrado e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte que financiou a pesquisa aqui desenvolvida através do projeto CristalDOM (Modelo digital 3D da Caverna Cristal, Morro do Chapéu, Bahia) pela Petrobrás. Além das universidades já descritas, por todo apoio em forma de análises de QEMSCAN pela Universidade Federal de Brasília, através da Prof^a Dra. Paola Barbosa e pelas análises de catodoluminescência pela Universidade Federal de Pernambuco.

Por fim, gostaria de agradecer aos amigos e familiares pelo apoio ao longo dos meses em que me dediquei a este trabalho e pela paciência pelas horas de atividades de campo e estudos dedicados. Em especial a minha mãe Aliana Paula e meu namorado Matheus Miranda e aos meus amigos Juliana Montero, Larisse Barbosa, Jeymes Fernandes, Paula Freire, André Matias, João Victor, Dalton Pinheiro, Dinarte Lucas, Lordana Fontinelli e Francisco Costa.

RESUMO

O presente documento se trata da dissertação de mestrado, onde são apresentadas todas as atividades desenvolvidas durante a pesquisa. A silicificação de sedimentos carbonáticos e siliciclásticos pode ocorrer em diversos momentos ao longo da evolução diagenética, em conjunto a processos de dolomitização e dissolução relacionados à ação de fluidos hidrotermais. Estes processos podem afetar diretamente a porosidade e a permeabilidade, fatores fundamentais na classificação da qualidade de um reservatório. Este estudo apresenta os efeitos da silicificação e dos processos hidrotermais na Gruta Cristal, Formação Caboclo, Cráton São Francisco e suas relações diretas com a carstificação. Foram realizadas análises da evolução diagenética e hidrotermal, a partir de perfil estratigráfico dividido em duas secções: zona 1 (zona de baixa carstificação) e zona 2 (zona de alta carstificação), de acordo com a influência do fraturamento nas litologias. Os processos hidrotermais identificados são preenchimento de cimentação por quartzo microcristalino e dolomita recristalizada, preenchimento de porosidade por cristais de quartzo euédrico e calcedônia, ocorrência de minerais característicos de paragênese hidrotermal como: barita, quartzo com extinção ondulante, dolomita zonada e pirita. Processos que também estão associados ao hidrotermalismo são: fraturas preenchidas por óxido de ferro, veios compostos por dolomita blocosa, quartzo e calcedônia; e brechas hidráulicas. Nas duas zonas há ocorrência de porosidade secundária vugular e fratura, com porosidade móldica apenas na zona 2.

Palavras-Chave: Carste hipogênico, Silicificação Hidrotermal, Formação Caboclo, Nordeste brasileiro

ABSTRACT

The present document is about a master dissertation, where is presented all the development activities during the research. The silicification of carbonate and siliciclastic sediments can occur several times throughout diagenetic evolution, together with dolomitization and dissolution processes, related to the action of hydrothermal fluids. These processes can directly affect porosity and permeability, fundamental factors in the reservoir quality classification. This study presents the effects of silicification and hydrothermal processes from Cristal Cave, Caboclo Formation, São Francisco Craton, and their direct relationship with karstification. Diagenetic and hydrothermal evolution analyses are made based on the stratigraphic profile, divided into two sections: zone I (low karstification process zone) and zone II (high karstification process zone), according to the fracture influence in the lithologies. The hydrothermal processes identified are cementation filling with microcrystalline quartz and recrystallized dolomite, pore-filling by euhedral quartz crystals, and chalcedony, the occurrence of typical minerals of hydrothermal paragenesis such as barite, quartz with wavy extinction, zoned dolomite, and pyrite. Processes that are also associated with hydrothermalism are fractures filled with iron oxide, veins composed of blocky dolomite, quartz, chalcedony, and hydraulic breccia. In the two karstification zones, there are secondary vugular porosity and fracture, with moldic porosity only in the high karstification zone.

Key words: Hypogene karst, Hydrothermal Silicification, Caboclo Formation, Northeast Brazil

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA	9
ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO RELATÓRIO DE SEMINÁRIO DE PESQUISA	10
1.INTRODUÇÃO	11
1.1 APRESENTAÇÃO	11
1.2 OBJETIVOS	12
1.3 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	12
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	14
2.1 CRATON SÃO FRANCISCO	14
2.2 FORMAÇÃO CABOCLO	17
2.3 GRUTA CRISTAL	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 ROCHAS CARBONÁTICAS.....	22
3.2 DIAGÊNESE	26
3.2.1 Processos diagenéticos em carbonatos	26
3.2.2 Etapas da diagênese.....	28
3.3 SILICIFICAÇÃO DE CARBONATOS.....	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 MÉTODOS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
6. CONCLUSÕES.....	81
Apêndices.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo e as principais vias de acesso.	13
Figura 2 - Mapa geológico simplificado do Cráton São Francisco delimitado por faixas marginais Brasileiras. O retângulo em vermelho localiza a área de estudo (Adaptado de Alkmim et al, 1993 e Alkmim & Martins-Neto, 2012).	14
Figura 3 - Associações de litofácies que integram os grupos Chapada Diamantina e Una, na região entre a escarpa do Tombador e a cidade de Irecê. (Macedo, 2012; adaptado de Rocha & Pedreira, 2012).	17
Figura 4 - Mapa da Gruta do Cristal I, (Retirado de Berbert-Born et al., 1995).	19
Figura 5 - Componentes presentes em carbonatos. Adaptado de Flügel (2004), Adams (1984) e Kendall & Alnaji (2002).	23
Figura 6 - Classificação de porosidade de Choquette & Pray (1970), modificado de Scholle & Ulmer-scholle (2003).	24
Figura 7 - Classificação de Embry & Klovan (1971) modificado de Scholle & Ulmer-scholle (2003).	25
Figura 8 - Classificação para carbonatos de Dunham (1962), extraído de Terra et al., 2010.	26

ÍNDICE DE APÊNDICES

Apêndice 1 – Tabela de descrição de camadas da boca 1 da Caverna Cristal. Descrição por variação de espessura com variações de características

JUSTIFICATIVA

Este trabalho acadêmico encontra-se formatado como artigo científico a ser publicado em revista científica especializada, estando a versão final associada às contribuições proferidas pela banca examinadora, no ato da defesa da dissertação.

A formatação atual atende a Resolução nº 01/2013 (processo 23096.017076/12-98), deliberada e aprovada pela Câmara Superior de Pós-Graduação, do Conselho Universitário da UFCG, a qual “estabelece o regulamento e a estrutura acadêmica do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Exploração Petrolífera e Mineral, ministrado pelo Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN”, nos artigos e parágrafos que seguem:

“SUBCAPÍTULO III

DO REGIME DIDÁTICO-CIENTÍFICO

Seção VII

Da Dissertação

Art. 55. O aluno, no ato de defesa, deverá assinar documento no qual se compromete a entregar, à Coordenação do Programa, uma cópia impressa da Dissertação e uma outra em meio eletrônico, em texto formatado segundo normas estabelecidas por revista especializada, com corpo editorial, estendendo este compromisso à submissão do Trabalho para publicação em revista também especializada.”

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. O capítulo 1 é a introdução da dissertação, responsável por expor o estudo realizados e seus principais objetivos. O capítulo 2 refere-se ao contexto geológico no qual está inserida a área de estudo, localizando a região em que foram coletados os dados. Aborda o contexto tectonoestratigráfico da área, contemplando todo referencial teórico prévio sobre a Formação Caboclo, suas idades, paleoambientes e litologias relacionadas. O capítulo 3: referencial teórico para descrição das amostras silicificadas e processos diagenéticos envolvidos. O capítulo 4 aborda a metodologia utilizada para descrições e análises das amostras coletadas. O capítulo 5 contém os resultados obtidos e as discussões realizadas a partir destes produtos, representadas através de uma proposta de artigo. No capítulo final, 6, são apresentadas as conclusões finais desta pesquisa.

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Campos de hidrocarbonetos de grandes proporções são explorados desde a década de 70 na plataforma continental brasileira, onde durante décadas os reservatórios siliciclásticos representam o principal alvo. Mais recentemente, com o uso da sísmica e o desenvolvimento de tecnologias aplicadas a modelos sedimentológicos e estratigráficos bem definidos, foram descobertas reservas de grande porte em rochas carbonáticas, tornando-as principais reservas atuais para exploração de hidrocarbonetos (Carminatti et al., 2009, Akbar et al. 2000).

Os reservatórios carbonáticos apresentam alta heterogeneidade em suas características principais, como porosidade e permeabilidade, podendo ocasionar variações verticais e laterais na qualidade de produção, interferindo no fluxo de hidrocarbonetos, dificultando a avaliação e recuperação de reservatórios de óleo (Lima & De Ros, 2019). Além disso, estudos associam processos como dolomitização, silicificação, cimentação, dissolução e recristalização associada a fraturamentos tectônicos e hidráulicos em carbonatos, relacionados a fluidos hidrotermais (Araújo et al., 2021; Cazarin et al., 2019; Herlinger Jr. et al., 2017; Poros et al., 2017).

Essas alterações podem ser relacionadas a processos de soterramento, fluxo de fluidos hidrotermais em eventos magmáticos, provocando alterações físico-químicas como a cristalização de cimentos como dolomita selada, fluorita, barita, anidrita, esfalerita e pirita alterando características como porosidade e permeabilidade de reservatórios e a sua respectiva qualidade como reservatório (Neilson e Oxtoby, 2008). Atividades hidrotermais são características de uma região com anomalias geotérmicas e necessita de um mecanismo ou canal que facilite o fluxo de fluido, como sistema de falhas (Lima & De Ros, 2019).

Estudos recentes caracterizam a origem dos fluidos hidrotermais e o modo como percolaram as camadas carbonáticas e suas respectivas interações químicas. Os processos tectônicos e hidrotermais existentes são representados por modelos esquemáticos em regiões de carste hipogênico (Cazarin et al., 2019; Bertotti et al., 2020; Souza et al., 2021) e seu impacto em eficiência de reservatórios. Entretanto, há a necessidade de estudos mais

aprofundados sobre a relação entre a silicificação e interferência na evolução da carstificação e consequente impacto na efetividade em reservatórios carbonáticos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo central do estudo é compreender a evolução dos processos diagenéticos e hidrotermais na Gruta do Cristal, Formação Caboclo, analisando os processos de carstificação e silicificação. A partir das informações descritas é possível compreender as relações entre fluidos ricos em sílica e seu papel na dissolução de carbonatos, neste afloramento caracterizado com processos semelhantes aos ocorridos em reservatório de hidrocarbonetos. Essas interpretações podem contribuir em modelos digitais de reservatórios e em uma interpretação adequada dos processos de carstificação associada a processos hidrotermais em reservatórios carbonáticos silicificados.

Os objetivos específicos são:

- I. Classificação das zonas de maior e menor carstificação, a partir da identificação das heterogeneidades entre as litologias da área de trabalho;
- II. Definir a evolução diagenética da Gruta do Cristal a partir da descrição mineralógica, petrográfica e geoquímica de amostras e lâminas
- III. Identificar os processos de dissolução presentes no carste ao longo de perfil estratigráfico;
- IV. Identificar processos de silicificação dos carbonatos na gruta, abordando dados de campo e de laboratório.

1.3 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A região de estudo em questão, localiza-se no setor central do estado da Bahia, a sudoeste do município de Morro do Chapéu, na porção limítrofe norte do município de Bonito (Figura 1). A Gruta do Cristal I está localizada na Fazenda Cristal, que pode ser acessada pela BR-324, seguido da BR-052 e rodovia BA-046. A partir do povoado de Catuaba, segue-se a norte por 4 Km por estrada não pavimentada (Srivastava & Rocha, 2002).

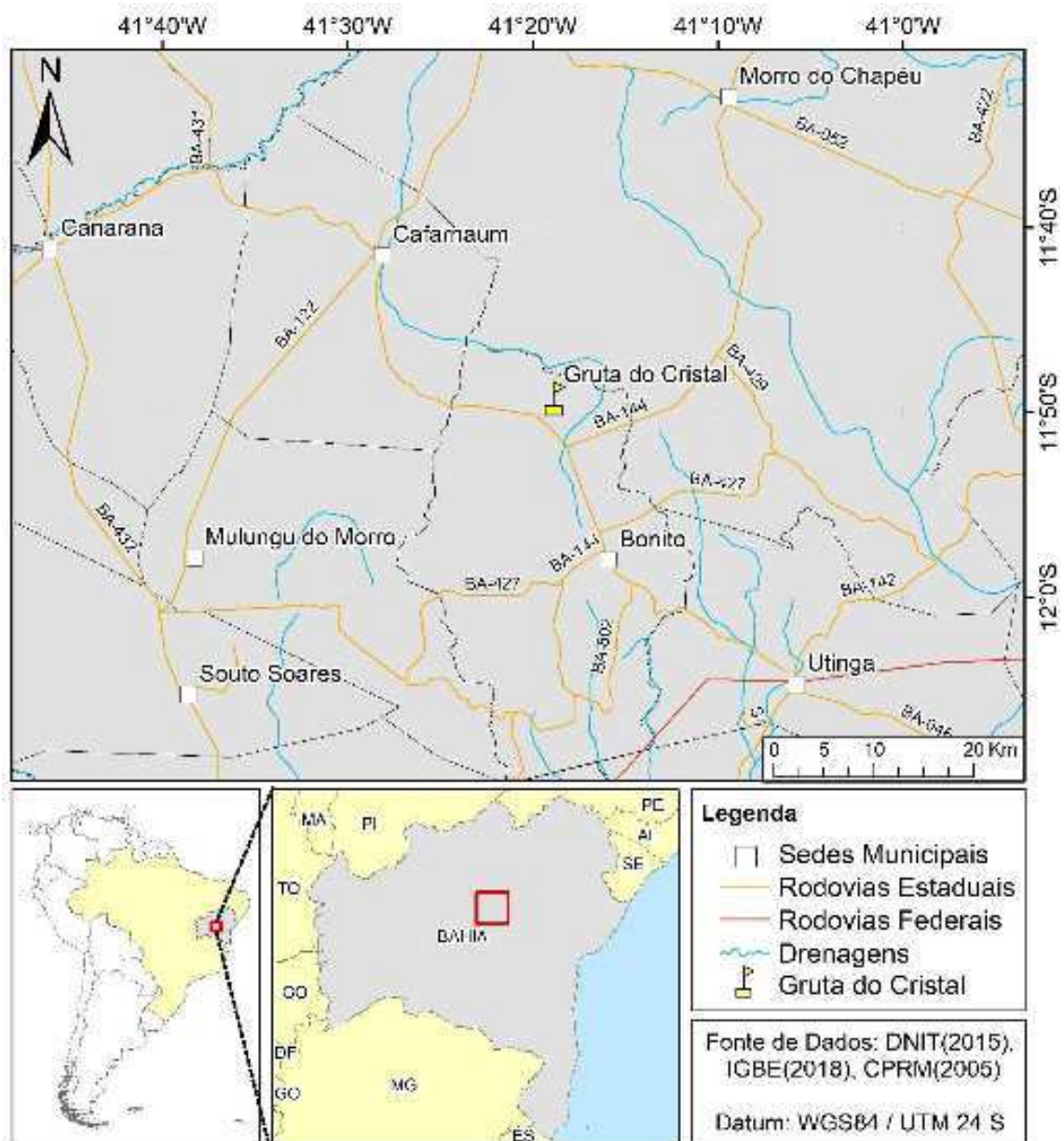


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo e as principais vias de acesso.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 CRATON SÃO FRANCISCO

A Formação Caboclo, pertencente ao Grupo Chapada Diamantina, localiza-se no Craton São Francisco (Almeida, 1977) no Setor Central do estado da Bahia em divisão proposta por Souza et al. (2003). A formação corresponde a uma das sequências deposicionais mesoproterozoicas do Grupo Chapada Diamantina, inserida no Supergrupo Espinhaço, sotoposta ao Supergrupo São Francisco (Neoproterozóico) e Coberturas Fanerozoicas. O Craton São Francisco (CSF) é uma das maiores unidades tectônicas na Plataforma Sul-Americana e compreende a maior parte do estado da Bahia com extensões aos estados de Minas Gerais, Sergipe, Pernambuco e Goiás (Figura 2). Seus limites são traçados por faixas marginais dobradas, sendo estas Sergipana, Rio Preto, Riacho do Pontal, Araçuai e Brasília (Alkmim et al., 1993).

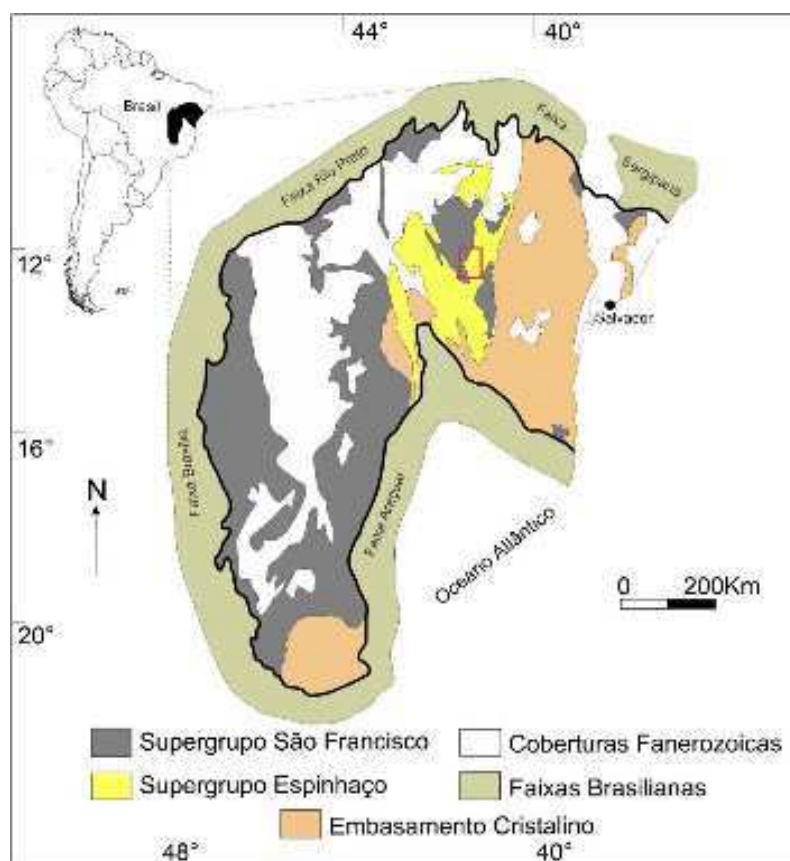


Figura 2 - Mapa geológico simplificado do Cráton São Francisco delimitado por faixas marginais Brasilianas. O retângulo em vermelho localiza a área de estudo (Adaptado de Alkmim et al, 1993 e Alkmim & Martins-Neto, 2012).

O embasamento do CSF é composto por rochas arqueanas de composição TTG (tonalitos, trochjemitos e granodioritos), plútons paleoproterozoicos e sequências supracrustais (Barbosa & Sabaté, 2004; Barbosa, 1996). As unidades meso e neoproterozoicas do CSF foram depositadas a partir da formação do Aulacógeno de Paramirim, rifte abortado nucleado. As coberturas plataformais são representadas pelos Supergrupos Espinhaço e São Francisco (Cruz & Alkimim, 2006; Cruz & Alkimim, 2017). O CSF é estabilizado após sucessivos ciclos tafrogenéticos e orogenéticos encerrados no final do Paleoproterozoico inferior, limitado por um conjunto de faixas móveis deformadas no Paleoproterozoico superior, durante o Ciclo Brasileiro (Brito Neves et al., 2014; Almeida et al., 1977).

As coberturas plataformais correspondentes ao Supergrupo Espinhaço e ao Supergrupo São Francisco são referentes as unidades paleoproterozoicas e mesoproterozoicas do Setor Central do CSF. O Supergrupo Espinhaço caracteriza-se como uma unidade metavulcanossedimentar sustentando a cadeia montanhosa do Espinhaço Setentrional e da Chapada Diamantina (Hasui, 2012). O rifteamento a partir de 1,8 Ga, originou em um espaço de acomodação que recebeu os sedimentos do Supergrupo.

O Supergrupo Espinhaço é dividido em quatro domínios: Chapada Diamantina, Espinhaço Setentrional, Platô do Rio Pardo e Espinhaço Meridional. As unidades que compõem o Supergrupo são divididas da base para o topo em: Grupo Rio dos Remédios, Grupo Paraguaçu e Grupo Chapada Diamantina (Silva, 1994). O supergrupo possui datação de $1,752 \pm 4$, por método U-Pb em zircão de litologias vulcânicas félsicas (Schobbenhaus et al. 1994).

O Grupo Rio dos Remédios é composto por metassedimentos, e rochas vulcânicas ácidas, intercaladas em alguns locais com quartzitos, xistos e conglomerados. O Grupo Paraguaçu é composto por três formações da base para o topo (Silva, 1994): Formação Ouricuri do Ouro (conglomerados, quartzito, gnaisses e metavulcânicas ácidas, intercalados com quartzitos e rochas vulcânicas); Formação Mangabeira (arenitos, conglomerados separados por níveis de argilosos e arenosos) e Formação Guiné (metassiltitos, siltitos, metargilitos intercalados com metassiltito, argilitos, níveis de conglomerado e arenitos).

O Grupo Chapada Diamantina é dividido nas seguintes unidades: Formação Tombador, Formação Caboclo e Formação Morro do Chapéu (Branner, 1910a; Brito Neves, 1967; Silva, 1994). A Formação Tombador é composta por arenitos bem selecionados, conglomerados sustentados pela matriz e pelitos. A Formação Caboclo consiste em pelitos laminados e arenitos finos a médios, com conglomerados subordinados, além de calcários silicificados e algumas ocorrências de estromatólitos colunares (Srivastava & Rocha, 2002). A Formação Morro do Chapéu tem ocorrências de ortoquartzitos com estratificação plano-paralela e cruzada, intercalados com argilitos, brechas de matriz arenosa, conglomerados polimíticos, arenitos de granulometria fina a média, arenitos com estratificação plano-paralela e pelitos com marcas onduladas (Silva, 1994).

O Grupo Chapada Diamantina preencheu uma bacia do tipo flexural, sendo formado por duas sequências deposicionais: Formação Tombador/Caboclo e Formação Morro do Chapéu. A região apresenta dois eventos deformacionais evidentes (Kuchenbecker et al., 2011 apud. Danderfer et al., 1993 e Lagoeiro, 1990). O evento inicial é caracterizado por vetores tectônicos WSW para ENE, responsáveis pela geração de dobramentos e empurrões orientados NNW-SSE. O segundo evento, ortogonal ao primeiro, responsável pelo desenvolvimento de falhas de empurrão e dobras, orientadas E-W e vergência para sul, afetando o Grupo Una e gerando um sistema de fraturas de cisalhamento no Grupo Chapada Diamantina.

Sobre o Supergrupo são depositados os sedimentos carbonáticos e terrígenos correspondentes ao Grupo Una, pertencentes ao Supergrupo São Francisco. O grupo possui em sua composição a Formação Bebedouro e a Formação Salitre (CPRM.PROSPEC.DNPM, 1974). A Formação Bebedouro é composta por lamitos laminados, arenitos de granulometria fina a grossa, arcóseos, diamictitos, tilitos e silitos (Sampaio, 2001; Hasui, 2012). A Formação Salitre é composta por calcarenitos, dolomitos, calcissilitos, calcilutitos/margas, pelitos e dolarenitos, silexitos, além da ocorrência de estromatólitos colunares, conglomerados subordinados e brechas em diversas porções da formação (Bonfim et al., 1985; Pedreira et al., 1987; Sampaio et al., 2001).

A associação de litofáceis correspondente ao Grupo Una e ao Grupo Chapada diamantina, onde a Formação Caboclo está inserida é representada pela figura 3. A

localização das unidades estratigráficas de acordo com a área de estudo está apresentada no Anexo I desta qualificação.

Grupo	Formação	Perfil gráfico - sedimentar	Associação de Litofácies	Ambiente de Deposição
Una	Salitre		Calcilutito e Marga (Unidade Irecê)	Submaré
			Calcarenito (Unidade Jussara)	Inter a submaré
	Bebedouro		Calcisiltitos (Unidade Gabriel)	Intermaré
			Laminito Algal (Unidade Nova América)	Supramaré a submaré
Chapada Diamantina	Morro do Chapéu		Diamictito, Arcóseo e Lamito	Glacial
			Conglomerado Suportado pelos Clastos	Sistema fluvial braided
			Arenito Feldspático Sigmoidal Fluidizado	Deltaico
			Arenito / Lamito	Supra a submaré
			Arenito Sigmoidal	Inter a submaré
			Siltito / Arenito	Inter a submaré
	Caboclo		Conglomerado Suportado pelos Clastos	Sistema fluvial braided
			Laminito Algal / Estromatólito Colunar	Supra a submaré
			Lamito / Arenito	Plataformai
			Laminito Algal / Calcarenito Oolítico	Supra a intermaré
			Arenito Conglomerático	Sistema fluvial braided
			Lamito / Arenito	Plataformai
			Laminito Algal / Calcarenito Oolítico	Supra a intermaré
			Arenito Conglomerático	Sistema fluvial braided
			Lamito / Arenito	Plataformai
			Siltito Lenticular	Submaré
Tombador		Laminito Algal / Calcarenito / Estromatólito	Supra a submaré	
		Arenito de Granulação Grossa	Transicional	
		Arenito Estratificado	Sistema eólico	
		Arenito	Sistema fluvial braided	
Granitóide de Brejo Grande			Conglomerado	Leque aluvial
Complexo Mairi			Granodioritos e monzogranitos porfiroclásticos	
			Paragneisses, ortogneisses e metabásicas com formações ferríferas	

Digitização: Emerson V. De Macedo. Geólogos: Antonio J. Dourado Rocha e Augusto J. Pedreira

Figura 3 - Associações de litofácies que integram os grupos Chapada Diamantina e Una, na região entre a escarpa do Tombador e a cidade de Irecê. (Macedo, 2012; adaptado de Rocha & Pedreira, 2012).

2.2 FORMAÇÃO CABOCLO

A Formação Caboclo fora descrita inicialmente por Branner (1910b) como uma sequência de folhelhos e argilitos acima da Formação Tombador, denominada de “Folhelho Caboclo”. A Formação apresenta espessura de até 300 m (Pedreira et al., 1975) a 400 m (Rocha, 1997).

Rocha et al. (1992) e Rocha (1997) repartiu a formação em cinco associações de litofácies: Laminito Algal/Calcarenito oolítico, Laminito Algal/Estromatólito, Siltito Lenticular, Laminito/Arenito e Arenito Conglomerático. Essas associações estão respectivamente relacionadas aos ambientes de: supra a intermaré, supra a submaré, eventos de tempestade em um contexto de estirâncio, ação de tempestades em contexto de ante-praia, e ambiente fluvial entrelaçado. As duas primeiras associações de litofácies

supracitadas são referentes à um contexto carbonático, descritas em maior detalhe por Rocha et al. (1992).

A associação Laminitos algais/Calcarenito tem ocorrência em toda a formação, com contatos transicionais com a associação arenito de granulação grossa, laminito algal/estromatólito e siltito laminar e ocorrência (porção basal); em contato com associação de arenito conglomerático, laminito interestratificado com arenito (porção intermediária); e associado a arenitos conglomeráticos, laminito interestratificado com lamito (porção superior). A associação apresenta litofáceis de arenito/lamito, pelito margoso laminado, laminito algal e calcarenito oolítico silicificado.

A associação Laminitos algais/Estromatólitos colunares tem ocorrência no topo e na base da formação. Há contato transicional com a associação de lamitos interestratificados com arenito e contato erosivo com associação de conglomerado/arenito conglomerático (porção superior) e contato transicional com associação de arenito de granulação grossa, laminito algal/calcarenito oolítico e siltito lenticular amalgamado (porção basal). A associação contém litofáceis laminito algal, calcarenito intraclástico e estromatólito colunar (Rocha et al., 1992).

A Formação possui distribuição condicionada a uma grande estrutura anticlinal, N-S com caimento para norte (Rocha, 1997). Métodos de datação Rb-Sr isócronas para argilas (illita, clorita e caolinita), apontaram idades de 958 ± 38 Ma, indicativo de diagênese tardia (Macedo & Bonhomme, 1984). Segundo Babinsk et al. (1993), datações isocrônicas Pb/Pb em calcários estromatolíticos sub-horizontais determinam a idade da formação em 1140 ± 140 Ma.

2.3 GRUTA DO CRISTAL

Localizada na Fazenda Cristal Boa Vista, a caverna encontra-se no município de Morro do Chapéu, porção central do estado da Bahia. O acesso a fazenda é realizado através da rodovia BA-046, até o povoado de Catuaba, seguido de 4 km a norte do povoado por estradas não pavimentadas (Rocha & Pedreira, 2012). Do ponto de vista espeleológico, a gruta apresenta padrão de desenvolvimento espacial do tipo labiríntico reticulado, com potencial para galerias intercomunicantes (Figura 4). Devido a este

padrão de desenvolvimento, a gruta é a mais importante ocorrência registrada da Formação Caboclo, de importante potencial, semelhante a Toca da Boa Vista, em Campo Formoso, Bahia (Rocha & Costa, 1995).

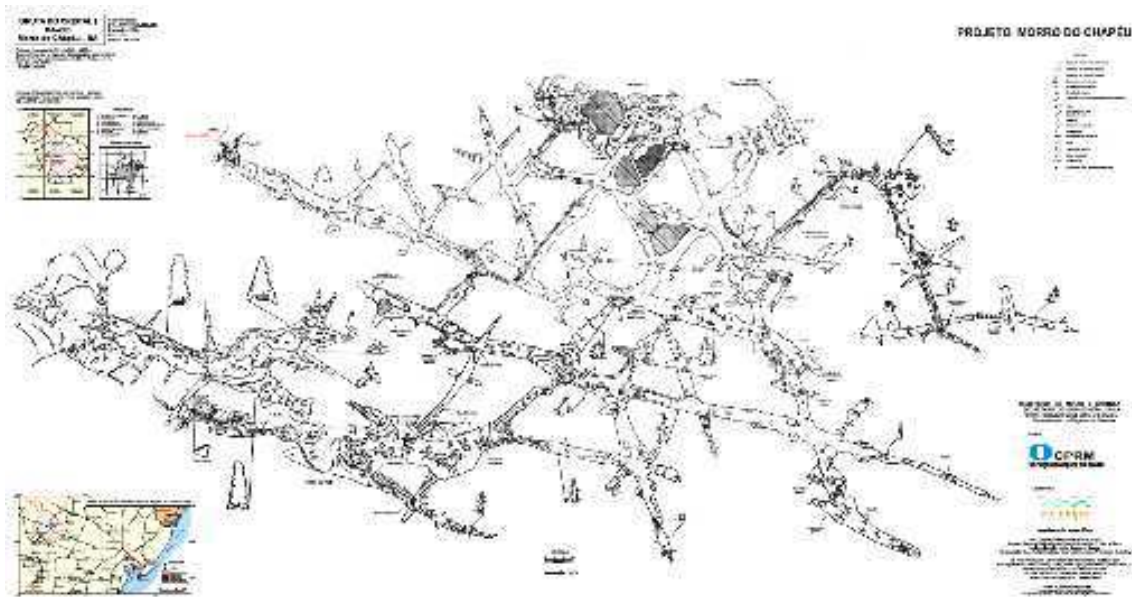


Figura 4 - Mapa da Gruta do Cristal I, (Retirado de Berbert-Born et al., 1995 e adaptado por Meandros Espeleó Club, 2012).

A gruta possui quatro entradas conhecidas, a partir de dolinas cônicas, em rampas íngremes sobre blocos desmoronados, com a presença de blocos tombados, acentuando seu declive. As galerias são predominantemente retilíneas, em conjuntos paralelizados em três direções diferentes, controladas por fraturas subverticais (Rocha & Costa, 1995). As valas geradas através de enxurradas que adentraram na dolina carregam sedimentos arenosos recentes, produzindo um novo processo de desenvolvimento de caverna, distinto do evento original formador de toda a estrutura.

A região da fazenda cristal apresenta consideráveis exposições de bioermas e bioestromas de estromatólitos colunares, estratiformes, domais e oncólitos, associados a estruturas sedimentares de tempestade (Srivastava & Rocha, 2002). Existem quatro tipos de estromatólitos identificados: estromatólitos colunares, estratiformes, domais e oncólitos.

Os estromatólitos colunares são cilíndricos a subcilíndricos, ramificados ou não, coalescentes no topo, até 10 cm de altura e 3 cm de diâmetro. Formam bioermas e bioestromas, interdigitados com a associação de fácies de siltito lenticular amalgamado. Os estromatólitos estratiformes são laminações milimétricas irregulares ou crenuladas,

micríticas escuras e claras com a presença de pseudomorfos de minerais evaporíticos e nódulos de sílica. As camadas chegam a 1,5 m, podem conter brechas bioclásticas, intercalação com outros tipos de estromatólitos e calcarenitos bioclásticos (Srivastava & Rocha, 2002).

Os estromatólitos domais estão intercalados com estruturas colunares e estratiformes. Os oncólitos são concreções esféricas, ovais e assimétricas, com laminações milimétricas escuras (rica em matéria orgânica) e claras (pobre em matéria orgânica), de tamanho variando entre 0,7 mm e 60 mm, mal selecionadas e associadas calcarenitos biogênicos (Srivastava & Rocha, 2002). A elevada proporção microbiana e sua ampla distribuição ao longo das unidades está relacionada a ausência de lama detrítica e predadores, condições favoráveis para crescimento de estromatólitos ao longo de várias porções da caverna (Ferronato et al., 2021)

Estudos recentes caracterizaram a Gruta do Cristal por unidades sedimentares e associações de litofáceis. As unidades são: grainstones ooides, rudstones e grainstones intraclástico, margas, estromatólitos, grainstones e rudstones e intraclastos oncolíticos, e brechas hidráulicas (Souza et al., 2021). As associações de litofáceis estão divididas em face litorânea superior, ante praia e pós praia, indicativo de ambiente de rampa carbonática-siliciclástica com baixo gradiente dominada por ondas normais e ondas de tempestade (Ferronato et al., 2021).

Souza et al., (2021) identificou a presença de processos hidrotermais relacionados ao desenvolvimento cárstico na Gruta do Cristal, caracterizados pelo processo de silicificação hidrotermal existente nos intervalos estratigráficos da formação. A carstificação estaria associada a fatores como a variedade litológica da gruta, a ciclicidade estratigráfica das unidades na entrada de fluido aquecido.

O processo de silicificação hidrotermal estaria estratigraficamente controlado ao longo da gruta, limitado por uma camada selante de marga, permitindo uma maior concentração no intervalo estratigráfico inferior a marga e baixa ação hidrotermal na porção superior. Além disso, camadas compostas por carbonatos porosos e permeáveis (grainstones ooidais) abaixo da camada selante facilitam a migração lateral de fluidos (Souza et al., 2021).

O sistema carstico da gruta do cristal é caracterizado como estruturalmente controlado, por se localizar em uma região de dobramento regional, no centro do eixo de

dobra anticlinal de direção N-S. A região está também próxima a falhamento inverso direcional também N-S (La Bruna et al., 2021). A deformação presente nesta localidade gera uma intensificação no fraturamento nas zonas de charneira dos dobramentos, denominados corredores de fratura, gerando zonas de alta permeabilidade, que contribuem para o processo de carstificação (Souza et al., 2021, La Bruna et al., 2021). As principais galerias da gruta estão orientadas ao longo do eixo da dobra nas direções N-S e NNE-SSW.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ROCHAS CARBONÁTICAS

Rochas carbonáticas representam 24% das rochas sedimentares, baseado em estudo de medição direta de distribuição de tipos de rochas. Dolomitos e calcários são os exemplares mais significativos em um registro estratigráfico das rochas carbonáticas, os dolomitos predominantes durante o Proterozóico e o Paleozoico e os calcários predominaram entre o Mesozoico e o Cenozoico (Ronov, 1982).

Os componentes de uma rocha carbonática são fundamentais na sua classificação, compreendendo a identificação da presença de aloquímicos, e proporção de micrita e esparíta. Aloquímicos, agregados organizados de sedimentos carbonáticos cujo formação foi realizada durante a sua deposição na bacia. Englobam elementos como ooides, bioclastos, peloides, intraclastos e oncoides (Figura 5). Calcita microcristalina ou micrita são sedimentos carbonáticos que formam grãos com menos de 5 μ m de diâmetro, formados na base da deposição, como precipitados ou desintegração de partes duras de microorganismos. Calcita esparítica refere-se a grãos de diâmetro igual ou superior a 5 μ m, usada como cimento preenchedor de poros e podem ser formados após um longo tempo a deposição dos componentes anteriores (Adams, 1984).

A junção de elementos sólidos deposicionais e diagenéticos são definidos como o *fabric*, os sólidos são caracterizados como os grãos aloquímicos e os diagenéticos são formados posteriormente (calcita, dolomita, cimentos, elementos de recristalização ou substituição).



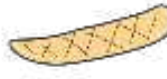













PELOIDES			Grãos micríticos pequenos, comumente sem estrutura interna. Forma subarredondados, esféricos, ovóide ou irregulares. Tamanho entre <math><0,02\text{ a }1\text{mm}</math>, comumente entre 0,1 e 0,5mm.	
GRÃOS REVESTIDOS	CORTOIDES			Grãos esqueléticos arredondados e outros grãos cobertos por um fino envelope micrítico. Limite entre o grão central e o envelope indistinto. Tamanho entre <math><1\text{mm}</math> e alguns centímetros.
	ONCOLITOS			Grãos largos e pequenos, consistindo em um núcleo mais ou menos deirito (ex: fóssil) e um espesso cortex formado por laminação micrítica, irregular, não-concêntrica, parcialmente sobreposta. Laminação pode exibir estruturas biogênicas. Sem tendência de aumento de esteofidade durante crescimento. Tamanho de <math><1\text{mm}</math> para poucos decímetros.
	OOIDES			Grãos subsféricos a ovoides, consistem em laminações suaves a regulares formadas por sucessivas camadas concêntricas ao redor de um núcleo. Lâminas podem exibir microfabrics tangencial e radial. Tamanho entre 0,2 e 2mm, comumente entre 0,5 e 1mm.
	PISOIDES			Grãos subsféricos largos ou de forma irregular, consistem no maior não-biogênico núcleo e espesso cortex formado por conspicuously, por vezes a laminação densamente espaçada exibindo microfabrics tangencial e radial. Pisoides ocorrem como grãos isolados ou são incorporados em crustas. Tamanho geralmente entre $>2\text{mm}$, até $>1\text{cm}$.
GRÃOS AGREGADOS			Composição dos grãos consiste em duas ou mais partículas originalmente separadas (ex: cooides, grãos esqueléticos) que foram agregadas e orientadas juntas, formando grape-like ou partículas arredondadas interagindo com espaços preenchidos por micrita ou sparite. Contorno irregular lobular ou arredondado. Tamanho de 0,5 para maior que 2mm.	
INTRACLASTOS			Clastos de calcário sin-sedimentar ou pós-sedimentar, sedimentos carbonáticos recristalizados parcialmente consolidados ou já litificados. Forma e tamanho variáveis: angular para arredondado. Variação de tamanho entre <math><0,2\text{mm}</math> a alguns decímetros. Pequenos clastos são dificilmente distinguíveis dos peloides.	
GRÃOS ESQUELETAIS			Esqueletos de organismos fragmentados ou coanólitos. Tamanho de 0,05 mm para vários centímetros.	

Figura 5 - Componentes presentes em carbonatos. Adaptado de Flügel (2004), Adams (1984) e Kendall & Alnaji (2002).

Durante a descrição de carbonatos, a descrição da origem de espaço poroso primário ou secundário torna-se necessária no estudo de reservatórios de hidrocarbonetos (Scholle & Ulmer-scholle, 2003). A classificação mais utilizada é a de Choquette & Pray (1970), apresentada na figura 6. Essa classificação baseia-se em descrever o poro (tipo de espaço do poro e localização), seus modificadores genéticos, tempo de formação e tamanho de poro. Essa classificação destaca o entendimento do *fabric* para identificação de porosidade primária e secundária.

Quando ocorre uma relação entre a porosidade da rocha e os elementos do *fabric*, a porosidade é definida como *fabric* seletiva, se não há essa relação, a porosidade é definida como *fabric* não seletiva (Moore, 1989). No *fabric* seletivo, o poro é gerado pelos grãos e cristais e outras estruturas físicas, mas a porosidade não ultrapassa os seus limites

iniciais (grãos e *fabric*), já no fabric não seletivo, a porosidade ultrapassa seus limites primários. A porosidade também pode ser classificada como primária e secundária, o qual o primeiro tipo forma-se durante ou ao fim da deposição dos sedimentos e o segundo tipo formado por processos posteriores a geração da rocha (dissolução, tectonismo) (Choquette & Pray, 1970). A maior parte da porosidade primária, o formato do limite do poro e sua localização, são determinados por elementos do fabric, sendo assim fabric seletivo. Já na porosidade secundária, a porosidade pode ser de fabric seletivo ou não, pois depende da evolução diagenética da rocha (Moore, 1989).

Em escala de reservatório, existem dois tipos de porosidade mais ocorrentes: porosidade de matriz e fratura, e a condutividade e estrutura porosa pode também ser classificada como espaço poroso efetivo e não efetivo. Esses espaços porosos controlam a permeabilidade, sensíveis a variação de esforços (Berryman & Wang, 2000).

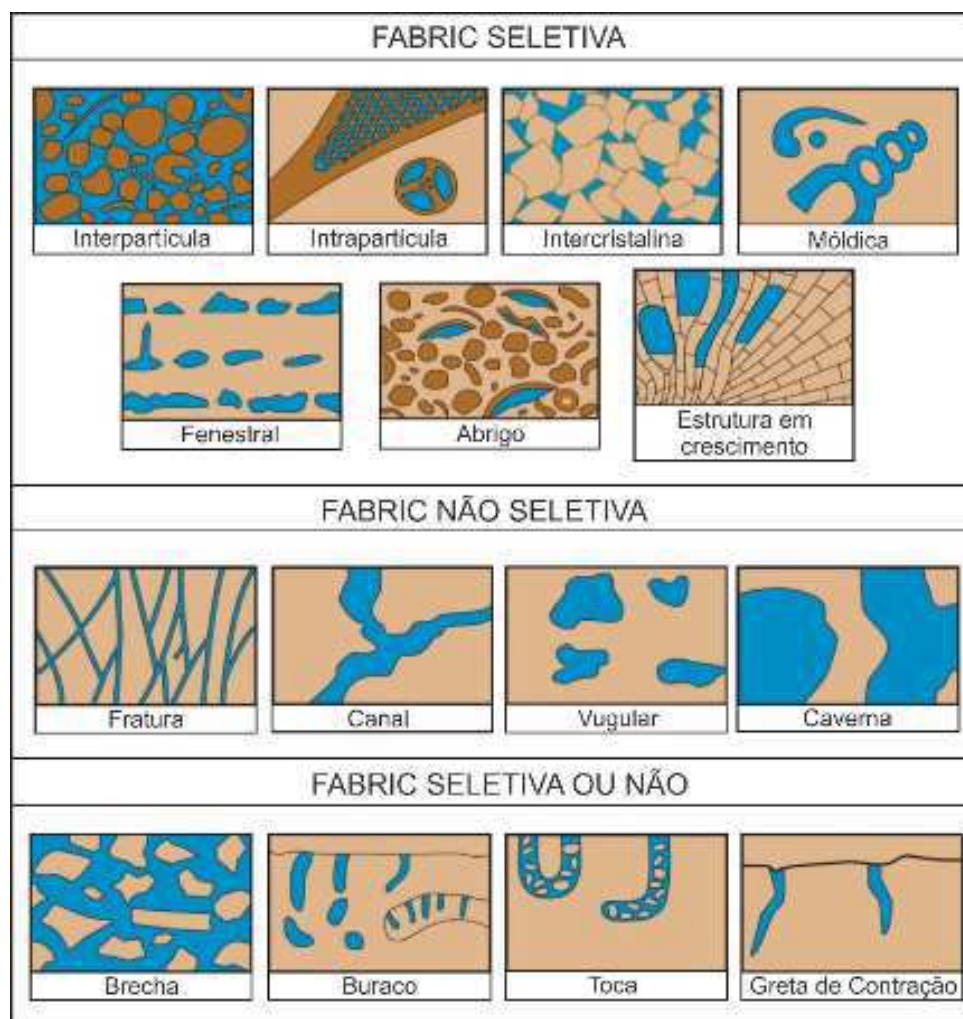


Figura 6 - Classificação de porosidade de Choquette & Pray (1970), modificado de Scholle & Ulmer-scholle (2003).

Rochas carbonáticas possuem diversas classificações, desde as com enfoque na descrição com base nos componentes das rochas carbonáticas (Folk, 1962), classificação para rochas carbonáticas biogênicas (Embry & Klovan, 1971) na figura 7, até classificações genéticas (Wright, 1992). Uma das classificações de carbonatos mais utilizada na indústria petrolífera é descrita por Dunham (1962), observada na figura 8, tem como princípio a descrição do arcabouço da rocha ou dos sedimentos, baseada se a rocha é sustentada por grãos ou sustentada pela matriz (grãos inferiores a $20\mu\text{m}$), utilizada para rochas que possuem sua textura deposicional preservada (Scholle & Ulmer-scholle, 2003; Sgarbi, 2012).



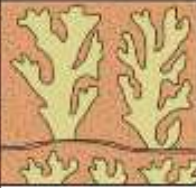

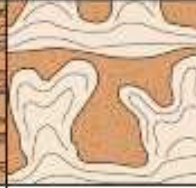
Alóctones		Auctónes		
>10% dos grãos > 2mm		Organismos que agem como defletores	Organismos encrustados	Organismos que constroem uma estrutura rígida
Suportado pela matriz (lama)	Suportado pelos grãos (maiores que 2mm)			
				
Floatstone	Rudstone	Bafflestone	Bindstone	Framestone

Figura 7 - Classificação de Embry & Klovan (1971) modificado de Scholle & Ulmer-scholle (2003).






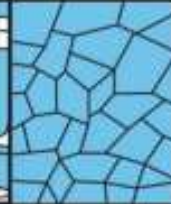
TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL					Textura deposicional não-reconhecível
Componentes originais não-ligados durante a deposição			Componentes originais ligados durante a deposição		
Contém Matriz (Partículas tamanho argila/silte fino)					
Suportado pela matriz		O arcabouço é grão-suportado com matriz	Sem matriz, grão-suportado		
Menos de 10% de grãos	Mais de 10% de grãos				
<i>Mudstone</i>	<i>Wackestone</i>	<i>Packstone</i>	<i>Grainstone</i>	<i>Boundstone</i>	<i>Crystalline</i>
					

Figura 8 - Classificação para carbonatos de Dunham (1962), extraído de Terra et al., 2010.

3.2 DIAGÊNESE

A diagênese consiste na ocorrência de processos químicos e físicos em sedimentos, em determinada profundidade, pressão e temperatura, que litificam os sedimentos e os transformam em rocha sólida. A diagênese em carbonatos se comporta de forma diferente em comparativo a sedimentos siliciclásticos, modificando espaço poroso e permeabilidade (Akabar et al., 2000).

3.2.1 Processos diagenéticos em carbonatos

Os processos diagenéticos em rochas carbonáticas são determinados a partir do seu ambiente de formação. As amostras da Gruta do Cristal estão localizadas em um ambiente de rampa carbonática influenciada por marés, com sistemas transgressivos e regressivos envolvidos (Souza et al., 2021; Rocha et al., 1992 e Rocha, 1997). Assim como se inclui em um ambiente cárstico com influência de processos hidrotermais.

A cimentação em carbonatos em sua maioria é calcítica e o espaço intraclástico pode ser preenchido por mais de uma geração de cimentos. A origem da cimentação pode

ser desde sinsedimentar em diversas gerações, como pode ter proveniência por ação meteórica (Suguio, 2003). A cimentação é um processo associado a precipitação química de minerais preenchendo os espaços vazios dos sedimentos, contribuindo na consolidação para rocha. Os cimentos mais encontrados em rochas carbonáticas são os cimentos carbonáticos, silicosos e óxidos.

Os cimentos carbonáticos são compostos por calcitas magnesianas ou pobres em magnésio, dolomita, aragonita e siderita, com hábito micrítico, fibroso ou espático. Os cimentos silicosos são compostos por quartzo macrocristalino, opala e calcedônia, e se apresentam como grãos, sobrecrecimento ou substituição. Os cimentos de óxidos são gerados durante o intemperismo químico na forma de silicatos ferromagnesianos, óxidos ou em ambientes oxidantes, como hidróxidos (Suguio, 2003).

A recristalização envolve mudanças nos tamanhos, forma e orientação de cristais, mas preservando da espécie mineralógica. O neomorfismo em carbonatos pode ser agradacional e degradacional, o primeiro tipo envolve o crescimento de cristais no lugar de outros, o segundo tipo é caracterizado pela micritização.

A dolomitização é o processo de substituição mais comum, que pode ser sinsedimentar, pós-soterramento e pós-soerguimento, gerando alta redução de volume da rocha e conseqüentemente aumento no espaço poroso. Nos carbonatos ocorre uma substituição da calcita e aragonita por dolomita, auxiliando a rocha nas características de produção de óleo. Em condições de superfície, a dedolomitização pode acontecer, com a substituição de dolomita por calcita (Suguio, 2003; Moore, 1989).

A silicificação em carbonatos necessita de fontes diferentes como por exemplo dissolução de espículas de esponja silicosa ou uma fonte externa a bacia. A substituição da calcita por sílica ocorre de forma reversível, dependendo da variação das concentrações de sílica nos poros (Boggs Jr., 2009).

A compactação mecânica consiste em um fenômeno físico que provoca a redução de volume e porosidade nos sedimentos em função da compressão exercida por camadas superiores em uma bacia. Nos carbonatos, os sedimentos tendem a possuir baixa compactação (Suguio, 2003).

A dissolução de carbonatos pode ocorrer em diversos pontos durante a evolução do soterramento de uma sequência sedimentar. Este processo é bastante comum em

sedimentos carbonáticos, podendo aumentar o volume de poros devido a mudanças do fluido poroso, como alteração na salinidade, temperatura, pressão parcial de CO (Suguio, 2003; Moore, 1989).

3.2.2 Etapas da diagênese

A evolução dos estágios diagenético para rochas carbonáticas difere da sequência estabelecida para rochas siliciclásticas, exemplificado pelo fato que os sedimentos carbonáticos são intrabacinais, ou seja, há certo equilíbrio químico entre os minerais carbonáticos e a água do ambiente deposicional (Boggs Jr., 2009). Deve-se ter o conhecimento que minerais carbonáticos possuem alta susceptibilidade a mudanças diagenética como: dissolução, substituição mineralógica e recristalização, o que permite gerar uma variedade de tipos e tamanhos de poros de irregular distribuição (Boggs Jr., 2009, Akbar et al., 2000).

Os carbonatos passam pelos processos diagenéticos de soterramento raso (inicial) soterramento em profundidade (intermediário) e possível soerguimento com denudação (tardio), inicialmente adotados por Choquette & Pray (1970), como processos de eodiagênese, mesodiagênese e telodiagênese. Processos como calcitização, cimentação, recristalização e substituição podem mudar completamente a mineralogia deposicional. Essas alterações podem ser intensas ao ponto de destruir ou modificar fortemente as texturas deposicionais, características de ambiente deposicional e porosidade (Boggs Jr., 2009).

A maioria dos sedimentos carbonáticos tem proveniência em ambientes marinhos, porém carbonatos não-marinhos são afetados por processos diagenéticos em menor intensidade. Os ambientes diagenéticos de carbonatos segundo classificação de James & Choquette (1983a) são: marinho, meteórico e subsuperfície.

3.3 SILICIFICAÇÃO DE CARBONATOS

A silicificação em carbonatos é um processo diagenético que consiste na substituição de minerais originalmente carbonáticos por minerais silicosos e cimentação de sílica nos vazios. A ocorrência de minerais como opala, *chert*, quartzo, moganita, pode ser a nível microscópico até escala métrica, como nódulos, leitões, irregulares. A

proveniência da sílica para a ocorrência desse processo pode ser a partir da dissolução de sílica durante a diagênese de materiais como: microfósseis silicosos, grãos siliciclásticos, materiais argilosos e cinza vulcânica, esses derivados do próprio carbonato. Além disso, o fluido silicoso pode ser transportado por meio freático ou hidrotermal (Bustillo, 2010).

A ocorrência de opala durante a diagênese de carbonatos está associada a diversos processos de dissolução, precipitação, recristalização, representada pelo processo: opala A – opala CT – quartzo, podendo ser aceleradas por influência meteórica (Williams et al., 1985). Nesse processo, as opalas A são frequentemente encontradas em microfósseis silicosos e a opala CT possui padrões de DRX semelhantes a cristobalita e tridimita. Durante a evolução diagenética dos carbonatos, as opalas A e CT liberam sílica que pode influenciar na diagênese, produzindo substituições sílica/carbonato, cimentação de sílica ou neoformações de argila na rocha hospedeira (Bustillo, 2010 *apud.* Jones e Renaut, 2007).

Durante a diagênese, o quartzo pode ser formado como recristalização das opalas, ou diretamente pela substituição ou cimentação de poros. Esse mineral ocorre com diversas texturas em luz polarizada e diferentes tamanhos, desde mosaicos criptocristalinos, a microcristalinos, até macrocristalinos (Bustillo, 2010).

A silicificação em depósitos de cavernas compostas por carbonatos pode ocorrer através da entrada de soluções silicosas por meio de fraturas e vazios, além pela ocorrência de sílica extraformacional por fontes locais disponíveis, assim compondo parte de espeleotemas carbonáticos (Bustillo, 2010). A substituição de faixas de calcita por sílica se deve a mudanças de pH (decomposição de matéria orgânica entre camadas de calcita), com a interferência de outros fatores como fornecimento constante de água com sílica e supersaturação de sílica por evaporação constante (Bustillo, 2010 *apud.* Hill e Forti, 1997).

4. METODOLOGIA

Os dados utilizados nesta qualificação fazem parte do banco de dados do projeto “Modelo Digital 3D da Gruta Cristal I, Morro do Chapéu-Bahia (CristalDOM)”, parceria entre a PETROBRAS e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), dentre outras instituições envolvidas.

4.1 MATERIAIS

As amostras analisadas foram coletadas em duas excursões de campo: em janeiro de 2020 e novembro de 2021, preparadas em tabletes de medidas (3 cm, 2 cm, 1 cm). A partir dos tabletes preparados, foram confeccionadas 96 lâminas delgadas. A partir do material coletado foram realizadas análises petrográficas e químicas, além da análise de estruturas com o uso de fotogrametria e ensaios petrofísicos.

4.2 MÉTODOS

A descrição das amostras de mão foi realizada identificando mineralogia presente com o auxílio de ferramentas como lupa, para identificação de texturas e estruturas presentes nos tabletes.

A confecção de lâminas delgadas com 30 μm de espessura foi realizada pela empresa Petrografia BR, possibilitando a descrição de todas as propriedades ópticas de minerais transparentes em microscópio de luz transmitida, em microscópio petrográfico do modelo Olympus BX-41. As descrições foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Pós-Graduação e de Pesquisa do Departamento de Geologia da UFRN, para descrição mineralógica, textural, elementos diagenéticos e processos hidrotermais.

A petrografia microscópica é uma das principais ferramentas de caracterização petrográfica de carbonatos, com o uso de fichas de descrição, tornou-se possível a identificação de minerais, porosidade, texturas, eventos diagenéticos e hidrotermais. A descrição petrográfica das amostras compreende a identificação dos componentes da rocha, porosidade e classificação dos carbonatos. Para descrição dos componentes carbonáticos fez-se uso do Atlas de rochas sedimentares sob o microscópio (Adams,

1984) e para descrição de porosidade e termos modificadores de poros fez-se uso da classificação por Choquette & Pray (1970).

A nomenclatura dos exemplares foi feita com base na classificação litológica segundo Dunham (1962) e Embry & Klovan (1971), com o acréscimo de outros termos como Heterolitos e Margas, a primeira para carbonatos com alternância de bandas de lama carbonática e sedimentos carbonáticos granulares, e a segunda para descrição de rochas carbonáticas mistas, compostas por carbonatos e sedimentos siliciclásticos finos (Souza et al., 2021). Elementos diagenéticos e hidrotermais observados, foram descritos com o uso de trabalhos de Adams, 1984; Souza et al., 2021; Menezes et al., 2019.

A partir da descrição petrográfica, foram descritos os aspectos diagenéticos e hidrotermais observados, partindo da divisão em zonas influência das fraturas nas litologias, através de perfil estratigráfico: Zona 1 e Zona 2. A classificação possui o intuito de compreender individualmente os processos diagenéticos associados com a interação de fluidos silicosos por zonas.

O uso do QEMSCAN® (Evolução Quantitativa de Minerais por Microscopia Eletrônica de Varredura) é um sistema de microanálise automatizado que permite a análise química mineral quantificada, gerando mapas minerais, e identificando estruturas de porosidade, *fabric*, distribuição e textura de grãos. Minerais podem ser identificados individualmente ou em grupos com composição química similar, através de banco de dados pré-existente identificando baixa contagem de espectro EDS (Ayling et al., 2012; Gottlieb et al., 2000).

As amostras foram processadas no laboratório de QEMScan (QEMLab) da Universidade Federal de Brasília, metalizadas com carbono e analisadas em um QEMSCAN modelo QUANTA650F da TermoFEI. As análises ocorreram em condições de contorno de alto vácuo, 10 nA corrente de entrada de 15kV de voltagem, e 13mm de distância de trabalho.

A catodoluminescência é um fenômeno composto por um conjunto de processos físicos responsável pela emissão de fótons (características do visível e do UV) gerados pelo bombardeamento de elétrons de alta energia no vácuo. A geração de catodo é associada com centros de luminescência em cristais resultando da impureza dos íons ou defeitos na estrutura mineral (Boggs and Krinsley, 2006; Remond et al., 2000).

As seções delgadas foram analisadas pelo Instituto de Pesquisa para Petróleo e Energia da Universidade Federal de Pernambuco, fazendo uso de um sistema analítico usado nas amostras onde a catodoluminescência é gerada por um feixe de elétrons pelo equipamento Citl, CCL 8200 (mk4) luminoscópio em operação no vácuo, com feixe de elétrons de 3.3 para 4.8kv, 1667 μ m e 1597mBr/Volts de tensão. O equipamento é acoplado a um microscópio ótico Nikon eclipse (E500POL), com uso da objetiva de 4x, nicóis paralelos, e com seções delgadas não polidas para análise da resposta da catodoluminescência. As interpretações das lâminas foram baseadas em descrições petrográficas fundamentadas em parâmetros de identificação mineral e descrições anteriores de autores como De Almeida (2007) e Scholle & Ulmer-Scholle (2003).

As análises petrofísicas foram realizadas em um porosímetro de nitrogênio, o qual pode medir porosidade efetiva absoluta, e densidade de grãos das rochas. As medidas do volume da rocha, volume dos grãos e espaço poroso selante, necessários para medir porosidade são reconhecidos por relações de pressões estabelecidas no instrumento a partir da entrada de uma quantidade predeterminada de gás (Coberly and Stevens, 1933).

As análises foram realizadas no Laboratório de Petrofísica (LabPetro) da Universidade Federal de Campina Grande. Cinquenta amostras foram preparadas com medições de volume e peso, usando uma balança de precisão semi-analítica e um béquer graduado de 100ml preenchido com água para medir a diferença de volume final e inicial. As amostras secas foram analisadas em temperatura e pressão de poros em condições ambiente, o que significa que a pressão externa é atmosférica.

As amostras foram inseridas em um copo de matriz hermeticamente selado e analisadas no Ultraporperm 500, com uma injeção de gás com pressão de 70psi. Os resultados foram inseridos no *software* WinPore, baseado na lei de Boyle, determinado para sistemas fechados sem variação e temperatura para alcançar parâmetros sobre porosidade absoluta, densidade de grãos, volume de grãos, para o cálculo dos seus respectivos valores. O produto entre o volume e a pressão de gás podem ser constantes antes e depois da conexão entre dois subsistemas (Cavalcanti et al., 2013; de Andrade and Soares, 2019).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Proposta de artigo

Como resultado principal, a proposta de artigo intitulado “**Hydrothermal process in silicified hypogene karst - silica dissolution and precipitation in Cristal Cave - Brazilian Northeast**” corresponde a síntese de todos resultados obtidos e discussões realizadas acerca dos processos ocorridos na Gruta Cristal.

Hydrothermal process in silicified hypogene karst - silica dissolution and precipitation in Cristal Cave - Brazilian Northeast

D.C.C. Silva (a), I.B. Maciel (b), E.N.M. Lima (a), P.F. Barbosa (c) A.C. Moura (), L. C. Vieira (c) N.K. Srivastava (d), F.H.R. Bezerra (b), C.L. Cazarin (e).

a – Graduation Program on Petroleum and Mineral Exploration, Federal University of Campina Grande, 58428-830, Campina Grande, PB, Brazil

b - Post-Graduation Program on Geodynamics and Geophysics, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970, Brazil.

c - Institute of Geosciences, University of Brasília, 70297-400, Brasília, DF, Brazil

d - Department of Geology, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brazil

e - Petrobras, Research and Development Center (CENPES), 21.941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Abstract

The silicification of carbonate sediments can occur several times throughout diagenetic evolution, together with dolomitization and dissolution processes, related to the action of hydrothermal fluids. These processes can directly affect porosity and permeability, fundamental factors in the reservoir quality classification. This study presents the effects of silicification and hydrothermal processes from Cristal Cave, Caboclo Formation, São Francisco Craton, and their direct relationship with karstification. Diagenetic and hydrothermal evolution analyses are made based on the stratigraphic profile, divided into two sections: zone I (low karstification process zone) and zone II (high karstification process zone). The hydrothermal processes identified are cementation filling with microcrystalline quartz and recrystallized dolomite, pore-filling by euhedral quartz crystals, and chalcedony, the occurrence of typical minerals of hydrothermal paragenesis such as barite, quartz with wavy extinction, zoned dolomite, and magnetite. Processes that are also associated with hydrothermalism are fractures filled with pyrite, veins composed of blocky dolomite, quartz, chalcedony, and hydraulic breccia. In the two karstification zones, there are secondary vugular porosity and fracture, with moldic porosity only in the high karstification zone.

Keywords: Hypogene karst, Hydrothermal Silicification, Caboclo Formation, Northeast Brazil

1- Introduction

High-proportion hydrocarbon fields have been explored in the Brazilian continental margin since the 1970s, where for decades the siliciclastic reservoirs were the main target. Most recently, with seismic use and development of well-defined sedimentologic and stratigraphic models, high dimension reservoirs were discovered in carbonate rocks, making them the ruling reservoirs for hydrocarbon exploration (Akbar et al., 2000; Carminatti et al., 2009).

Carbonate reservoirs present high heterogeneities in porosity and permeability, which can cause vertical and lateral variations in hydrocarbon production, interfering inflow, absence of oil, and recovery (Lima and de Ros, 2019). Besides that, studies associate processes like cementation (dolomitization and silicification), dissolution, and recrystallization in carbonates with tectonic and hydraulic fractures, to the occurrence of hydrothermal fluids (Araújo et al., 2021; Cazarin et al., 2021; Cazarin et al., 2019; Herlinger et al., 2017; Poros et al., 2017).

This alteration can be related to burial processes hydrothermal fluid flow in magmatic events may induce physicochemical alterations like cement crystallization as saddle dolomite, fluorite, barite, anhydrite, sphalerite, and pyrite, modifying characteristics such as reservoir porosity and permeability and its production (Neilson and Oxtoby, 2008). Hydrothermal activities occur in regions with geothermal anomalies, and it is necessary for a mechanism or channel that favors fluid flow as a fault system (Lima and de Ros, 2019). Recent research characterizes hydrothermal fluid origin and percolation in carbonate layers and their respective chemical interactions. Tectonic and hydrothermal processes are observed by schematic models in hypogene karst regions

(Bertotti et al., 2020; Cazarin et al., 2019; Souza et al., 2021; Cazarin et al., 2021) and the impact on reservoir efficiency.

Hypogene speleogenesis consists of fluid or acid accumulation migrating from insoluble rocks to soluble rocks, or aggressiveness action in soluble rocks by chemical reactions or decrease of temperature. Hypogene speleogenesis have converging flow, and communication between channels in layers showing can be apply in migration and accumulation of hydrocarbons analysis (Klimchouk, 2007; Klimchouk, 2013). Important hydrocarbon reservoir is related to karstified units, describing karst porosity in productions layers, showing the necessity of karst features study to industry (Klimchouk, 2007).

The dissolution process that creates hypogene speleogenesis system is characterized by upwelling waters in depth, composed by high concentration of CO₂ and H₂S (Palmer, 2000; Audra and Palmer, 2015). This water can involve sources such as deep-seated acid from the mantle or volcanic activity or rising meteoric water. Based on the concept of regional gravitational flow, in basin scale, the converging sites, and the ascending flow where dissolution happens (Audra and Palmer, 2015, 2013).

The hypogenic karst formation involves several types of processes like dissolution in evaporites by dissociation for meteoric unsaturated water upwelling, carbonic acid solutions from CO₂ deep sources, increase the solubility of calcite in ascendant flows, sulfuric or hydrosulfuric acid solution, “mixing corrosion”, common ion effect with sulfates and carbonates generating dedolomitization, organic acid or silica solution in high temperatures. These reactions can have one dominant or multiple events happening at same time (Audra and Palmer 2015, Klimchouk 2007, 2013; Palmer 2000).

Some important hydrocarbon deposits in the world are linked to limestone silicified units as the unconventional silicified carbonate reservoir in Tarim basin in China (Dong et al., 2018), or karst related oil-reservoir in Permian Basin of West Texas (Craig, 1988, Ward et al., 1986), or Brazilian carbonate pre-salt reservoir of Campos and Santos basin (Bruhn et al., 2017). Further to the study of the actual reservoirs, the identification of analog outcrops is especially important to the understanding of the diagenetic process and hydrothermal fluids (Souza et al., 2021).

However, the studies about the relationship between silicification and karst evolution are still necessary in hypogene caves and their comprehension in impact on carbonate reservoir effectiveness. Most actual studies are for epigenic caves, which represent 80–85% of the total (Palmer, 2007), and the formation of hypogene caves still have questions about their occurrence, specific characteristics, and dissolution process.

This study objects to the comprehension of the diagenetic evolution of Cristal Cave (São Francisco Craton, Northeastern Brazil), describing the mineral paragenesis of the sequences and the dissolution processes in the Caboclo Formation. In this contribution, we describe silicification events along with a stratigraphic profile on Cristal Cave, the relationship between karstification and silicification, and analyze the function of fractures on karstification and silicification.

2. Geological Settings

2.1 Caboclo Formation

The research is development in Caboclo Formation, a Mesoproterozoic Stenian unit of Espinhaço Supergroup in Chapada Diamantina Basin, located in eastern Sao Francisco Craton (Figure 1). This Craton, together with Congo Craton were part of a paleoplate in the Gondwana supercontinent (Almeida, 1977; Almeida et al., 2000;

Alkmim, 2004) until its breakup during Late Jurassic-Early Cretaceous, time of South Atlantic Ocean formation (Trompette et al., 1992).

The Espinhaço Supergroup is a metavolcanosedimentary unit deposited after the amalgamation of these two cratons at 1.8 Ga and before partial breakup at 0.9 Ga, recognized as being formed in intracontinental rift sag basin (Alkmim and Martins-Neto, 2012; Brito Neves et al., 1979; Chemale et al., 1993; Guadagnin et al., 2015; Martins-Neto, 2000 Brito Neves et al., 2014; Almeida et al., 1977).

The Caboclo formation has its distribution conditioned to a big N-S anticlinal structure with a north plunge (Rocha, 1997). Dating methods for Rb-Sr isochrones for clay (illite, chlorite, and kaolinite), point outages of 958 ± 38 Ma, late diagenesis indication (Macedo & Bonhomme, 1984). Babinski et al. (1993) had isochrones dating Pb/Pb in sub-horizontal stromatolites limestones to determine the formation age in 1140 ± 140 Ma.

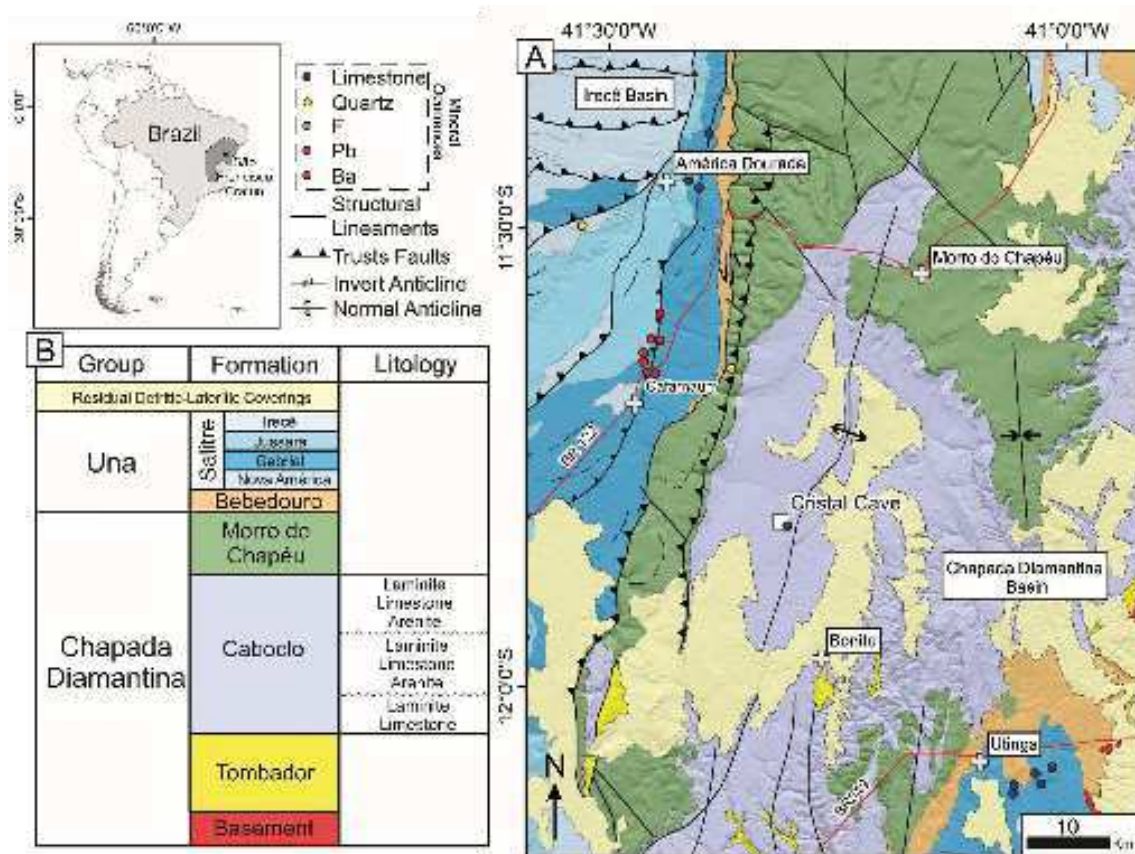


Figure 1 – In (A) the Geological Map from de study area in São Francisco Craton, Brazil. The Cristal Cave is in the center north of Bahia State, closer to Morro do Chapéu and Bonito cities. Adapted from Mapa Geológico do Estado da Bahia - CPRM/CBPM (2003), and in (B) the lithostratigraphic column from Souza et al (2021).

2.2 Cristal Cave

In northeastern Brazil has a large karst area developed mainly in carbonate lithologies, but also in quartzite, large dolines, sandstones, pseudo karst in igneous rocks, gypsum paleo karst and in banded iron formations. However, most of these karst systems are horizontally bedded limestones and dolomites on Upper Proterozoic and Lower Cambrian (Auler and Farrant, 1996).

The Cristal Cave karst system is 6.7 km long and carbonate exposure reaches up to 54 m thick (Souza et al., 2021). About speleology, the cave shows a spatial

development network pattern with potential for intercommunication galleries (Rocha and Costa, 1995). The cave has four entrances, from conic dolines, sloping ramps over collapsed and fallen blocks. The galleries are mainly straight, parallel sets in three different directions, controlled by subvertical faults (Rocha and Costa, 1995).

The region shows bioherms and bioestroms expositions of a column, stratiform, dome, and oncolites stromatolites related to shallow marine and storm sedimentary structures evidence (Srivastava and Rocha, 2002). The oncolites are spheres, oval, and asymmetric concretions, with dark millimetric lamination (organic matter rich) and light (organic matter poor), with size variation between 0.7mm to 60mm, bad selection, and biogenic calcarenite associated (Srivastava and Rocha, 2002). High microbial proportion and your wide distribution over the units are justified by the absence of detrital mud and predators, good conditions for stromatolites to grow over many cave portions (Ferronato et al., 2021).

Recent studies feature Cristal cave by sedimentary units and lithofacies association. The facies profile was identified as ooidal grainstones, intraclasts grainstones and rudstones, marls, stromatolites, oncolithic-intraclastic grainstones and rudstones, and hydraulic breccia (Souza et al., 2021). The lithofacies association is classified as offshore, offshore transition, and shoreface, significant of low gradient carbonate siliciclastic ramp control by normal and storm waves (Ferronato et al., 2021).

Souza et al., (2021) identified mineral assemblage denote hydrothermal origin for silicification process, stratigraphic control in layers of Cristal Cave. The karstification along fractures takes place in silicified beds, and this process was associated with factors like cave lithological variety and stratigraphic units cyclic in heated fluid input.

The Hydrothermal Silicification process is stratigraphically controlled along the cave, limited by a marl bed acting as a seal, allowing a higher hydrothermal activity below the marl and lower hydrothermal activity in a stratigraphic layer above. Furthermore, porous, and permeable carbonate layers (ooid grainstones) beneath the sealing layer favor the lateral fluid migration (Souza et al., 2021).

The karst system of Cristal cave is characterized as structurally controlled, located in a regional folded place, in the center of the axis in an anticlinal fold N-S direction. The region is also next to a directional inverse fault as well N-S (La Bruna et al., 2021). The deformation in the fold hinge zone matches with fracture corridors, this fractures add to high karst porosity and permeability zones (Souza et al., 2021, La Bruna et al., 2021). The main cave galleries are guided along a fold axis in N-S and NNE-SSW directions.

3. Methods

This study is a set of petrographic and geochemistry data of Cristal Cave samples. Contains photogrammetric data with morphological features, petrographic description, petrophysical and geochemical analysis (Scanning electron microscopy, QEMSCAN, and cathodoluminescence).

3.1 Photogrammetric data

The study used detailed photogrammetric data to recognize and describe cave morphology, such as cave passages, stratigraphic bedding, fractures connectivity, and geometric features. Data acquisition was made with an Olympus OM-D EM-1 camera, in zigzag walk and 75% overlap images. These high-precision images allowed us to see

detailed fracture and karst features at the centimetric scale. The final point cloud image was a photomosaic of the covered area in which we can select and cut sections of interest.

3.2 Petrography

Samples were collected in Cristal Cave in a fifty-four meters' profile and prepared in 50 tablets (3cm x 3cm x 1cm). The ninety-two thin sections were prepared with 30 μ m and analyzed in Olympus BX-53M transmitted light petrographic microscope at the Seismological Laboratory (LabSis) of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) to identify minerals, textures, hydrothermal and diagenetic processes. The thin sections were described according to diagenetic and hydrothermal elements from Adams et al. (1984) descriptions, and porosity and pore modification after Choquette and Pray (1970) description. Petrographic nomenclature used Dunham (1962) and, Embry and Klovan, (1971) classification.

3.3 Scanning electron microscopy

Samples were analyzed in 1cm cut pieces and thin sections, some specimen was metalized with gold and analyzed in VEGA 3 from Tescan at the Center of Gas and Renewable Energy Technology (CTGAS-ER), with magnification between eight to three thousand times, using SE secondary electron mode, 14.2 to 32WD, 5 and 20kV to microstructures observation and mineralogical identification using EDS – AgTec (Oxford), with punctual and mapping scanning.

3.4 QEMSCAN

The samples were processed in the QEMSCAN Laboratory (QEMLab) of the federal university of Brasilia and were carbon-coated and qualitatively analyzed using a

QEMSCAN model QUANTA650F from TermoFEI. The analysis occurs with contour conditions of high vacuum, 10 nA incoming current, 15kV voltage, and 13mm of working distance.

3.4 Cathodoluminescence

The thin sections were analyzed in the Institute for Petroleum and Energy Research of the Federal University of Pernambuco, using an analytic system in the samples were cathodoluminescence generated by an electron blast for Citl, CCL 8200 (mk4) luminoscope in vacuum operation, with an electron blast 3.3 to 4.8kv, 1667 μ m and 1597mBr/Volts for tension.

The equipment is coupled to a Nikon eclipse (E500POL) optical microscope, using the 4x objective, parallel nicols, and with non-polish thin sections to analyze the cathodoluminescence response. The analysis of thin sections was based on petrography already described using petrography parameters to identify minerals, and the cathodoluminescence description is based on De Almeida (2007) and Scholle & Ulmer-Scholle (2003).

3.5 Petrophysics

The analyses were made in the Petrophysics Laboratory (LabPetro) of the Federal University of Campina Grande. The samples were inserted in a hermetically sealed matrix cup, and analyzed in Ultraporperm 500, with a gas injection pressure of 70psi. The results are input in WinPore software, based on Boyle's law, determined in closed systems without temperature variation to get parameters about absolute porosity, grain density, grain volume, to calculate its respective ratios. The product between gas volume and

pressure might be constant before and after the connection between two subsystems (Cavalcanti et al., 2013; de Andrade and Soares, 2019).

4. Results

4.1 Structural morphology analysis

Observing the Cristal Cave map (Figure 2B) we can easily identify the three main fracture sets, NNE-SSW, NE-SW to ENE-WSW, and NW-SE stated by La Bruna et al. 2021. They are not confined to any specific sedimentary facies. For didactic reasons, to group similarities and compare distinctive features, we will describe the fracture sets according to the three main sets.

The main cave entrance in the wider passage documented in photogrammetric data is NNE-SSW oriented. These NNE fractures are the ones with longer lengths in Cristal cave (Figure 2B). In this sector it is also possible to identify sets of secondary NW-SE fractures (Figure 2B), indicating a relationship between fracture intersection and karstification.

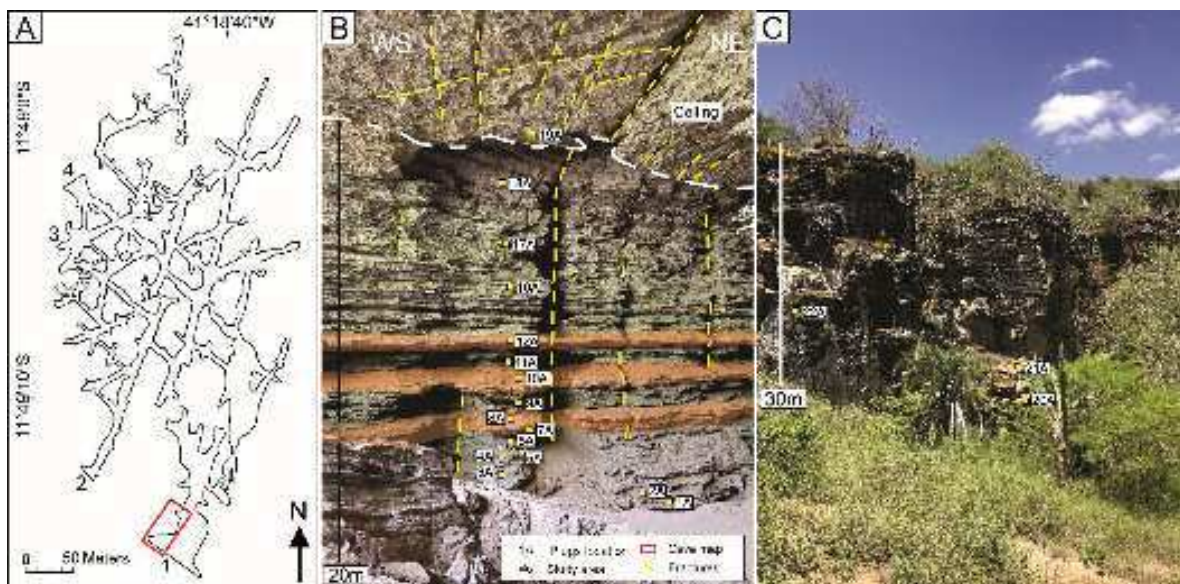


Figure 2 - Localization of study area in entrance I of Cristal cave. In (A) Cave map locating entrance 1 (red rectangle) based on Berbert-Born and Horta (1995). In (B) photo of entrance I, the respective marked fractures are in yellow dashed line, the orange areas represent the more resistance relief in wall (also called in this paper to Zone 1). The large fractures extend to the ceiling and are related to big openings in the cave. In (C) outside of Cristal Cave, the layer's feature following the bedding as well the units in entrance 1 (also called to Zone 2). The collected samples marked in figure (B) and (C), every point plugged represents a sample of a described layer, totalizing twenty-two.

Cave walls formed by sedimentary bedding. They are silicified carbonate layers, with different mineralogy, thus presenting distinct resistance. Although layers are often horizontal bedding, especially in this section, we can observe sedimentary bedding gently dipping in opposite directions (270/06 and 110/28). (Figure 2B).

In the entrance 1, along bedding planes there are layers with more lateral dissolution horizontally in comparing to three layers with more erosion resistance, above the layers with more resistance there are associated to local vertical sets of fractures (Figure 2B). As seen before, dissolution occurs especially in NNE-striking, through the hinge of the anticlinal fold. Those fracture settings are evidence of efficient permeability pathways mainly when fracture clusters at bedding provide through-sequence connectivity.

Karstified portions are concentrated between layers that have more resistance, mainly three initial layers located in the first twelve meters of the cave's walls (Figure 2B). We can observe in figure 2(B) and figure 3 sedimentary layers with different degrees of karstification. Some sedimentary layers are more karstified than others, as we can see comparing prominent ones that behave like sealing units, to those eroded, that were more

chemically dissolved. It is possible to observe this variation over the entire cave, an alternation of some not permeable and more permeable layers.

The vertical fractures function as a conduit connecting lateral zones, occurring approximately in the 20 meters of cave vertically and along with the layers of cave horizontally since in millimetric to metric scale (Figure 2B).

Associated with morphological information obtained by photogrammetric data, the outcrop analysis (Figure 3A) Si-rich level occurrence in Cristal Cave. In the three high relief layers observed in figure 2 (B), with more resistance in entrance 1 cave wall. Otherwise, the first three large hollows in figure 2 (B) above the high relief layers have clear evidence of dissolution, always associated with the main fracture observed, also observed in figure 3 (C and D).

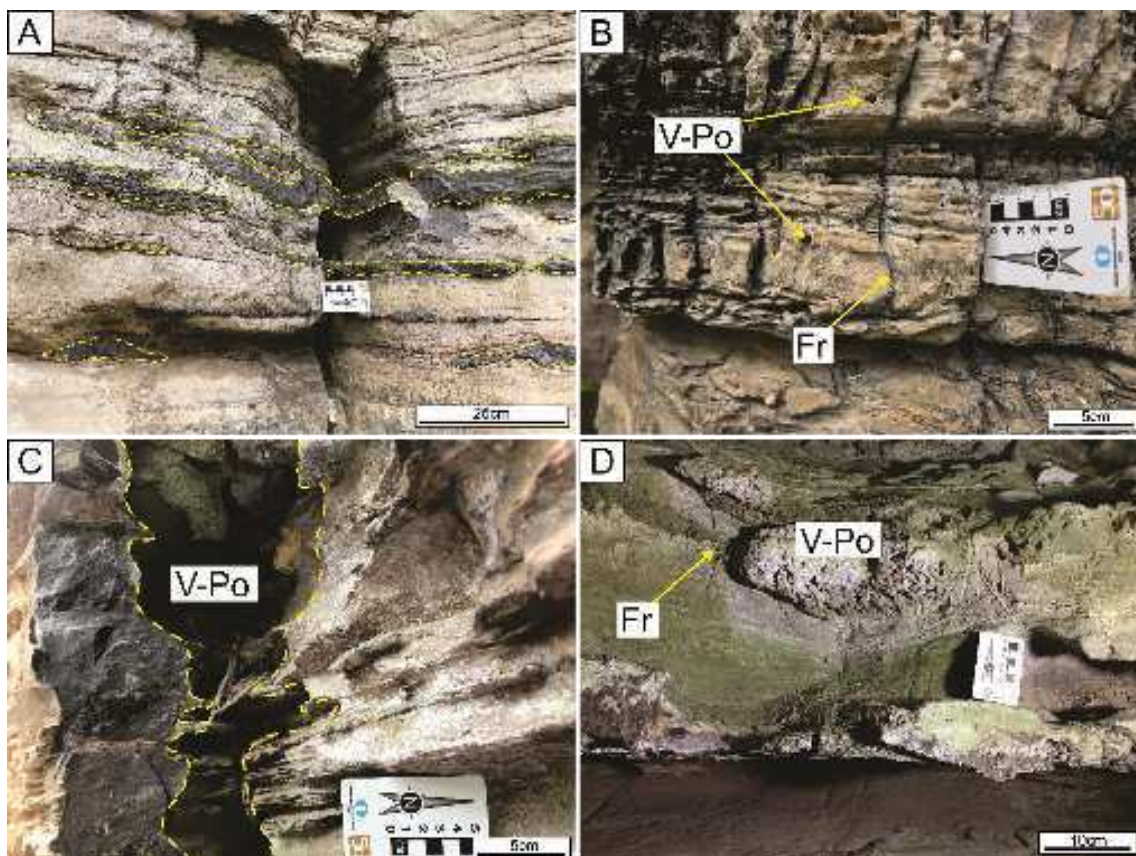


Figure 3 – Lenticular dark layers and dissolution areas that occur in Cristal Cave. In (A) siliceous lenticular bed in the upper portion of the 20 layer, and (B) area of higher dissolution in the cave, in layer 22. In (C) vugular pores (V-Po) through reaching 30 centimeters in layer 17, in (D) vugular porosity and vertical fractures (Fr) in layer 3.

4.2 Petrographic Aspects

The description identifies mineralogy aspects in unities and characterization of diagenetic and hydrothermal influence in the zones of fracture interference in the profile. The description was divided into the zone less affected by the main fracture of Cristal cave in entrance 1 named Zone 1 (Figure 2C) (24 meters to the end of cave external cave walls), and the zone more affected by fracture (floor of cave until 24 meters) called Zone 2 (figure 2B).

Zone 1 is located above the ceiling of Cristal Cave and is represented by the preservation of diagenetic elements and affected by the external erosion process as meteoric water and vegetation grow. Zone 2 into the cave and shows most of the diagenetic aspects erased by silicification and tectonic processes.

4.2.1 Zone 1

Zone 1 corresponds to intervals “24m to 54m” in the above the ceiling of entrance 1, petrographically are heterolites, oncolite-intraclasts grainstones, and rudstones, with occurrences of ooidal grainstones. At the bottom of this zone, there is a three to four meters of a marl layer and hydraulic breccias occurrence, these lithologies are already classified in section 2.2.

This zone represents the silicified region with less dissolution in the Cristal Cave sequence, where it is possible to identify the means diagenetic processes. However, by the fact that this zone is exposed to the surface, meteoric waters can act in the carbonates dissolving partially (figure 3). The rock has a laminated texture with oxidation, with some oxidized veins and some samplers have breccia texture.

Some facies present a framework compound by allochemical particles (oolites and oncolites) replaced by chalcedony and dolomite but in some cases (figure 4A and C) the dolomite appears as bioclasts fringe (Dol-F) with a brown coloring center (size ~200 μ) representing secondary dolomite growing in samples (figure 4A). The cementation is mostly microcrystalline silica (Qtz-C), and the oolites and oncolites in general present floating contact.

Other dolomite block grains (Dol-B) with zonation are related to microcrystalline quartz cementation (figure 4C and E). The equicrystalline quartz shows as a siliciclastic residual of sedimentary units, that are preserved although silica recrystallizations (figure 4F). In samples close to the ceiling of the cave the dolomite crystals are finer and have an occurrence of fractures filled by pyrite and quartz grains (figure 4G).

This zone also shows vugular and fracture porosity, (punctually in few samples) and the lamination have better preservation, when observed in thin sections. However, in outcrop scale, the subaerial exposition allows the occurrence of vugular pores along the rock. Other elements such as hydrothermal breccias occur with little alterations in your original structure, veins, and megapores filled with silica generations (microcrystalline quartz, chalcedony, and undulant extinction quartz), and micro fractures filled by iron oxide and calcite. The mineralogy is composed mainly of dolomite with accessory minerals such as iron oxide, illite, limonite, barite, potassium feldspar, and plagioclase.

Stylolites are present in all units in zone 1 (for example in figure 4I) filled with iron oxide and representing mechanical compression. They are classified based on Koehn et al. (2017) proposal. In most thin sections the compaction is underestimated to very bad, with non-linear growth, they are acting collecting material and in some cases offsetting (generating branches areas), and your morphology is suture and shark peak type varying to simple wavy-like type. In figure 4 (I) the compaction estimate is underestimated, with non-linear growth, they also acting collecting material, and the morphology is suture and shark peak-type, sealing layers composed of sparitic dolomite.

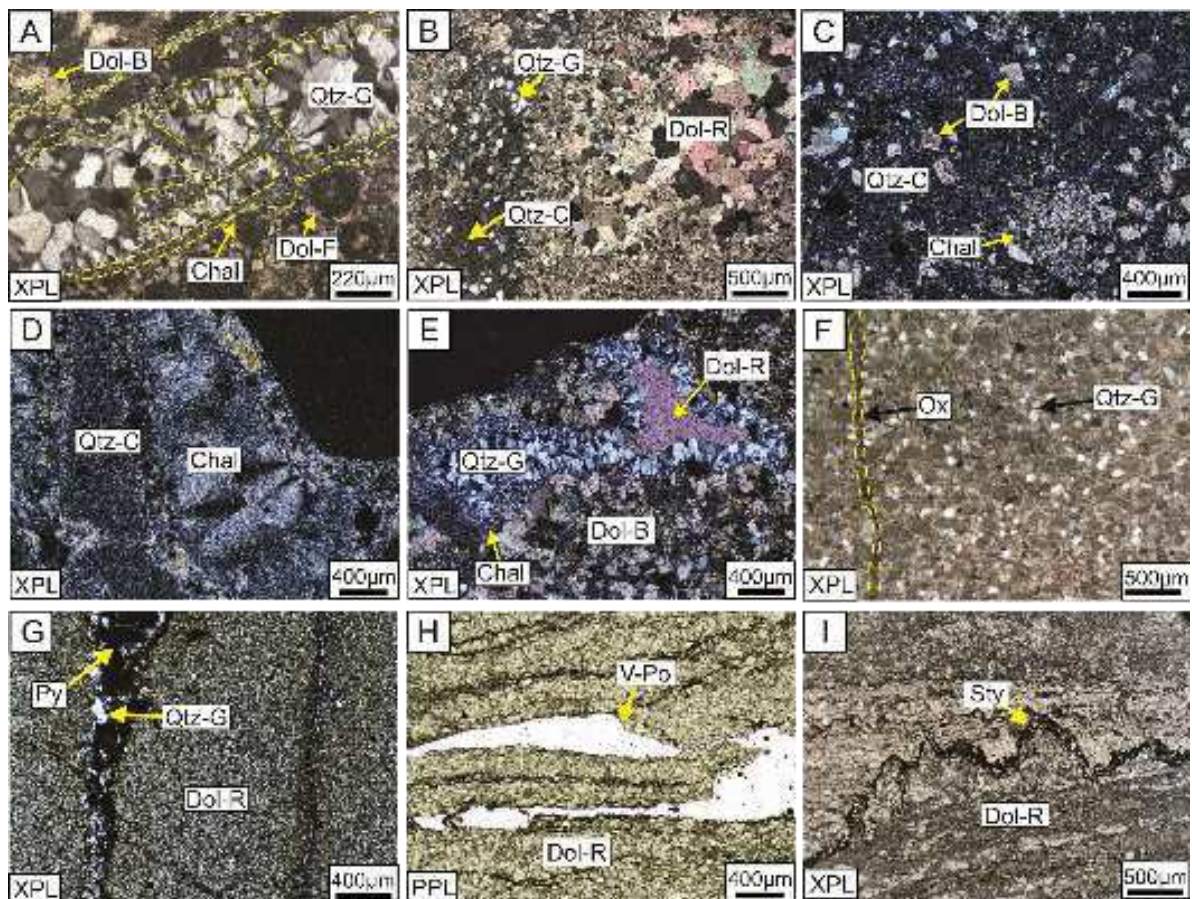


Figure 4 - Diagenetic and hydrothermal elements in zone 1, less affected by fractures in Cristal Cave. In (A) and (C) ooids and oncooids are preserved. The silicification process changes from partial action in (A), (B), and (F), and total acting in (C) to (E). In (A) the silica vein has equigranular quartz grains in the center and chalcedony crystals in the

edges representing different stages of crystallization. The three dolomite generations are represented in all samples. In (F) and (G) fractures close to the main seal and fracture-filled by pyrite (Py) and iron oxide (Ox). Also, oncolite and siliciclastic quartz grains (Qtz-G) are present. In (H) vugular porosity (V-Po) related to recrystallized dolomite (Dol-R) and stylolite dissolution following the bedding. Occurrence of simple stylolites (I) filled by iron oxide (Sty). PPL- Plane Polarized Light, XPL - Cross-Polarized Light.

4.2.2 Zone 2

Zone II corresponds to the “beginning of the cave roof until 24 meters” in the entrance 1, petrographically are intraclasts grainstones and rudstones, ooidal grainstones, heterolites, and hydraulic breccias. This zone has three regions of intense differential relief but also three regions of less dissolution (figure 2B), these zones are characterized by an evidential high silica content, more resistance than other regions of this zone. The characteristics of this zone are completely related to the main fracture cutting the cave wall already described in topic 4.1 (figure 2B).

The thin sections show laminated textural aspect, some porosity, rounded grains, veins, and intense oxidation in laminated layers, but less oxidation in massive layers. In the ooids grainstones, the recognition of the outline of the original ooids results from the preservation shape by silica replacing (figure 5B), or moldic dissolution and pyrite precipitation (figure 5 I).

In the thin sections, we can observe three different generations of dolomite, the first one is an euhedral to subhedral medium-crystalline dolomite, characterized for growing in the edges of ooidal grainstones as a fringe or completely replaced by the grains in some cases (figure 5B) fabric preservations are affected by silicification process and

dolomitized areas, the second one is dolomitic cementation, representing by blocky dolomite (figure 5A, C to F), and replacing intraclasts total and partially (figure 5G).

The third generation is characterized by recrystallized dolomite in veins and filled secondary porosity (figure 5A, C to E). This dolomite is related to the hydrothermal process, in most samples shown as anhedral spathic with high birefringence and in contact with chalcedony as euhedral grains and zonate. In zone 2, vugular, moldic and fracture porosity occurs next to the intense silicification zone (figure 2B). The thin sections aspect is massive by the replacing of sedimentary textures by mostly microcrystalline silica (figure 5H and I), but also some coated grains (mostly oolites) are replaced by silica presenting ghost texture (figure 5H).

Figure 5 shows oolite and oncolites grainstones with dolomites replacing grains and in the edges of grains (figure 5A and B), before silicification process representing the entrancing of fluid silica-rich responsible of dissolution of the ooids coating and partial replacing to microcrystalline silica (figure 5B). This type of dissolution favors the creation of pore and consequently the fluid entrance due to aspects such as high roundness degree, good selection, and floating contact. The growing of dolomite after the silicification process can be observed as quick recrystallization of minerals, when associated to chalcedony subhedral to euhedral crystals (figure 5C) are formed but when are pore-filling they are anhedral (figure 5 A, D to F).

In most cases, are very small replacing cement or pore-filling (figure 5A, C to F) as well seen in zone 1 (figure 4A, C and D), however, can present as a typical fibro radial when there is more space for crystals growing in veins. The silica has an important role in the final stage of samples crystallization, replacing the empty places in the rock, since substituting calcite cementation initially (figure 5A to C, and E) to filling pores along with the sample (figure 5A, D and F), in some cases intraclasts replacing (figure 5G).

The thin sections in general have lamination preserved and stylolite occurrence, but the silicification process is stronger observed in figure 5, this is due to proximity with the main fracture observed in figure 2B. In some parts of the Cristal cave profile, there are breccia samples that generate porosity and permeability and are associated with chalcedony, the third dolomite generation (figure 5E) with iron oxide as a residual mineral.

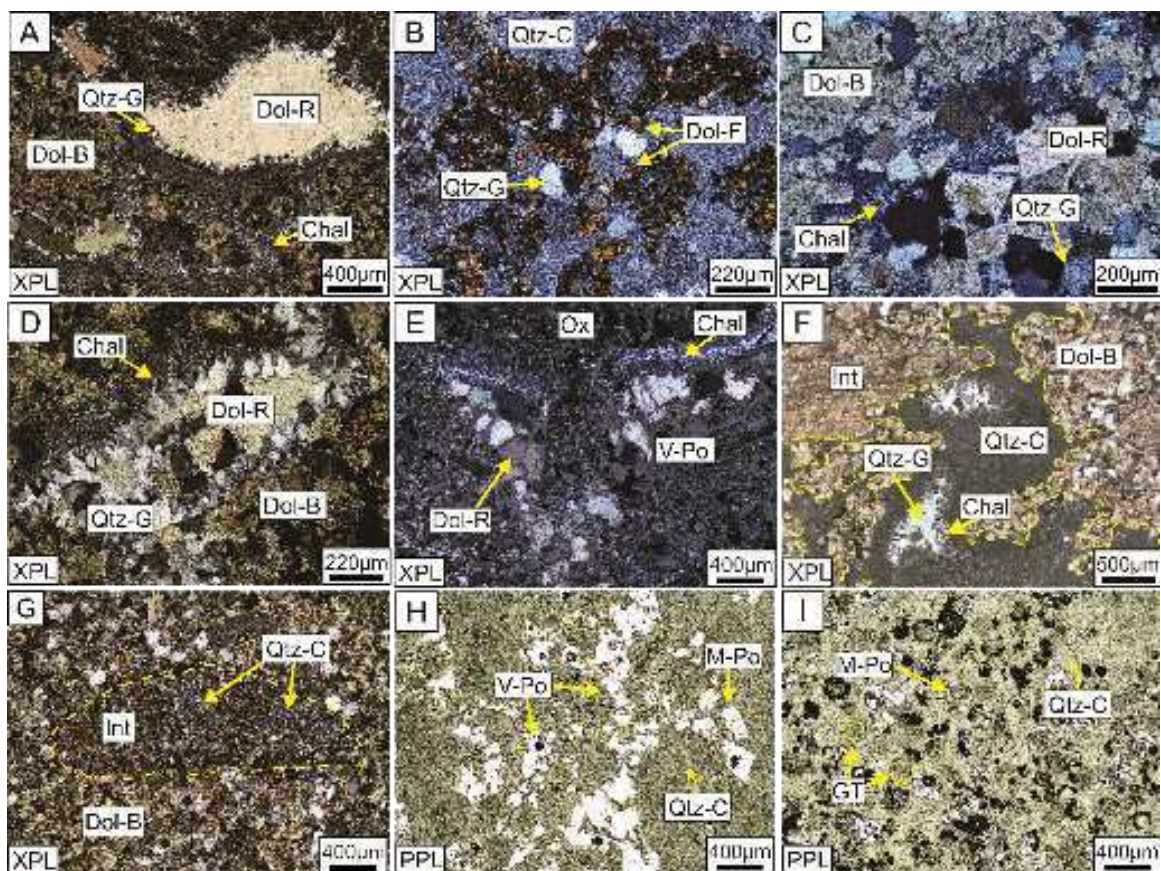


Figure 5 - Diagenetic and hydrothermal elements in zone 2, more affected by fractures in Cristal Cave. In (A) to (D) the three dolomite stages, the first one, dolomite surrounding oolitic crystals with ferruginous aspect, called fringe dolomite (Dol-F) in (B). The second one, dolomite blocky crystals replacing cementation and coated grains in the samples, is associated with microcrystalline (Qtz-C) called blocky dolomite (Dol-B) in (A), (C), (D), (F), and (G). The third one, anhedral dolomite crystals, filling cavities related to chalcedony (Chal) growing, called dolomite recrystallized (Dol-R), in (A), (C), (D) and

(E). The silica appearance is in the stages too, the first one is microcrystalline silica cementation (Qtz-C), replacing also ooids and filling pores, in (B), (F) to (I). The second texture is equigranular quartz grains (Qtz-G), siliciclastic in (B) and (C), and pore-filling in (A), (D) to (F). The third type is chalcedony (Chal) crystals related to pore-filling in edges in (A), (C) to (F). Also, moldic porosity dissolving dolomite grains in (H) and ooid particles (I) associated to pyrite precipitation. PPL- Plane Polarized Light, XPL - Cross-Polarized Light.

4.2.3 Chemical analysis

In the Cristal Cave the cathodoluminescence shows the vugular-filling dolomite (light red) cement and the edges of pore in contact with microcrystalline silica (dark purple), (figure 6A to C), also this dolomite act as a fringe cementation around oolites grains (figure 6C). Authigenic quartz (dark blue), and feldspar grains in figure 6 (C and D) of siliciclastic origin. The dolomite recrystallized (dark red) representing blocky cementation (figure 6A) and replacing the center of oolites (figure 6C). As well observed in figure 6 (C) the dolomite crystals have the shape of the first generation of dolomite crystals (figure 6B) representing the late stage dolomitization that took place after neomorphism.

In figure 6, the mineral composition from energy dispersive spectroscopy (EDS) shows quartz replacing in oncolites grains (figure 6D), and the residual porosity between coated grains, also plagioclase siliciclastic grains remaining and dolomite precipitation. K-feldspar siliciclastic grains are present with modify edges to barite or barite k-feldspar, indicative of hydrothermal fluids origin (figure 6F). Also, dolomite grains and grains well development are always in contact with quartz in this analysis (figure 6E and F).

The QEMSCAN analysis shows (figure 7) the many different compositions and textures in zone 1 and 2 of samples. In zone 1, the end of cave profile, the silica is present and interpreted as quartz (figure 7A). The oolites are totally replaced by dolomite that also is following the bedding. The samples which contain dolomite, located closer to the ceiling of the cave (figure 7B) are totally different from (figure 7A). Dolomite in figure 7B replaces all the elements in the rock, only remaining silica in some areas of sample, which replacing intraclasts and in the edges of barite grains.

In zone 2, the sampling represents two important areas in the cave. the sample of figure 7(C) were obtained in the high protuberances of the local relief (also in figure 2B) and the dolomite grains are spread in the matrix but also replacing oolite grains. The second important area is in the figure 7(D) where the dissolution is very evident and continuous in the cave (figure 2B), with the vugular porosity formation being very intense probably related to the silica dissolution processes.

In both zones the accessory minerals are calcite, illite, smectite, muscovite, kaolinite, biotite, K-feldspar, hematite/siderite, pyrophyllite, pyrite, barite, gypsum, apatite, inosilicates, and chlorite.

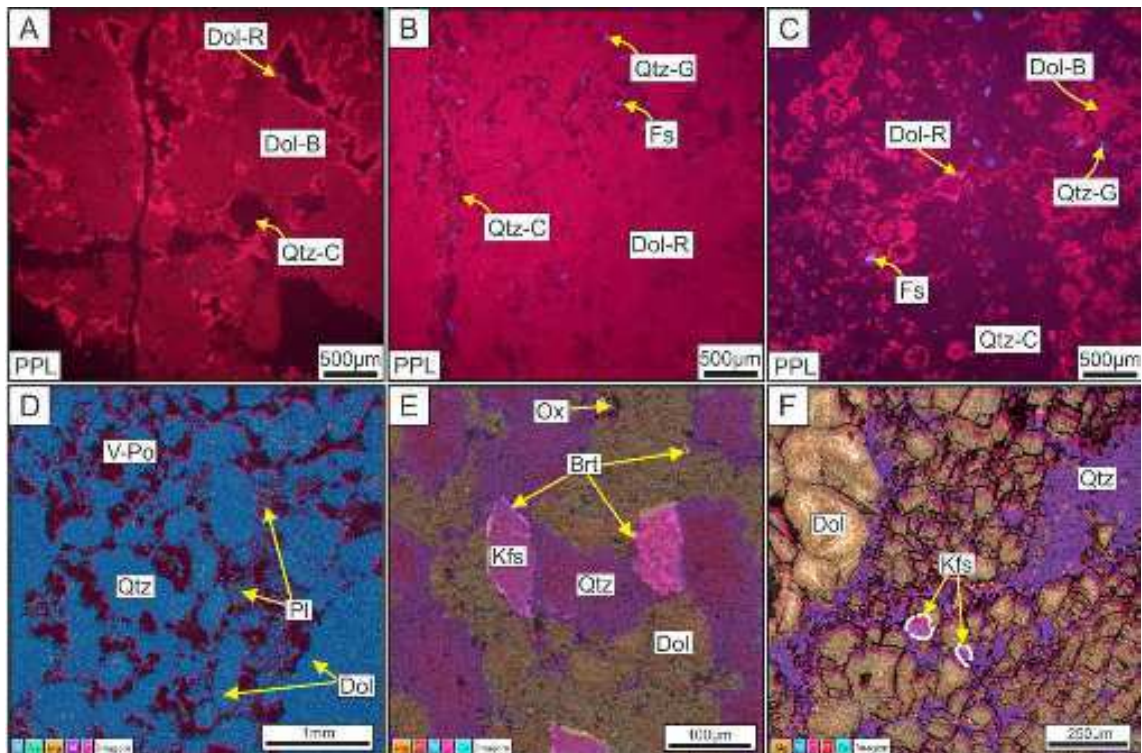


Figure 6 - Photomicrographs using cathodoluminescence analysis in samples (A to C): CR1.3, CR12, and CR104 of Cristal Cave to parallel nicols in non-polish thin sections. Also, three EDS results of thin sections of Cristal Cave in samples (D to F): CR77, CR96, and CR79. In (A) dolomite (Dol-R) is crystallized in the edges of silica microcrystalline pore-filling (Qtz-C); in (B) terrigenous grains in carbonate matrix composed of equigranular quartz grains (Qtz-G) and feldspar grains (Fs); and in (C) dolomite grains (Dol-B) are filling oolites with calcite crystallization in the edges. In (D) oolitic grains filled by quartz (Qtz), and plagioclase grains (Pl), and evident vugular porosity (V-Po) dissolving cementation. In (E) k-feldspar grains are barium rich (Kfs) changing to barite in the grain edges, in contact with quartz (Qtz), dolomite (Dol) and iron oxide grains (Ox). In (F) block dolomite grains in a quartz cementation with some k-feldspar grains contact.

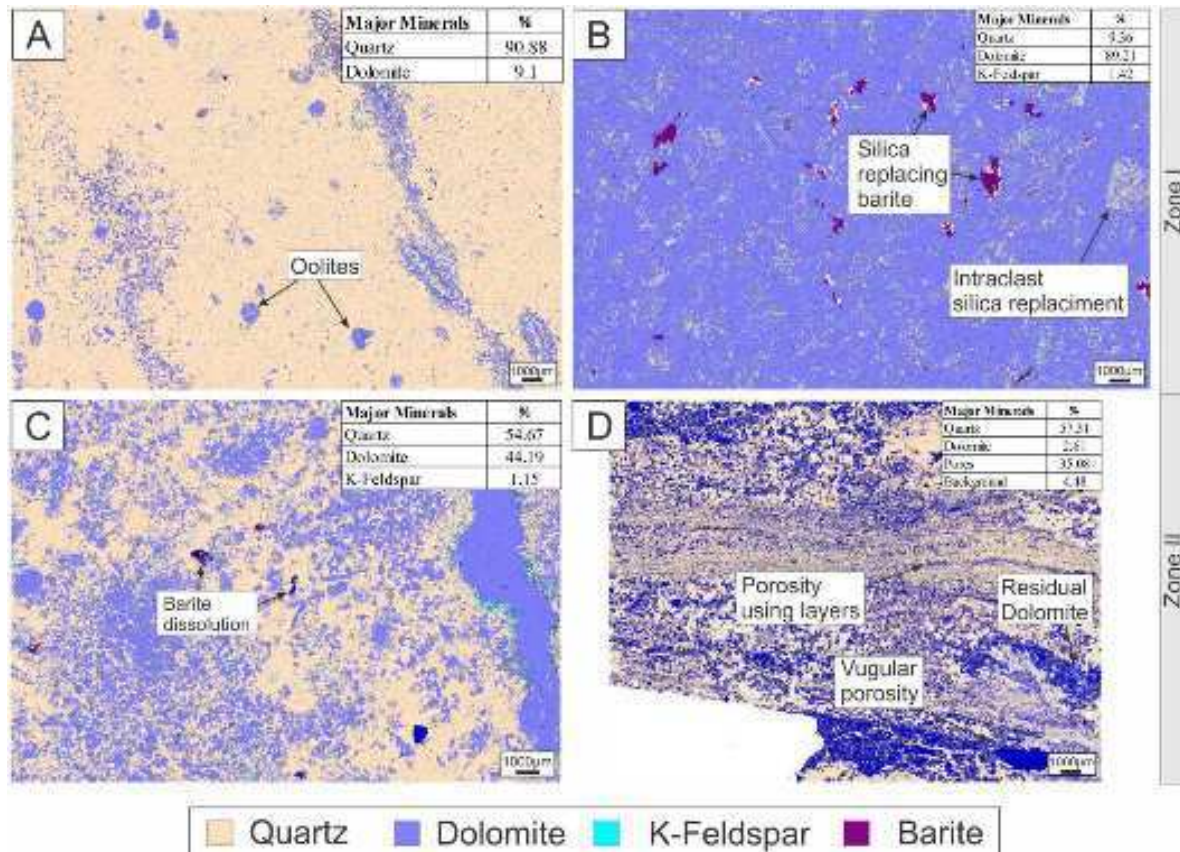


Figure 7 - QEMSCAN of thin sections in Cristal cave with minerals and porosity percentage for each sample. In (A) oolites are totally replaced by dolomite in a quartz matrix (replacing cementation). In (B) dolomite replaces cementation and grains, but quartz substitutes intraclasts and barite grains. In (C) is another stage of dissolution, in barite grains, related to high oolite dolomite substitution. In (D) porosity dissolve grains and following bedding, with residual dolomite.

4.3 Porosity and Density

The porosity in Cristal cave happens in mesoscale as cave apertures observed in figure 2 and in figure 3 as large cave pores (~20 meters) that obey main dissolute layers and vertical fractures (figure 2B), and as small to large centimeter vugular pores with occurrence inside (figure 3B) and outside the cave (figure 3C and D). The large cave pores have more thickness in the beginning of cave profile with until five meters and as

well the profile continuous the thickness became smaller to few meters to centimeters in the ceiling of cave, the fracture that leads the cave pores extends to outside the cave, allowing meteoric water infiltration extending the weathering processes (figure 2B).

In the cave, we can observe fabric selective porosity types of features by moldic porosity (figure 4 H and G, and figure 5 A). generated by coated grains and previous dolomite dissolution. Also, we can observe not fabric selective, represented by fractures (figure 2B, figure 3 B and D), vugular (figure 3, figure 4 H and, figure 8A) and cave porosity (figure 2B). The porosity occurrences evidence the process of dissolution, and in the sample's permeability occurrence (CR25, CR80, CR77, CR85). In zone 1, porosity have more spaced events, with vugular and fracture porosity, corresponding the interval of 28 to 39 meters (figure 8A) and with less or non-permeability (figure 4H, and figure 8A).

Figure 8 - Graphics showing porosity versus depth variation (A) and grain porosity versus depth variation (B) in Cristal Cave profile. Thin sections show different types of pores (A) and minerals (B) are related to the position in the cave profile.

In figure 8 the first graphic (A), below the ceiling, vugular pores are not connected with 25-30% of porosity, in the ceiling, pores follow the carbonate layers (channel and vugular) with lower than 5% porosity. In the top of the cave, porosity is lower than 10%, and punctually vugular pores are present. In the second graphic (figure 8B), beneath the ceiling the mineralogy is diverse, represented by heterogeneous density information and the values, representing by high occurrence of recrystallized dolomite replacing matrix, microcrystalline quartz and iron oxide associated to stylolite development. Over the cave, the grain density is more homogeneous but also shows elements that influence high density as barite and euhedral pyrite.

The grain density considers only the volume of the grain group and despite the empty spaces, the results alter 2.4g/cm^3 to 2.7g/cm^3 , which is expected to impure carbonate rocks that have other minerals that affect these results (figure 8B). The mineral assemblage observed is represented by minerals with a significant density as barite (4.5g/cm^3); pyrite (5.01g/cm^3); iron oxide (5.1g/cm^3), minerals that compound the carbonate host rock as calcite (2.71g/cm^3), dolomite (2.84g/cm^3) and finally silica occurrence that has a medium density (2.65g/cm^3). This variance is more homogeneous in the top of Cristal Cave than inside that as well observed with porosity info.

The total density depends on samples mineral composition and porosity. The minerals that compound the Cristal Cave carbonates define the relation between density and total porosity of the rocks. Knowing this, most of the samples got a density bigger than 2.0g/cm^3 and this property shows an inverse correlation with porosity data (figure 8B).

5. Discussions

5.1 Fault relation with silicification and dissolution process and the involved reactions

The morphology of the Cristal cave system in entrance 1 is dominated by indentations and resistance levels (figure 2B), vertical fractures, and a major dissolution feature in the center of the wall where the cave is developed. These particulars are present in all the cave, with NNE-SSW direction that command the distribution of corridors (figure 2A).

The three main dissolute layers, located in the bottom of the cave walls, are standardized through the cave corridors, following these respective beddings, but also the cave apertures are connected to vertical fractures (figure 2B). This indicates the occurrence of an open system of ancient fluid flow horizontally and vertically, which dissolve the layers in determinate lithologies and tectonic structures (De Waele, 2008).

The difference between layers can be described starting from silicification behavior. We observe that silicification layers in zone 1 and zone 2, however the bedding in zone 1 are more preserved than zone 2. In zone 2 karstified portions are concentrated in layers that silicification happens and were erode (figure 5H and I), interspersed with sequences where silicification is associated with dolomite recrystallization (Figure 5A, C, D and E) to base and top usually well marked and stratigraphic sequence easily seen in most of the cave's wall.

This context is deeply involved by structural history of cave formation, since fold formation and the hinges as fracture corridor for karsts development, as related to a

regional context of pre contraction and contraction structural network in three different stages described by La Bruna et al. (2020).

A conceptual model (figure 10) describing various silica cements and dissolution features, considering the processes that are responsible as diagenetic events and paragenetic sequence are important to reservoir modeling characterization (Sartorato et al., 2020). The Cristal cave have influence of hydrothermal fluids that dissolving carbonate layers and deposit silica, in a formation of hypogene karst, based on evolution and hydrothermal fluid migration model (Jiu et al., 2020; Poros et al., 2017; Cazarin et al., 2021; Souza et al., 2021)

5.2 Mineralogical composition and the reactions in a hypogene karst silicified

Hypogene caves are generated by upwelling water beneath the surface with different water chemistry with high concentrations of sulfides, sulfates, dissolved carbon dioxide, metals, and trace elements (Palmer, 2000). Besides that, oxygen consumption in shallow deeps turns upwelling waters good carries of metallic species, generating hydrothermal deposits in karsts as well the MVT deposits (Audra and Palmer, 2015, Deininger, 1964).

Confined conditions offer limited dissolution potential to karst formation in depths, aided by transversal hydraulic communication, chemical differences in water, gas composition, temperature, and porosity limits are responsible for guiding disequilibrium and reaction dissolution in caves (Klimchouk, 2007, Klimchouk, 2013). Dissolution by acid carbonic acts as a hypogene formation in hydrocarbon deposits, from CO₂ generated by thermal degradation and oxidation of organic material by oxidation minerals in-depth (Kaveev, 1963 in Klimchouk, 2007).

The general mineralogy in Cristal Cave samples is basic dolomite and silica minerals, composing the altered host rock framework in carbonate layers and the addition of quartz, plagioclase, illite, and potassium feldspar to siliciclastic layers (figure 7). The accessories minerals as pyrite, limonite, and barite occur associated with microcrystalline silica, chalcedony, and undulant quartz, incorporated by hydrothermal fluid in the host rock, also oxidation process related to rock exposition.

The zone more affected by fractures (zone 2) is identified to have seal and dissolution layers, based on low and high karstification processes, from geomorphological, mineral, and texture aspects. The dissolution layers are associated petrographically with granular microcrystalline quartz cementation, chalcedony, and iron oxides residual in contact with porosity (figure 5B, E, H, and I). The low karstification is associated with layers with quartz microcrystalline cementation and dolomite growing generations (figure 5A, C, D, F and G).

The crystallization of minerals as microcrystalline silica and chalcedony indicated the presence of warm fluid, silica-rich, filling the gaps in host rock, and the difference of temperature of the fluid and the Caboclo formation rocks formed amorphous minerals in pore edges and microcrystalline quartz in the central portion of secondary pores already generated by mesodiagenetic process (Figure 4 E and figure 5A, D and F). There is evidence that the same fluid has CO₂ and magnesium in your composition, due to block dolomite crystallization between these grains.

The silicification process originating from ascending fluid is concomitant to hydrothermal breccia formation event, by the fact that grains are already recrystallized to dolomite and only follow even the breccia cavities filled by microcrystalline quartz cement (Figure 5E). The equicrystalline cementation fact, possibly the nucleation locals

are evenly distributed, and the silica saturation level inflow is elevated to high temperatures. (Matton et al., 2014; Sibley & Gregg, 1987).

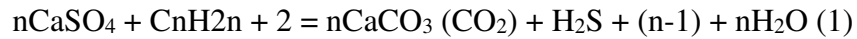
When the silicification process has a significant volume, it can generate silica rocks (chert and opal) that stand out in carbonate formation because of their greater resistance to weathering (Bustillo, 2010), as observed in the three high relief layers that have a better resistance (figure 2B and figure 5C and G). The process of silicification is very intense in all portions of the cave, however, the original carbonate protolith is well recognizable partially preserving former allochems (oolites, oncolites) mostly in your shape but replaced by minerals such as dolomite and silica (microcrystalline quartz, chalcedony) as well seen in figures 4 (A and C), 5 (A and B), 6 (C) and 7 (A).

The evolution of events to generate the Cristal cave can be described on three main stages. The first stage is the karstification of the host rock, this process can be described as burial karstification, in middle-deep burial stages. The second stage is the percolation of silica fluid occupying the host rock, filling most of the open space in the previous stage. The third one is the hydrothermal dissolution of silica and formation of the cave as the configuration that we can see as contemporaneous karst.

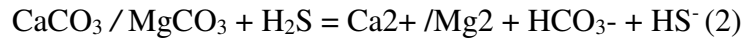
In the first moment of karst formation, there is a strong relation to hydrothermal fluids action and fluids rich in organic acids (Jiu et al., 2020, Sayago et al., 2012). Deep karstification is completely related to reaction of thermochemical sulfate reduction (He et al., 2017; Hao et al., 2015), activated by energy promoted by hydrothermal fluids (Zhu et al., 2019), that behaves as a non-selective dissolution in cementation, dissolving the carbonate and creating porosity.

The reactions involving these events can have described as follows (Hao et al., 2015, Jiu et al, 2020):

Thermochemical sulfate reduction:



Dissolution of carbonate minerals from H₂S:



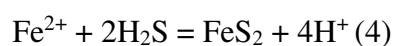
The two initial reactions are responsible for dissolving sedimentary features of carbonate units in host rock, as initial calcite cementation and carbonate coated grains. The create porosity in this stage is quickly replaced by silicification (second stage), filling the host rock in divergent phases of silica. In the last stage, the heated acid fluid rich in carbonic acid and calcium and magnesium ions, provided the dissolution of silica and formation of karst, enjoying all the facilities that structural features and petrographic units to cave formation. The reaction involving these events can be described as follows (Lovering, 1962):

Dissolution of silica using carbonic acid:



Carbonates in acid conditions are dissolved when metal sulfides precipitate and release H⁺ from TSR producing H₂S. This reaction is well observed in figure 4 (G), 5 (I) and 8 (A and B) where pyrite crystallization is a contribution to reducing carbonate cementation while secondary porosity is development (Biehl et al., 2016; Machel, 2001). In this context as a residuary mineral after silica dissolution is seen in the next reaction:

Precipitation of pyrite as a residual product:



5.3 Karstification process by porosity and permeability evolution

Hypogene caves have the potential for hydrocarbon capture generated by stratigraphic and hydrodynamic barriers overlying or insoluble low-permeability layers (Klimchouk, 2007) as well seen in Cristal Cave unit disposition, where seal layers among the profile have different compositions that porosity dissolute layers. The origin of this type of cave, permeability is mostly provided by porosity and fissure formation, also the relationship with karst features formed by a superficial process is weak (Audra and Palmer, 2015). This process happens over the ceiling of the Cristal Cave, helped by silicification, avoiding superficial water action in carbonate units. Also, the permeability take place in the connection of fractures along cave walls and corridors (figure 2)

The dissolution process that creates porosity is seen from mesoscopic scale (figure 4, 5 and 8) to microscope scale, for example, geomorphologically the network cave pattern can help identify the origin of the hypogene cave by rock fractures with gradual water permeation, or insoluble strata by hypogenic water or ponded floodwater (Palmer, 2007).

The petrophysics analysis generates porosity and density data, located in the cave and above the cave (figure 8) to observe the relations of pore positions, the types and the density values assigned. The intervals between the layers with more porosity and less porosity repeat in mesoscale and microscale, figure 8 A mark the thin sections that show porosity as well the corresponding intermediary to high values of total porosity in analyzed tablets. These marked values coincide with intermediary to low values of total density, representing that space removes the volume of the rocks across the length of the profile.

The porosity in zone 1 observed in other thin sections and exemplified in figure 4 H is classified as solution enlarged secondary eodiagenetic, with large mesopores, occupying approximately 5% of the rock. This type of porosity is associated with stylolite dissolution (figure 4H) and a generation of recrystallized dolomite that follows the pore path, likewise, called vugular porosity. As well seen in figure 6A the pores in this zone exhibit a small dispersion around the mean, indicating a group with very homogeneous porosity.

The porosity in zone 2 also observed in other thin sections and exemplified in figure 8 A is classified as solution enlarged secondary mesodiagenetic to telodiagenetic, with large mesopore, occupying 15% of the rock, also named as vugular porosity. Also, in thin sections close to the ceiling (CR20) is cemented-filled secondary telodiagenetic, with a small mesopore occupying less than 1% on the rock, also called fracture porosity. At least figure 5 (H and G) has porosity type solution enlarged secondary mesodiagenetic to telodiagenetic, with small mesopores, occupying approximately 10-15% of the rock, also classified as moldic porosity.

In this zone, open fractures and some moldic pores are connected, so the permeability happen as a final product of the dissolution process, as well seen in figure 8 A the pores show a high dispersion around the profile, slowing the difference between data when the data is close to zone 1, this determined the sample heterogeneously affected by karstification.

The porosity data have variation in all profiles, especially in zone 2 with the highest variation peaks, compared with total silica values described by Souza et al. (2021), in some places porosity and silica values are high. However, in some areas high porosity values are high, but the quantity of silica is low, which means silicification and porosity generation are not necessarily associated.

5.4 Diagenetic evolution in Cristal Cave

The diagenetic evolution of Cristal Cave has the same conditions of an analog for carbonate reservoirs with hypogene karstification associated to hydrothermal fluids (Souza et al., 2020, Cazarin et al., 2021, Cazarin et al., 2019). The sequence evolution affecting Caboclo Formation in Cristal cave is based on the paragenetic relationships of process and products analyzing all the constituents, pores formation, mineral reactions through optical, electronic, cathodoluminescence images and chemical reactions. This evidence allows the identification of diagenetic stages, process and products generated and the pore evolution (figure 9 and 10).

Summarizing the process in zone I, the diagenetic process observed was mechanical compression, dolomitization, recrystallization, and silicification. The hydrothermal processes are microcrystalline quartz crystallization, chalcedony growing, silica veins, and fracturing.

The diagenetic processes in zone 2, the diagenetic process observed were: mechanical compression, dolomitization, recrystallization, and silicification. The hydrothermal processes are microcrystalline quartz crystallization, chalcedony growing, dolomite mega crystals growing, blocky calcite growing, iron oxide presence, silica veins, and fracturing. Also, we can observe collapse structures and fracture-filled iron oxide, quartz, and crack-seal structures.

The silicification through the samples in zone 1 (figure 4 A and C) and 2 (figure 5 B and I) can be classified as static, in which there are few orientations on the mineral network and low deformation along the rock damage zone (Menezes et al., 2019). The interpretation of process observed results on an event sequence associated with diagenetic

and tectonic processes/products (figure 9), describing from mineral paragenesis, stages of diagenesis, and tectonic events already described by La Bruna et al. (2021). The morphology of stylolites that can be observed in all Cristal cave isn't the most effective to compaction estimates but add to the idea they can create fluid-flow barriers if collecting sufficient sealing material in their growth if the peaks don't break their stylolite limits (Koehn et al., 2017).

The silica textures vary from fine-grained (microcrystalline) silica pore-replacing and cementation partially replacing in dolomite euhedral crystals (figure 4 and 5) to chalcedony (pore and cementation replacing), to coarse quartz grains pore-replacing. The microcrystalline silica act in the early hydrothermal silicification stage. Spathic dolomite acts resisting silicification corrosion, slowing the effect of replacing (fabric preserving) also observed in reservoirs as per salt Campos's basin (Tritlla et al., 2019).

The events in Cristal cave begin in an early silica event, a favor by fracture set that has bioclasts corrosion and allow micro quartz crystallization (figure 10), Associating the vertical structures in figure 2 and considering them as a fracture set, the formation can be interpreted as a conduit that interferes in layers' dissolution if the main fracture expands. Knowing this, figure 10 either can be divided into two zones: Non-Fracture Interference Zone (Zone I) and Fracture Interference Zone (Zone II) which represent the major differences in porosity and density behavior.

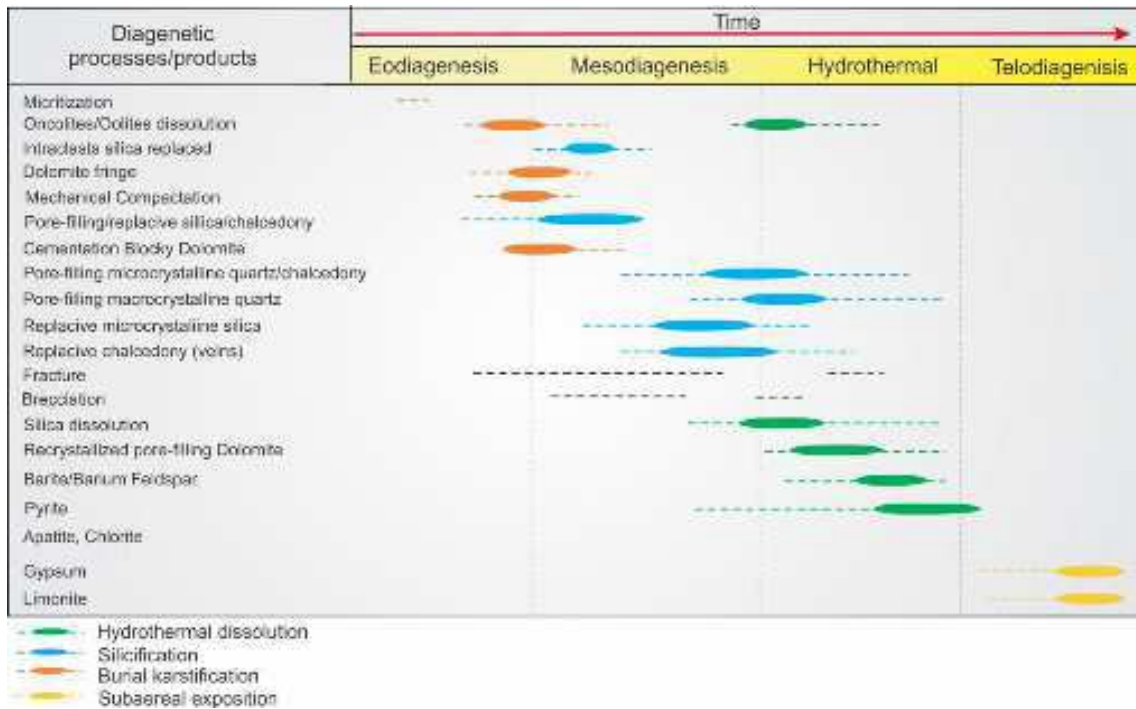


Figure 9 - Diagenetic evolution of Cristal Cave. The colors in subtitles represents phase evolutions through cave formation.

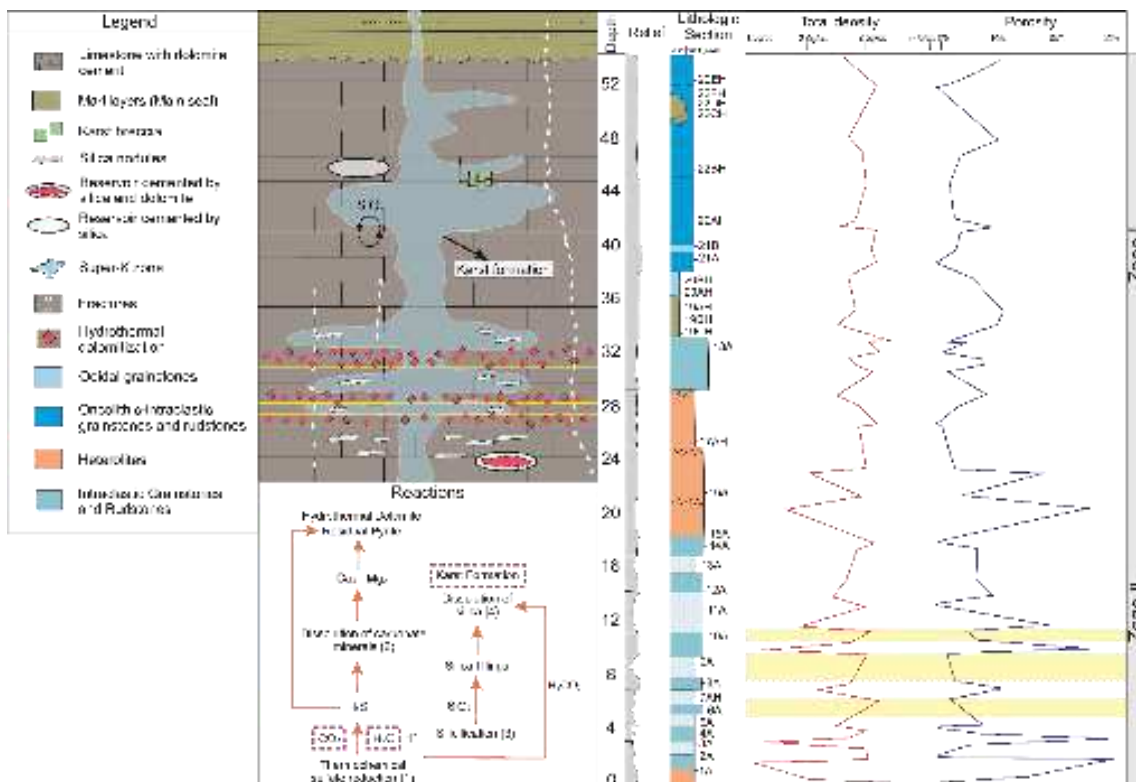


Figure 10 - Schematic model for hydrothermal migration along the main fracture of entrance 1, describing evolution of study area.

6. Conclusions

The silicified carbonates of Cristal cave underwent various diagenetic, tectonic, and hydrothermal transformations, contributing to creating, modifying, and preserving their reservoir characteristics. From the research and analyses carried out about the hydrothermal silicification process in Cristal Cave, the conclusions are made in a few topics.

- I. The silicification and karstification process are divided into two acting zones: Zone 1 (region less affected by karstification processes) and Zone 2 (region highly affected by karstification processes), separated by a marl layer that acts as a seal between them. Although the two zones are silicified, they have different silicification features and only the Zone 2 are widely karstification.
- II. Karstification structures formation is related to cave walls fractures, generated dissolution by hydrothermal fluids in silica-rich layers.
- III. The Crystal Cave formation is related to the sum of the effects of regional fracturing, hydrothermal silicification and karstification and not just one of these factors alone.

Acknowledgments

I would like to thank to the professors and researchers that analyze and took their time to evaluate this text and help me to development this work. Petrobras/Federal University of Rio Grande sponsored this master's dissertation do Norte project (3D Digital model of the Cristal cave, Morro do Chapéu, Bahia, CristalDOM). I also thank to the Federal University of Campina Grande to development my master's degree, the University of Brasilia for QEMSCAN analysis and thin sections, the Federal University of Pernambuco for the Cathodoluminescence analysis.

References

- Adams, A.E., Mackenzie, W.S., Guilford, C., 1984. Atlas of sedimentary rocks under the microscope., Atlas of sedimentary rocks under the microscope. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(85\)90155-5](https://doi.org/10.1016/0191-8141(85)90155-5).
- Akbar, M., Vissapragada, B., Alghamdi, A.H., Allen, D., Herron, M., Carnegie, A., Dutta, D., Olesen, J.R., Chourasiya, R.D., Logan, D., Stief, D., Netherwood, R., Russell, S.D., Saxena, K., 2000. A snapshot of carbonate reservoir evaluation. *Oilf. Rev.* 12, 20–41.
- Alkmim, F.F., Martins-Neto, M.A., 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco craton, eastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 33, 127–139. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.08.011>.
- Alkmim, 2004. O que faz de um cráton um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá-lo. *UFOP*, 1, 673.
- Alkimim, F.F.; Brito Neves, B.B.; Alves, J.A.C., 1993. Arcabouço Tectônico do Craton do São Francisco - uma revisão, in Dominguez, J.M.L.; Misi, A. (Eds.), *O Craton do São Francisco*. Salvador: SBG, pp.45-62.
- Almeida, F.F.M. De, Brito Neves, B.B. De, Dal Ré Carneiro, C., 2000. The origin and evolution of the South American platform. *Earth Sci. Rev.* 50, 77–111. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(99\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(99)00072-0).
- Almeida, F.F.M., 1977. O Cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geociências* 7, 349–367.
- Almeida, S. H. M., & Macambira, M. J. B., 2007. Catodoluminescência como instrumento de refinamento petrográfico de calcários da formação Itaituba (PA), Bacia do Amazonas. In 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Campinas–SP. V. 1, pp. 0129-1.
- Andrade, P.R.L., Soares, J.A., 2019. Mapping of a paleochannel through a geoelectric survey. *Anu. do Inst. Geociências* 42, 184–196. https://doi.org/10.11137/2019_2_184_196.
- Akbar, M., Vissapragada, B., Alghamdi, A. H., Allen, D., Herron, M., Carnegie, A., Dutta D., Olessen J.R., Chourasiya R. D., Logan D., Stief D., Netherwood R., Russel S. D. Saxena, K., 2000. A Snapshot of Carbonate Reservoir Evaluation. *Oilf. Rev.* 12, 20–21.
- Araújo, R.E.B., La Bruna, V., Rustichelli, A., Bezerra, F.H.R., Xavier, M.M., Audra, P., Barbosa, J.A., Antonino, A.C.D., 2021. Structural and sedimentary discontinuities control the generation of karst dissolution cavities in a carbonate

- sequence, Potiguar Basin, Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 123. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104753>.
- Audra, P., Palmer, A.N., 2015. Research frontiers in speleogenesis. Dominant processes, hydrogeological conditions and resulting cave patterns. *Acta Carsologica* 44, 315–348. <https://doi.org/10.3986/ac.v44i3.1960>.
- Audra, P., Palmer, A.N., 2013. The Vertical Dimension of Karst: Controls of Vertical Cave Pattern, in: *Treatise on Geomorphology*. pp. 186–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374739-6.00098-1>.
- Auler, A.S., Farrant, a. R., 1996. A brief introduction to karst and caves in Brazil. *Proc. te Univ. Bristol Spalaeological Soc.*, 187-200.
- Babinski, M., Van Schmus, W. R., Chemale Jr, F., Brito Neves, B. D., & Rocha, A. J.D., 1993. Idade isocrônica Pb/Pb em rochas carbonáticas da Formação Caboclo em Morro do Chapéu, BA. *Simpósio sobre o Cráton do São Francisco*, 2, 160-163.
- Barbosa, J.S.F., 1996. Evolução geotectônica das rochas metamórficas do embasamento do cráton do São Francisco na Bahia. *Bol. IG-USP. Publicação Espec.* 0, 15. <https://doi.org/10.11606/issn.2317-8078.v0i18p15-18>.
- Barbosa, J.S.F., Sabaté, P., 2004. Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: Geodynamic features. *Precambrian Res.* 133, 1–27.
- Berryman, J.G., Wang, H.F., 2000. Elastic wave propagation and attenuation in a double-porosity dual-permeability medium. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 37, 63–78. [https://doi.org/10.1016/S1365-1609\(99\)00092-1](https://doi.org/10.1016/S1365-1609(99)00092-1)
- Bertotti, G., Audra, P., Auler, A., Bezerra, F.H., de Hoop, S., Pontes, C., Prabhakaran, R., Lima, R., 2020. The Morro Vermelho hypogenic karst system (Brazil): Stratigraphy, fractures, and flow in a carbonate strike-slip fault zone with implications for carbonate reservoirs. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 104, 2029–2050. <https://doi.org/10.1306/05212019150>.
- Berbert-Born, M. L. C., 1995. Espeleologia do Município de Morro do Chapéu, in Rocha, A.J.D.; Costa, I.V.G. (org.). *Projeto Mapas Municipais - Município de Morro do Chapéu*. CPRM. Salvador. Salvador: CPRM-Sureg AS.
- Biehl, B.C., Reuning, L., Schoenherr, J., Lüders, V., Kukla, P.A., 2016. Impacts of hydrothermal dolomitization and thermochemical sulfate reduction on secondary porosity creation in deeply buried carbonates: A case study from the Lower Saxony Basin, northwest Germany. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 100, 597–621. <https://doi.org/10.1306/01141615055>

- Boggs, S., Krinsley, D., 2006. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks, Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks.
<https://doi.org/10.1017/cbo9780511535475>.
- Bonfim L.F.C.; Rocha A.J.D.; Pedreira A.J.; Morais J.C., P; Guimarães, J.T.; Tesch, N.A., 1985. Projeto Bacia de Irecê. Salvador, CPRM, 3, Contrato SME/CPM/CPRM (Relatório Etapa I).
- Branner, J.C., 1910a. Tombador Escarpment in the State of Bahia, Brazil. *Am. J. Sci.* s4-30, 335–343. <https://doi.org/10.2475/ajs.s4-30.179.335>
- Branner, J.C., 1910b. Geology and topography of Serra de Jacobina, State of Bahia, Brazil. *Am. J. Sci.* s4-30, 385–392. <https://doi.org/10.2475/ajs.s4-30.180.385>
- Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., Pimentel, M.M., 2014. The Brasiliano collage in South America: A review. *Brazilian J. Geol.* 44, 493–518.
<https://doi.org/10.5327/Z2317-4889201400030010>.
- Brito Neves. B.B., Koji, K., Umberto Giuseppe, C., Jaques, D., 1979. A evolução geocronológica da cordilheira do espinhaço; dados novos e integração. *Rev. Bras. Geociências.* 9, 71–85. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.19797185>.
- Bruhn, C.H.L., Pinto, A.C.C., Johann, P.R.S., Branco, C.C.M., Salomão, M.C., Freire, E.B., 2017. Campos and Santos basins: 40 Years of reservoir characterization and management of shallow- to ultra-deep water, post- and pre-salt reservoirs - Historical overview and future challenges, in: *OTC Brasil 2017*. pp. 327–350. <https://doi.org/10.4043/28159-ms>.
- Bustillo, M.Á., 2010. Silicification of continental carbonates. *Carbonates Cont. Settings Process, facies Appl.* 62, 153–174.
- Carminatti, M., Dias, J., Wolff, B., 2009. From Turbidites to Carbonates: Breaking Paradigms in Deep Waters 4–7. <https://doi.org/10.4043/otc-20124-ms>.
- Cavalcanti, B.M., Soares, J.A., Freire, L.A., Sousa, W.B., Tabosa, L.D.G., 2013. Análise Petrofísica de Carbonatos da Formação Jandaíra, Bacia Potiguar. pp. 1148–1153. <https://doi.org/10.1190/sbgf2013-236>.
- Cazarin, C.L., van der Velde, R., Santos, R. V., Reijmer, J.J.G., Bezerra, F.H.R., Bertotti, G., La Bruna, V., Silva, D.C.C., de Castro, D.L., Srivastava, N.K., Barbosa, P.F., 2021. Hydrothermal activity along a strike-slip fault zone and host units in the São Francisco Craton, Brazil – Implications for fluid flow in sedimentary basins. *Precambrian Res.* 365.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106365>.

- Cazarin, C.L., Bezerra, F.H.R., Borghi, L., Santos, R. v., Favoreto, J., Brod, J.A., Auler, A.S., Srivastava, Cazarin, C.L., Bezerra, F.H.R., Borghi, L., Santos, R. V., Favoreto, J., Brod, J.A., Auler, A.S., Srivastava, N.K., 2019. The conduit-seal system of hypogene karst in Neoproterozoic carbonates in northeastern Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 101, 90–107. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.046>.
- Christopher G. St. C. Kendall¹, N., 2002. Carbonate Response to Changing Base Level: Case Histories and Comparisons from the Permian of West Texas and the Jurassic of Saudi Arabia. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 86. <https://doi.org/10.1306/3fef3f47-1741-11d7-8645000102c1865d>
- Chemale, F., Alkmim, F.F., Endo, I., 1993. Late Proterozoic tectonism in the interior of the Sao Francisco craton. *Gondwana Eight Assem. Evol. dispersal. Proc. 8th Gondwana Symp. Hobart, 1991* 29–41.
- Choquette P.W., Pray L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 54, 207–250. <https://doi.org/10.1306/5d25c98b-16c1-11d7-8645000102c1865d>.
- CPRM.PROSPEC.DNPM., 1974. Projetos Bahia, Bahia II, Sul da Bahia, Leste do Tocantins/ Oeste do Rio São Francisco; Relatório da reunião, Salvador, set./out. 1974. Salvador: s.n., Programa de Reuniões para Integração Regional. Inédito. 17p.
- Craig, D.H., 1988. Caves and Other Features of Permian Karst in San Andres Dolomite, Yates Field Reservoir, West Texas, in: *Paleokarst.* pp. 342–363. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3748-8_17.
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2017. The Paramirim Aulacogen. (Eds.) Heilbron, M.; Cordani, U. G.; Alkimim, F. F., 2017. São Francisco Cráton, Eastern Brazil: Tectonic Genealogy of a Miniature Continent. *Cham, Swi, Spring*, 6, 97–115. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0_6
- Cruz, S.C.P., Dias, V.M., Alkmim, F.F., 2007. A interação tectônica embasamento/cobertura em aulacógenos invertidos: um exemplo da Chapada Diamantina Ocidental. *Rev. Bras. Geociências* 37, 111–127. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.200737s4111127>
- Cruz, S.C.P., Alkmim, F.F., 2006. The tectonic interaction between the Paramirim aulacogen and the Araçuaí belt, São Francisco craton region, Eastern Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 78, 151–173. <https://doi.org/10.1590/s0001-37652006000100014>
- Danderfer Filho A., Lagoeiro L. E. & Alkmim F. F., 1993. O Sistema de dobramentos e empurrões da Chapada Diamantina (BA): Registro da inversão do Aulacógeno do Espinhaço no decorrer do Evento Brasileiro, in: *SBG, II*

Simpósio sobre o Craton São Francisco - Evolução Tectônica e Metalogenética, Anais, 197-199.

De Waele, J. The Karst Process. Bologna: Società Speleologica Italiana, 2008 (Teaching resources for Speleology and Karst).

Deininger, R. W., 1964. Limestone-dolomite transition in the Ordovician Platteville Formation in Wisconsin. *Journal of Sedimentary Research*, 34, 2, 281 - 288.

Dong, S., You, D., Guo, Z., Guo, C., Chen, D., 2018. Intense silicification of Ordovician carbonates in the Tarim Basin: Constraints from fluid inclusion Rb–Sr isotope dating and geochemistry of quartz. *Terra Nov.* 30, 406–413. <https://doi.org/10.1111/ter.12356>.

Dunham, R.J., 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures, in: *Classification of Carbonate Rocks--A Symposium*. pp. 108–121.

Embry, A.F., Klovan, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, N.W.T. *Bull. Can. Pet. Geol.* 19, 730 –781.

Ferronato, J.P.F., Scherer, C.M. dos S., Drago, G.B., Rodrigues, A.G., de Souza, E.G., Reis, A.D., Bállico, M.B., Kifumbi, C., Cazarin, C.L., 2021. Mixed carbonate-siliciclastic sedimentation in a mesoproterozoic storm-dominated ramp: Depositional processes and stromatolite development. *Precambrian Res.* 361, 106240. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106240>.

Flügel, E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks*, *Microfacies of Carbonate Rocks*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-08726-8>

Guadagnin, F., Chemale, F., Magalhães, A.J.C., Santana, A., Dussin, I., Takehara, L., 2015. Age constraints on crystal-tuff from the Espinhaço Supergroup - Insight into the Paleoproterozoic to Mesoproterozoic intracratonic basin cycles of the Congo-São Francisco Craton. *Gondwana Res.* 27, 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2013.10.009>.

Guimarães J.T., 1996. A Formação Bebedouro no Estado da Bahia: Faciologia, Estratigrafia e Ambiente de Sedimentação. Unpl, Master Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 155.

Jiu, B., Huang, W., Mu, N., He, M., 2020. Effect of hydrothermal fluids on the ultra-deep Ordovician carbonate rocks in Tarim Basin, China. *J. Pet. Sci. Eng.* 194. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107445>

Hao, F., Zhang, X., Wang, C., Li, P., Guo, T., Zou, H., Zhu, Y., Liu, J., Cai, Z., 2015. The fate of CO₂ derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and effect of TSR on carbonate porosity and permeability, Sichuan Basin, China. *Earth-Science Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.12.001>

- Hasui, Y., 2012. Craton São Francisco, in: Hasui, Y., Carneiro, C. D. R., de Almeida, F. F. M., & Bartorelli (Eds). *Geologia do Brasil*. São Paulo, Beca, 200-228.
- He, Z., Ding, Q., Wo, Y., Zhang, J., Fan, M., Yue, X., 2017. Experiment of carbonate dissolution: Implication for high quality carbonate reservoir formation in deep and ultradeep basins. *Geofluids* 2017.
<https://doi.org/10.1155/2017/8439259>
- Herlinger, R., Zambonato, E.E., De Ros, L.F., 2017. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. *J. Sediment. Res.* 87, 1285–1313.
<https://doi.org/10.2110/jsr.2017.70>.
- Hill, C., Forti, P., 1997. *Cave minerals of the world*, second edition. National Speleological Society, Inc., U.S.A., 463.
- James, N. P. and P. W. Choquette, 1983a, Diagenesis 5. Limestones: Introduction: *Geosci. Can.*, 10, 159–161.
- Jones, B., Renaut, R.W., 2007. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: New evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. *Sedimentology* 54, 921–948.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2007.00866.x>
- Kaveev, M.C., 1963. About influence of carbon dioxide, originated during destruction of oil deposits, on development of karst processes. In: *Doklady AN SSSR*, 152,3.
- Kendall, C. G., & Alnaji, N. S., 2002. Carbonate Response to Changing Base Level: Case Histories and Comparisons from the Permian of West Texas and the Jurassic of Saudi Arabia. In *Abstracts*, 91-92.
- Klimchouk, A. B., 2013. Hypogene speleogenesis. In: *Treatise on geomorphology*. pp. 220-240.
- Koehn, D., Rood, M.P., Beaudoin, N., Chung, P., Bons, P.D., Gomez-Rivas, E., 2016. A new stylolite classification scheme to estimate compaction and local permeability variations. *Sediment. Geol.* 346, 60–71.
<https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.10.007>.
- Kuchenbecker, M., Reis, H.L.S., Fragoso, D.G.C., 2011. Caracterização Estrutural E Considerações Sobre A Evolução Tectônica Da Formação Salitre Na Porção Central Da Bacia De Irecê, Norte Do Craton Do São Francisco (Ba). *Geonomos*. 19, 42-49. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v19i2.40>
- Lagoeiro L.E., 1990. Estudo da deformação nas sequências carbonáticas do Grupo Una, na região de Irecê, Bahia. Master Thesis, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 105.

- La Bruna, V., Bezerra, F.H.R., Souza, V.H.P., Maia, R.P., Auler, A.S., Araújo, R.E.B., Cazarin, C.L., Rodrigues, M.A.F., Vieira, L.C., Sousa, M.O.L., 2021. High-permeability zones in folded and faulted silicified carbonate rocks – Implications for karstified carbonate reservoirs. *Mar. Pet. Geol.* 128. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105046>.
- Lima, B.E.M., De Ros, L.F., 2019. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. *Sediment. Geol.* 383, 55–81. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>.
- Lovering, T. G.; Patten, L. E., 1962. The effect of CO₂ at low temperature and pressure on solutions supersaturated with silica in the presence of limestone and dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26, 7, 787-796.
- Macedo M.H.F., B.M.G., 1984. Contribuição à cronoestratigrafia das Formações Caboclo, Bebedouro e Salitre na Chapada Diamantina (BA) pelos métodos Rb-SR e K-Ar. *Rev. Bras. Geociências* 14, 153–163.
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143–175. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7)
- Martins-Neto, M.A., 2000. Tectonics and sedimentation in a paleo/mesoproterozoic rift-sag basin (Espinhaco basin, southeastern Brazil). *Precambrian Res.* 103, 147–173. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00080-2).
- Matton, G., Jébrak, M., Lee, J.K.W., 2005. Resolving the Richat enigma: Doming and hydrothermal karstification above an alkaline complex. *Geology* 33, 665–668. <https://doi.org/10.1130/G21542AR.1>.
- Menezes, C.P., Bezerra, F.H.R., Balsamo, F., Mozafari, M., Vieira, M.M., Srivastava, N.K., de Castro, D.L., 2019. Hydrothermal silicification along faults affecting carbonate-sandstone units and its impact on reservoir quality, Potiguar Basin, Brazil. *Mar. Pet. Geol.* 110, 198–217. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.07.018>.
- Misi A., 1993. A sedimentação carbonática do Proterozoico superior no Craton do São Francisco: Evolução diagenética e estratigrafia isotópica. In: II Simpósio sobre o Craton do São Francisco. Salvador, Anais, Soc. Bras. Geol./ SGM, 192-194.
- Moore, C.H., 1989. Carbonate diagenesis and porosity, Carbonate diagenesis and porosity. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(92\)90066-a](https://doi.org/10.1016/0920-4105(92)90066-a)

- Neilson, J.E., Oxtoby, N.H., 2008. The relationship between petroleum, exotic cements and reservoir quality in carbonates - A review. *Mar. Pet. Geol.* 25, 778–790. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.02.004>.
- Gabrovšek, F., 2008. Arthur N. Palmer: Cave Geology. *Acta Carsologica* 37, 454. <https://doi.org/10.3986/ac.v37i1.527>
- Palmer, A.N., 2000. Hydrogeologic control of cave patterns. In: Klimchouk, A., Ford, D., Palmer, A., Dreybrodt, W. (Eds.), *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society, Huntsville, pp. 77–90.
- Pedreira A.J., Arcanjo J.B., Pedrosa C.J., Oliveira J.E., Silva B.C.E., 1975. Projeto Bahia - Geologia da Chapada Diamantina. Relatório Final. DNPM/CPRM, 225.
- Pedreira, A.J.; Rocha, A.J.D.; Costa, I.V.G.; Moraes Filho, J.C., 1987. Projeto Bacia de Irecê II. Relatório final. Salvador: CPRM.
- Poros, Z., Jagniecki, E., Luczaj, J., Kenter, J., Gal, B., Correa, T.S., Ferreira, E., Kathleen, A., Elifritz, A., Heumann, M., Johnston, M., Matt, V., 2017. Origin of Silica in Pre-Salt Carbonates, Kwanza Basin, Angola. AAPG Annu. Conf. Exhib. 51413.
- Rocha, A.J.D., 1997. Brasil. Ministério de minas e energia. Secretaria de minas e metalurgia; Morro do Chapéu: folha SC. 24-YCV-Estado da Bahia. CPRM
- Rocha, A.J.D., & Pedreira, A.J., 2012. Geoparque Morro do Chapéu (BA): proposta. CPRM, 61-110.
- Rocha, A.J.D., Costa, I.V.G. da, 1995. Projeto Mapas Municipais - Município de Morro do Chapéu (BA): informações básicas para o planejamento e administração do meio físico. Salvador, Ministério de Minas e Energia Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Prefeitura de Morro do Chapéu-BA. CPRM Serviço Geológico do Bras. 3, 287.
- Rocha, A.D.J., Pereira, C.P., Srivastava, N.K., 1992. Carbonatos da Formação Caboclo (Proterozoico Médio) na região de Morro do Chapéu – Estado da Bahia. *Revista Brasileira de Geociências* 22, 389-398.
- Sayago, J., Di Lucia, M., Mutti, M., Cotti, A., Sitta, A., Broberg, K., Przybylo, A., Buonaguro, R., Zimina, O., 2012. Characterization of a deeply buried paleokarst terrain in the Loppa High using core data and multiattribute seismic fades classification. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 96, 1843–1866. <https://doi.org/10.1306/02271211137>
- Sampaio A.R., Santos R.A., Rocha A.J.D., Guimarães J.T., 2001. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Jacobina, Folha

SC.24-Y-C, estado da Bahia. Escala 1:250.000. Brasília, CPRM/DIEDIG/DEPAT.

- Sgarbi, G.N.C., 2007. Petrografia macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Belo Horizonte, UFMG.
- Schobbenhaus, C., Hoppe, A., Baumann, A., & Lork, A., 1994. Idade U/Pb do vulcanismo Rio dos Remédios, Chapada Diamantina, Bahia, in SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 38, 397-399.
- Sartorato, A.C.L., Tonietto, S.N., Pereira, E., 2020. Silicification and dissolution features in the Brazilian Pre-salt Barra Velha formation: impacts in the reservoir quality and insights for 3D geological modeling. Rio Oil Gas Expo Conf. 20, 68–69. <https://doi.org/10.48072/2525-7579.rog.2020.068>.
- Scholle, P.A., Ulmer-Scholle, D.S., 2003. A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks, A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks. <https://doi.org/10.1306/m77973>
- Sibley, D.F., Gregg, J.A.Y.M., 1987. Journal of sedimentary petrology-1987-Classification of dolomite rock textures-1987.pdf 57, 967–975.
- Silva A. J. C. L., 1994. O Supergrupo Espinhaço na Chapada Diamantina Centro-Oriental, Bahia: Sedimentologia, Estratigrafia e Tectônica. D, Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 126.
- Souza, V.H.P., Bezerra, F.H.R., Vieira, L.C., Cazarin, C.L., Brod, J.A., 2021. Hydrothermal silicification confined to stratigraphic layers: Implications for carbonate reservoirs. Mar. Pet. Geol. 124. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104818>.
- Souza, J.D.D., Melo, R.C.D., & Kozin, M., 2003. Mapa geológico do Estado da Bahia. Escala 1:1.000.000. CPRM/CBPM.
- Srivastava, N.K., Rocha, A.J.D., 2002. Fazenda Cristal, BA Estromatólitos neoproterozóicos. Sítios Geológicos E Paleontológicos Do Bras. 87–93.
- Šušteršič, F., 2007. Alexander Klimchouk: Hypogene Speleogenesis: Hydrogeological and Morphogenetic Perspective. Acta Carsologica 36. <https://doi.org/10.3986/ac.v36i3.533>
- Suguio, K., 2003. Geologia sedimentar. Editora Blucher.
- Terra, G.J.S., Spadini, A.R., França, A.B., Sombra, C.L., Zambonato, E.E., Da Silva Juschaks, L.C., Arienti, L.M., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., Da Silva, N.G.C., Moretti, P.A., D'Avila, R.S.F., De Souza, R.S., Tonietto, S.N., Dos Anjos, S.M.C., Campinho, V.S., Winter, W.R., 2010.

Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. Bol. Geociências da Petrobras 18, 9–29.

- Trompette, R., Uhlein, A., da Silva, M.E., Karmann, I., 1992. The Brasiliano São Francisco Cráton revisited (central Brazil). *J. South Am. Earth Sci.* 6, 49–57. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(92\)90016-R](https://doi.org/10.1016/0895-9811(92)90016-R).
- Tritlla, J. et al. Where have most of the carbonates gone? Silicified Aptian pre-salt microbial (?) carbonates in South Atlantic basins (Brazil and Angola)., 2019. In: *Proceedings of the Bathurst Meeting Mallorca 2019 16th International Meeting of Carbonate Sedimentologists*, Palma de Mallorca, Spain, 9-11.
- Ward, R.F., Kendall, C.G.S.C., Harris, P.M., 1986. Upper permian (guadalupian) facies and their association with hydrocarbons - permian basin, West Texas, and New Mexico. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 70, 239–262. <https://doi.org/10.1306/94886d7b-1704-11d7-8645000102c1865d>.
- Williams, L.A., Parks, G.A., Crerar, D.A., 1985. Silica diagenesis: I. Solubility controls. *J. Sediment. Petrol.* 55, 301–311. <https://doi.org/10.1306/212f86ac-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Woodcock, N.H., Mort, K., 2008. Classification of fault breccias and related fault rocks. *Geol. Mag.* 145, 435–440. <https://doi.org/10.1017/S0016756808004883>
- Wright, V.P., 1992. A revised classification of limestones. *Sediment. Geol.* 76. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(92\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90082-3)

6. CONCLUSÕES

O estudo dos processos diagenéticos e de silicificação das unidades da Caverna Cristal, inserida na Formação Caboclo possibilitou a identificação da evolução dos eventos diagenéticos. Os processos de silicificação hidrotermal obtiveram sucesso devido a influência das fraturas presentes ao longo das paredes da caverna. O desenvolvimento da compreensão da diagênese dessas unidades foi possível através de análises petrográficas, MEV com EDS, uso do QEMScan, catodoluminescência, ensaios de porosidade e permeabilidade. Deste modo foram obtidas as seguintes conclusões:

- I. Os processos de silicificação e a carstificação são divididos em duas atuais zonas: Zona 1 (região menos afetada pelos processos de carstificação) e Zona 2 (região altamente afetada pelos processos de carstificação), separadas por uma camada de margas atuando como um selo entre elas. Apesar das duas zonas estarem silicificadas, elas possuem diferentes características de silicificação e apenas a Zona 2 apresenta extrema carstificação.
- II. As estruturas de carstificação são relacionadas as propriedades das paredes da caverna, geradas através de dissolução das camadas por fluidos hidrotermais ricos em sílica.
- III. A formação da Caverna Cristal é associada ao somatório de efeitos de fraturamento regional, silicificação hidrotermal e carstificação, e não apenas um desses fatores sozinhos.

Apêndices

Apêndice 1 – Tabela de descrição de camadas da boca 1 da Caverna Cristal. Descrição por variação de espessura com variações de características

Layer	Thickness (m)	Description	Plug
1	1.054	Laminated with stylolites, don't react to hydrochloric acid, negative relief, with silica nodules	1A (Vertical) - layer top
2	0.931	Laminated layer with chalcedony nodules, subhorizontal stylolites, more layer more hardener (silicified), react to hydrochloric acid, negative relief, bedding: 285/05	2A (Vertical) - layer middle
3	0.73	Laminated layer with silica nodules and calcite veins, quite hardener, chalcedony nodules between laminations, siliceous nodules bigger than layer 2 and 1, positive relief, fracture: 165/85	3A (Vertical) - layer top
4	0.863	Laminated layer, silica nodules are in the less laminated layers, sub horizontal stylolites and whitish veins, concretions and veins don't react to hydrochloric acid. In the middle of layer has less lamination and highlights the relief with less siliceous edges (less hardener), negative relief with emphasis in one more siliceous layer	4A (Vertical) - layer middle
5	0.693	Ticker layer with massive nodules and darker, stylolite absence, rock partially porous, center of layer more stratified and weathering, contact with upper layer, massive and preserved, negative relief, conjugated pair de fractures: 210/86, 160/80	5A (Vertical) - layer base
6	0.652	Laminated layer and with stylolite, nodules siliceous in upper region more spread comparing with the bottom layers (siliceous layer), negative relief in base, bedding: 270/06	6A (Vertical) - layer base
7	0.893	Negative relief (very evident), just contact between layers preserved, laminated rock, well weathered e porous	7AH (Horizontal) - layer middle

8	0.878	layer with siliceous cementation (not nodules, cementation siliceous), shows stylolite, layer well hardened, relief positive	8A (Vertical) - layer top
9	1.397	Laminated layer, thin sediment, negative relief, very smooth silica nodules (primary porosity cementation - microcrystalline silica), very hardener layer, with branched stylolites, silica is in more stratified levels and more weathered	9A (Vertical) - layer top
10	1.425	Layer with thicker granulometry and high angle stratification, few levels with chalcedony nodules, thicker strata and very hardener rock, layer well weathered, relief positive, don't react to hydrochloric acid, high angle stratification: 110/28	10A (Vertical) - layer top
11	2.067	Layer with plan-parallel stratification, with thicker strata in base, layer with relief negative, silica nodules levels, low angle cross stratification, gypsum occurrence next layer top (veins), gypsum veins and fractures: 050/84, don't react to hydrochloric acid, many levels composed by iron oxide, silica levels well preserved in most consumed layers. gypsum in shape of needles and fibrous (5cm)	11A (Vertical) - layer middle
12	0.81	Layer with thicker stratification, plane-parallel, very small silica nodules (0.5cm) rock scattered, don't react to hydrochloric acid, rock well hardened	12A (Vertical) - layer base
13	1.171	Laminated layer, stylolite horizontal following the bedding, massive silica level in top of layer (in this region don't stylolite occurrence), relief negative, don't react to hydrochloric acid, fractures limited to layer, fractures: 345/82	13A (Vertical) - layer middle

14	1.259	Laminated layer with small subvertical fractures, plane-parallel lamination, layer has levels more massive that resist to erosion, positive relief, small silica nodules (0.5cm), cross stratification (200/20)	14A (Vertical) - layer middle
15	2.157	Centimetric silica nodules (0,5cm) following the lamination, low angle cross stratification, coraloids (siliceous), negative relief, without apparent stylolites, fractures sub verticals: 315Az/90	15A (Vertical) - layer base
16	3.007	Low angle cross lamination, relief positive, vugular porosity visible, high quantity of stylolite generating porosity between them, coraloids occurrence (siliceous), centimetric silica nodules	16A (Vertical) - layer base
17	3.461	Calcite occurrence (react with hydrochloric acid), vugular porosity following the bedding, coraloids occurrence (siliceous), low angle cross lamination, interleaving with high angle lamination, stylolite, sub vertical fracture: 350Az/90	17AH (Horizontal) - layer base
18	3.75	Laminite layer interleaving com heterolites contact limit with marl, wavy iron oxide layers, intraclasts with porosity (5cm), sub vertical fracture: 302/90	18A (Vertical) - layer middle
19	2.696	Convolute folded layer, very hardener, positive relief, clayey, homogeneous (massive), don't react to hydrochloric acid, with folded lamination of reddish clay (not always form laminate, sometimes are punctual), more seal layer of profile - marl, layer base has more hardener and regular layer and intraclasts of bioclasts occurrence, small and guided veins, presence of dissolved material	19AH (Horizontal) - layer middle 19BH (Horizontal) - layer base 19CH (Horizontal) - layer base

20	2.665	Clayey gray matrix layer interleaving with reddish lens with approximately 3cm (layer base), dark silica lens whit 3cm of thickness (layer top), positive relief	20A (Vertical) - layer middle 20B (Vertical) - layer top
21	1.85	Gray massive rock, relief positive, with regular red laminates and light and whitish chalcedony nodules (7cm), shows stylolite (iron oxide)	21A (Vertical) - layer middle 21B (Vertical) - layer top
22	4.524	Vertical contact with bottom layer (massive), laminate with iron oxide , horizontally and vertically fractured layers, karstic crests, not guided intraclasts (layer base), clay lenses interleaving with stylolites, laminate intraclasts, interleaving of marls layers with laminated fractured layers, stromatolites domains laminated by iron oxide layers, clayey layers interleaving with fractured layers, whitish nodules (~10cm) (layer middle and top)	22AH (Horizontal) - layer base 22BH (Horizontal) - layer base 22CH (Horizontal) - layer middle 22DH (Horizontal) - layer middle 22EH (Horizontal) - layer middle 22FH (Horizontal) - layer middle