

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

**ESTUDO MINERALÓGICO DE NÍVEIS COM  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE  
SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO**  
MAURICIO DIAS DA SILVA

ORIENTADORA - Prof.<sup>a</sup> Márcia Elisa Boscato Gomes

COORIENTADOR – Prof. André Sampaio Mexias

Porto Alegre, 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ESTUDO MINERALÓGICO DE NÍVEIS COM  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS,  
PRÉ-SAL BRASILEIRO**

**MAURICIO DIAS DA SILVA**

COORIENTADORA - Prof.<sup>a</sup> Márcia Elisa Boscato Gomes

ORIENTADOR – Prof. André Sampaio Mexias

BANCA EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup> Dra. Eliana Satiko Mano – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Prof. Dr. Everton Marques Bongioiolo – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.

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

Porto Alegre, 2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Mauricio Dias da  
ESTUDO MINERALÓGICO DE NÍVEIS COM ARGILOMINERAIS  
MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO /  
Maurício Dias da Silva. -- 2021.  
78 f.  
Orientadora: Márcia Elisa Boscato Gomes.

Coorientador: André Sampaio Mexias.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,  
2021.

1. Pré-sal. 2. Argilominerais. 3. Kerolita. 4.  
Estevensita. 5. Saponita. I. Gomes, Márcia Elisa  
Boscato, orient. II. Mexias, André Sampaio, coorient.  
III. Título.

Para Márcia e Mexias,  
meus exemplos de humanidade no  
mundo das rochas.

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são o único espaço no qual posso explicitar o quanto as mais de 70 páginas dessa dissertação não são capazes de expressar a trajetória deste jovem geólogo. Este foi, provavelmente, o período mais complexo da minha existência. Vivemos um momento de desvalorização da ciência promovida nacionalmente por um governo conservador e violento. Junto a isto, enfrentamos diariamente a pandemia mais severa e restritiva dos últimos 100 anos que transformou nossas vidas em uma distopia futurista que nos prendeu em alguns metros quadrados e unificou nossos espaços de trabalho, lazer e descanso. Para muitos essa distopia de não sair de casa era um privilégio, pois, uma crise humanitária assolou a população mais vulnerável que precisou se expor ao vírus. Esse foi o cenário do meu mestrado.

Os capítulos dessa temporada poderíamos ser sintetizados com uma romantização de um árduo trabalho que acabou bem. Em parte, quero dizer isso, mas não foi fácil. Só tivemos de dezembro de 2019 a março de 2020 para trabalhar com as amostras na universidade até a chegada do vírus. Depois disso, só possível acessar os laboratórios em poucas ocasiões que juntas somaram pouco mais de duas semanas. Muitos foram os desafios para que hoje o mestrado seja finalizado e se inicie o doutorado.

Preciso agradecer os membros da banca por aceitarem o convite e permitir que essa etapa seja concluída no prazo. Agradeço aos colegas do Projeto 8314, em especial, ao Lucas Gomes que esteve sempre *on-line*, ao Prof. De Ros por contribuir e alimentar a discussão sobre o pré-sal, à Prof.<sup>a</sup> Carla por sua parceria e por mais uma vez dar suporte para a minha formação, à Deborah pelas conversas terapêuticas e ao Luís pela ajuda em laboratório e pela experiência incrível de construir um trabalho geológico focado na educação. Da mesma forma agradeço as professoras Márcia e Silvana por permitirem que eu pudesse ministrar minhas primeiras aulas na universidade presencialmente e no modelo remoto. Agradeço ao Prof. Pozo pelo apoio nas interpretações e ao Paulo Netto por compartilhar o conhecimento e o estudo das argilas. Agradeço à Susan pelas contribuições e à Raquel pela ajuda, amizade e carinho imensuráveis.

Agradeço ao meu orientador André Mexias, por acreditar e buscar todos os meios possíveis para realizar este trabalho. Tu és um ser humano extraordinário e gentil. Tu me deste todo o suporte possível para essa pesquisa e foi a surpresa mais feliz deste mestrado.

Agradeço à minha orientadora Márcia, por ser novamente a ponte entre o mundo das ideias e o mundo das palavras. Agradeço por cada minutos das centenas de horas que compartilhamos angústias, medos, sonhos, sentimentos e muitas risadas. Imagino que este trabalho debes te deixar muito orgulhosa. Ele representa o amadurecimento do teu aluno de iniciação científica que queria desbravar o mundo da química mineral em melanitas e que agora ousou caminhar no mundo das argilas do pré-sal. Obrigado!

Agradeço a todos os meus amigos da vida por serem o combustível na minha busca por um mundo melhor. Agradeço em especial ao Renan por ser aquele que melhor me completa e por dividir a experiência na educação popular e ao Davi por ser o amigo que me inspira a buscar um mundo melhor. Por fim, obrigado Elisa por ser a melhor representação humana da geologia e de uma amizade que novamente vai ser separada por milhares de Km, mas que sempre será a mais extravaganza.

Agradeço ao meu amor Patrick por ser meu companheiro de sonhos, realizações, de lutas e por compor a minha família com o Guri e o Simba. Agradeço à toda a minha família em especial à minha mãe por ser minha base e meu grande amor, ao meu pai por ser a pessoa que me orienta e apoia, à minha irmã por sempre me acolher e ao meu sobrinho João por ser meu grande orgulho.

Por fim desejo que todas as pessoas tenham o privilégio de conviver com seres humanos tão especiais como estes. Não importa quanto tempo passe vou sempre recordar desse período e desse registro que simboliza o fim desse ciclo.

## RESUMO

O objeto de estudo deste trabalho são os argilominerais magnesianos presentes em rochas carbonáticas da fase pós-rifte do pré-sal na Bacia de Santos. Estas rochas foram desenvolvidas em um ambiente lacustre alcalino de idade aptiana. Este estudo apresenta os resultados de uma investigação sobre a formação de argilominerais associados a diferentes litotipos em um intervalo de 19m e a uma profundidade de mais de 5100m. As amostras foram caracterizadas a partir de análise petrográfica por microscopia óptica, difratometria de raios X (amostra total e fração argila), modelagem por newmod® e examinadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A abordagem a partir da identificação de litotipos e caracterização de microssítios permitiu avaliar a ocorrência dos diferentes argilominerais. A kerolita é o mineral mais abundante no intervalo amostrado e ocorre na forma de agregados lamelares nas condições de maior preservação da laminação original da rocha e em associação com esferulitos e *shrubs*. O interestratificado estevensita/kerolita ocorre na mesma associação e na forma de agregados mais finos não laminados associados com o processo de dolomitização e silicificação mais intensos. A saponita ocorre associada com minerais detríticos formando níveis argilosos que se intercalam com carbonatos microcristalinos. Fluidos com alta razão Mg/Si e pH menor que 9 favorecem a precipitação da kerolita. O aumento do pH durante a diagênese pode ser responsável pela formação de interestratificado estevensita/kerolita.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bacia de Santos; Pré-Sal; Argilominerais magnesianos; Kerolita; Interestratificado estevensita/kerolita; Saponita;

## ABSTRACT

The object of study of this work are the magnesian clay minerals present in carbonate rocks of the post-rift phase of the pre-salt in the Santos Basin. These rocks were developed in an Aptian-age alkaline lacustrine environment. This article summarizes the study about the formation of clay minerals associated with different lithotypes in a range of 19m and a depth of more than 5100m. They were characterized from petrographic analysis by optical microscopy, X-ray diffraction (total sample and clay fraction), modeling by newmod® and examined and analyzed by scanning electron microscopy. The approach based on the identification of lithotypes and characterization of microsites allowed us to understand the occurrence of different clay minerals. Kerolite is the most abundant mineral in the sampled range and occurs in the form of lamellar aggregates under conditions of greater preservation of the original rock lamination and in association with spherulites and shrubs. The Stv/Ker interstratified occurs in the same association and in the form of finer unlaminated aggregates associated with the more intense dolomitization and silicification process. Saponite occurs associated with detrital minerals forming clayey levels that are intercalated with microcrystalline carbonates. Fluids with a high Mg/Si ratio and pH less than 9 favor the precipitation of kerolite. The increase in pH during diagenesis may be responsible for the formation of stv/ker interstratified.

**KEYWORDS:** Santos Basin; Pre-salt; Mg-clays; Kerolite; Estevensite/kerolite mixed layer; Saponite;



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do efeito de uma ou duas camadas de água na estrutura tipo 2:1). .....	19
Figura 2: Caminhos geoquímicos de formação de argilominerais magnesianos.. .....	25
Figura 3: Mapa de localização da Bacia de Santos. ....	26
Figura 4: Sucessão de fácies segundo o modelo de ciclo ideal de precipitação de argilominerais e carbonatos no pré-sal.. .....	29
Figura 5: Profundidade das amostras selecionadas do testemunho.....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análises químicas de argilominerais magnesianos. Modificado de Benhammou et al., (2009).....	19
Tabela 2: Condições de salinidade, pH e razão Mg/Si e a estabilidade de argilominerais magnesianos. Modificado de Pozo e Calvo, (2018).....	25
Tabela 3: Análises químicas (w% óxidos) de peloides de argilas magnesianas em arenitos na Bacia de Campos. Extraído de Rehim et al., (1986).....	32

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1: Classificação de filossilicatos.....	16
Quadro 2: Argilominerais magnesianos e suas fórmulas químicas.....	18
Quadro 3: Esquema de identificação de esmectitas magnesianas.....	23
Quadro 4 Diferentes escalas de observação empregadas no estudo destes argilominerais relacionando as técnicas e os respectivos resultados esperados.....	34

## SUMÁRIO

PARTE I - TEXTO INTEGRADOR .....	13
1. Introdução .....	13
2. Estado da arte.....	14
Argilominerais.....	15
<i>Argilominerais magnesianos</i> .....	17
<i>Condições de ocorrência dos diferentes argilominerais magnesianos</i> .....	23
Contexto geológico regional – Bacia de Santos .....	25
<i>Argilominerais no pré-sal</i> .....	29
3. Materiais e métodos.....	31
4. Resumo dos resultados e discussões.....	35
5. Conclusões .....	38
6. Referências.....	39
PARTE II - ARTIGO .....	46
ABSTRACT.....	47
INTRODUCTION .....	48
GEOLOGICAL SETTING .....	49
MATERIALS AND METHODS .....	51
RESULTS .....	54
MINERALOGICAL CHARACTERIZATION .....	58
DISCUSSION.....	71
CONCLUSION .....	71
REFERENCES .....	73

## ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está organizada em duas partes conforme padronizado pelo Programa de Pós-Graduação em Geociências ao qual este trabalho é vinculado. A primeira parte refere-se ao texto integrador que consiste em um registro em português da pesquisa desenvolvida pelo aluno, e a segunda parte é composta pelo artigo científico (conforme os itens 1.1; 1.2 e/ou 1.3 da norma 118) submetido à revista *Minerals* classificada nos estratos Qualis-CAPES como A3. A formatação do artigo apresentada neste volume não é a mesma submetida para publicação, visando não violar os direitos autorais da revista.

O formato de referências utilizado nas duas partes da dissertação é ABNT.

## PARTE I - TEXTO INTEGRADOR

Esta parte da dissertação está organizada objetivando o detalhamento e estruturação da pesquisa científica desenvolvida pelo autor que culminou no artigo submetido presente na segunda parte deste volume.

### 1. Introdução

O objeto de estudo deste trabalho são os argilominerais que constituem a matriz das rochas carbonáticas dos depósitos da fase pós-*rifte* da Bacia de Santos no pré-sal brasileiro. O interesse neste estudo está no entendimento da geração de porosidade nos reservatórios de petróleo a partir da dissolução dos constituintes destas rochas, em especial os argilominerais. Para o desenvolvimento deste conhecimento o projeto “Caracterização dos níveis argilosos do pré-sal e análogos” em parceria da UFRGS e Petrobrás foi proposto objetivando o estudo mineralógico de argilominerais nas bacias de Santos e Campos, bem como de bacias análogas portadoras de argilominerais em contextos carbonáticos.

A Bacia de Santos é a maior bacia *offshore* brasileira se estendendo entre o litoral dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. Em conjunto com as bacias de Campos e Espírito Santo, constitui o pré-sal que é a maior reserva, a área com a mais importante produção e o principal objeto exploratório de Petróleo no país. Contudo, ainda há muito a ser compreendido sobre o seu contexto deposicional e sua evolução geológica, em especial sobre as condições climáticas e ambientais atuantes na formação e desenvolvimento desta sequência de rochas.

O conhecimento sobre os argilominerais magnesianos provém principalmente do estudo de grandes depósitos continentais de ambiente lacustre salino, especialmente dos depósitos Amargosa – EUA (KHOURY; EBERL; JONES, 1982), Jbel Rhassoul – Marrocos (BENHAMMOU et al., 2009) e da Bacia de Madrid – Espanha (POZO; CALVO 2015). Os argilominerais magnesianos pertencem a duas famílias: os minerais 2: 1, kerolita, estevensita e saponita, e os minerais fibrosos, sepiolita e paligorsquita. A paligorsquita e a saponita contêm alumínio e são geralmente consideradas como resultantes da reação entre minerais detríticos e soluções ricas em Si e Mg (JONES;

GALAN 1988) e a sepiolita, kerolita e estevensita são formadas por precipitação direta de soluções (POZO; CALVO, 2018).

Os argilominerais nas rochas do pré-sal são comumente descritos e interpretados genericamente como minerais magnesianos e, o termo “argilas estevensíticas” é recorrente na descrição macro e microscópica da matriz destas rochas. Alguns autores definem estes minerais como estevensitas (CERALDI; GREEN, 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019), enquanto outros propõe a ocorrência de uma maior gama de argilominerais, que inclui kerolita, estevensita, saponita, sepiolita, ilita, kerolita/esmectita e ilita/esmectita (SOUZA et al., 2018; MADRUCCI et al., 2019; FARIAS et al., 2019). A maior parte destes estudos foi realizada em rochas-reservatório que apresentam menor grau de preservação dos argilominerais.

Responder quais são os argilominerais magnesianos e quais são os processos e condições de preservação e/ou transformação são os objetivos gerais deste estudo.

Fundamental para esta pesquisa, é a abordagem petrográfica em nível de microsítios nos diferentes litotipos identificados, associada às análises mineralógicas químicas, morfológicas e estruturais por DRX, MEV e microanálises por EDS. A partir dessa abordagem foram identificadas diferentes assembleias preservadas e/ou transformadas pelos processos diagenéticos.

## **2. Estado da arte**

No presente estudo, a revisão bibliográfica foi segmentada em duas partes: uma revisão conceitual acerca da classificação, estrutura e química dos argilominerais, e um detalhamento do grupo dos argilominerais magnesianos quanto sua estrutura, química, condições físico-químicas de estabilidade e ambientes de ocorrência, e uma outra com o contexto da geologia regional da área de estudo do trabalho, localizada na Bacia de Santos, e o conhecimento atual sobre os argilominerais descritos nesse contexto.

## Argilominerais

Guggenheim et al., (1995) e Guggenheim, (1996) propuseram uma discussão e um conceito atualizado para argilas e argilominerais, que resumidamente define o primeiro termo para materiais naturais compostos por partículas de granulação fina (tamanho argila) e o segundo para uma família de filossilicatos, classificados conforme a estrutura cristalina, química inorgânica e definida, e a gênese a partir de processos geológicos.

Os argilominerais são um complexo e diversificado conjunto de minerais inserido na subclasse dos filossilicatos. Assim como os demais filossilicatos, os argilominerais são silicatos hidratados com arranjo estrutural composto pela intercalação de folhas de tetraedros e octaedros empilhados conforme o eixo c. São minerais abundantes nos domínios de formação de solos, em processos intempéricos, na diagênese, no hidrotermalismo e, ainda, como importantes constituintes da precipitação química em ambientes aquosos superficiais.

Os argilominerais podem ser classificados conforme sua estruturação básica, seguindo recomendação proposta por Guggenheim et al., (2006) que define planos (*plane*) presentes na estrutura (ex. plano formado por oxigênios apicais), folha (*sheet*) tetraédrica ou octaédrica, camada (*layer*) tipo 1:1 ou 2:1 e intercamada (*interlayer*) remetendo ao espaço entre duas camadas que pode ou não ser ocupado por um cátion.

A classificação dos filossilicatos é baseada na unidade de estrutura básica de intercalação das folhas (1:1 ou 2:1), os grupos pela carga e os subgrupos pelo caráter di ou trioctaédrico. Além disso, a determinação da química mineral permite a definição das diferentes espécies. O

Quadro 1 apresenta resumidamente a proposta mais recente do comitê de nomenclatura do AIPEA (*Association Internationnale Pour L'étude des Argiles*) para a classificação de argilominerais. Em linhas gerais os argilominerais apresentados são: do tipo 1:1 (T-O), com minerais do grupo serpentina-caulinita que se organizam a partir da intercalação de uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e apresentam um espaçamento basal de 7 Å e os minerais do tipo 2:1 (T-O-T), que são compostos pela intercalação de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica.



Os minerais do tipo 2:1 são classificados em função do cátion ou da camada hidratada presente na intercamada, ou, no caso das micas, de um cátion não hidratado Guggenheim et al., (2006). A ocupação da intercamada permite diferenciar os grupos, pois essa ocupação é gerada pela carga resultante das camadas.

Quadro 1: Classificação dos filossilicatos. Modificado de Guggenheim et al., (2006).

Tipo de camada	Material da intercamada <sup>1</sup>	Grupo	Caráter do octaedro	Espécie <sup>2</sup>
1 1	Nenhum ou somente H <sub>2</sub> O (x ~ 0)	Serpentina-caulinita	Trioctaédrico	Lizardita, berthierina, amesita, constetdtita, nepouita, kellyita, fraipontita, brindleyita
			Dioctaédrico	Caulinita, dickita, nacrita, halloysita (planar)
			Di, trioctaédrico	Odinita
2 1	Nenhum	Talco-pirofilita	Trioctaédrico	Talco, willemseita, kerolita, pimelita
			Dioctaédrico	Pirofilita, Ferripirofilita
	Cátions Trocáveis hidratados (x ~ 0,3-0,6)	Esmectita	Trioctaédrico	Saponita, hectorita, sauconita, estevensita, swinefordita
			Dioctaédrico	Montmorilonita, beidelleita, nontronita, volkonskoita
	Cátions Trocáveis hidratados (x ~ 0,6-0,9)	Vermiculita	Trioctaédrico	Vermiculita trioctaédrica
			Dioctaédrico	Vermiculita dioctaédrica
	Cátions monovalentes não-hidratados (≥50% monovalentes, x ~ 0,85-1,0 para dioctaédricas)	Mica verdadeira (flexível)	Trioctaédrico	Annita, flogopita, lepidolita, aspidolita
			Dioctaédrico	Muscovita, celadonita, paragonita
	Cátions mono ou divalentes não-hidratados (x ~ 0,6-0,85)	Mica com deficiência na intercamada	Trioctaédrico	Illita, glauconita, brammalita
			Dioctaédrico	Wonesita <sup>3</sup>
	Cátions divalentes não-hidratados (≥50%)	Mica quebradiça	Trioctaédrico	Clintonita, kinishitalita, bityita, anandita
			Dioctaédrico	Margarita, chernykhita
	Camada de hidróxido (x = variável)	Clorita	Trioctaédrico	Clinocloro, chamosita, pennantita, nimita, baileycloro
			Dioctaédrico	Donbassita
			Di, trioctaédrico	Cookeita, sudoita
Tri, dioctaédrico			Nenhuma	
2 1	Interestratificado regular (x = variável)	Variável	Trioctaédrico	Corrensita, alietita, hidrobiotita, kulkeita
			Dioctaédrico	Rectorita, tosudita, brinrobertsita
1 1 ; 2 1			Trioctaédrico	Dozyita

<sup>1</sup> x é a carga da camada p.f.u, dada como um número positivo

<sup>2</sup> não uma lista exaustiva de espécies

<sup>3</sup> carga da camada pode ser <0,6, mas é uma exceção

O grupo da pirofilita-talco é o exemplo do tipo 2:1 (T-O-T) de camada neutra, as esmectitas são exemplos de minerais 2:1 que apresentam baixa carga ( $q = 0,3-0,6$ ) e as vermiculitas são o grupo com alta carga ( $q = 0,6-0,9$ ). As micas (não são argilominerais) possuem uma estrutura 2:1 + cátion (T-O-T + cátion intercamada) e apresentam três grupos (micas verdadeiras, micas com déficit de carga e micas frágeis), e as cloritas apresentam uma estrutura do tipo 2:1 + folha octaédrica (T-O-T+O). Além dessa classificação, está o grupo da paligorskita-sepiolita, que possui uma estrutura do tipo 2:1, porém essa estruturação em camadas não tem continuidade lateral pela inversão de unidades tetraédricas e se organiza na forma de “fitas” que lhe configura uma morfologia em fibras (VELDE, 1995).

### *Argilominerais magnesianos*

Os argilominerais magnesianos constituem um grupo importante dos filossilicatos ricos em magnésio, que é composto por talco, kerolita (uma variedade desordenada e turbostática do talco), esmectitas trioctaédricas (saponita, hectorita e estevensita) e argilominerais fibrosos do grupo da sepiolita-paligorskita. Além deste diverso grupo, existem outros grupos como o da serpentina, mica (flogopita), vermiculita e clorita, e também os interestratificados que apresentam espécies magnesianas.

O talco apresenta uma estrutura do tipo 2:1 (T-O-T) sem ocupação interlamelar, com preenchimento total de silício no tetraedro e magnésio (substituição limitada de  $Fe^{+2}$ ) no octaedro. Essa configuração resulta em um equilíbrio de cargas, ou a chamada camada neutra, e uma configuração perfeitamente trioctaédrica com todos os octaedros ocupados por cátions bivalentes com  $060$  de  $1.53-1.54 \text{ \AA}$  e o espaçamento basal de aproximadamente  $9,3-9,4 \text{ \AA}$  (VELDE, 1995).

A kerolita apresenta estrutura e composição semelhantes ao talco e difere-se deste por apresentar uma estrutura altamente desorganizada e a presença de moléculas de água que configuram um espaçamento basal mais largo e de aproximadamente  $9,6-9,7 \text{ \AA}$ . A kerolita forma uma solução sólida com a pimelita (rica em Ni) e ambas são consideradas variedade de talco (BRINDLEY; BROWN, 1980). Quanto à ocorrência, o talco é um mineral comumente associado ao hidrotermalismo e metamorfismo, enquanto a kerolita é um mineral de processos de temperatura mais

baixa (BRINDLEY; BISH; WAN, 1977), a exemplo de ambientes sedimentares onde o talco se forma a partir da desidratação de uma kerolita (TOSCA; MASTERSON, 2014; TOSCA et al., 2011).

Quadro 2: Argilominerais magnesianos e suas fórmulas químicas. Modificado de Pozo e Calvo, (2018).

Argilomineral	Composição
Esmectitas trioctaédricas	Saponita: $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$
	Hectorita: $(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$
	Estevensita: $(Mg_{2,67}\square_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$
Paligorsquita	$(Mg,Al,Fe^{3+})_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
Sepiolita (Loughlinita)	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$
	$Na_4Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Conteúdo comum de MgO em análises químicas: Saponita (24-26 %peso), estevensita (24-28 %peso), kerolita (29-32 %peso), Sepiolita (21-24 %peso), paligorsquita (10-14 %peso).

O grupo das esmectitas é composto por minerais com estrutura tipo 2:1 e que apresentam baixa carga, o que lhes configura a capacidade de absorver certa quantidade de íons hidratados e resulta na sua propriedade de expansão. O espaçamento basal das esmectitas é diferente das estruturas T-O-T com carga neutra, pois possuem os cátions hidratados na estrutura que resultam em um espaçamento basal de  $\sim 12,5 \text{ \AA}$  para uma camada de água ou  $\sim 15 \text{ \AA}$  para duas camadas (Figura 1), e nos tratamentos com etilenoglicol essas estruturas expandem para aproximadamente  $17 \text{ \AA}$ . Esse grupo é composto por espécies dioctaédricas como montmorilonita, beidelita e nontronita, e por espécies trioctaédricas como saponita e estevensita, além das vermiculitas que apresentam Fe e Al na coordenação octaédrica (VELDE, 1995).

A estevensita é a espécie na qual todo o sítio tetraédrico é ocupado por  $Si^{+4}$  e todo octaedro é ocupado por  $Mg^{+2}$ . Essa ocupação octaédrica não é completa e as vacâncias geram um desequilíbrio de cargas, que são compensadas por um cátion intercamada. Uma pequena quantidade de  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+2}$  pode estar presente nesses minerais (VELDE, 1995). Faust et al. (1959) descreveram a estevensita como uma espécie com distribuição aleatória ou estatisticamente desordenada das vacâncias octaédricas e que, associada com a limitada ocorrência dessas vacâncias na

estrutura, esse mineral já foi entendido como uma estrutura semelhante ao talco ou talco/saponita (BRINDLEY, 1955). A fórmula ideal proposta da estevensita é  $Mg_{2,67} X_{0,33} (Si_4) O_{10} (OH)_2 M^{+0,33}$ , sendo X a vacância no sítio octaédrico. Entretanto, ocorrências naturais de estevensita estudadas quimicamente apresentam teores variáveis de Al (BENHAMMOU et al., 2009; CUEVAS et al., 2003; RHOUTA et al., 2008; SUQUET; DE LA CALLE; PEZERAT, 1975), como apresentados na Tabela 1.

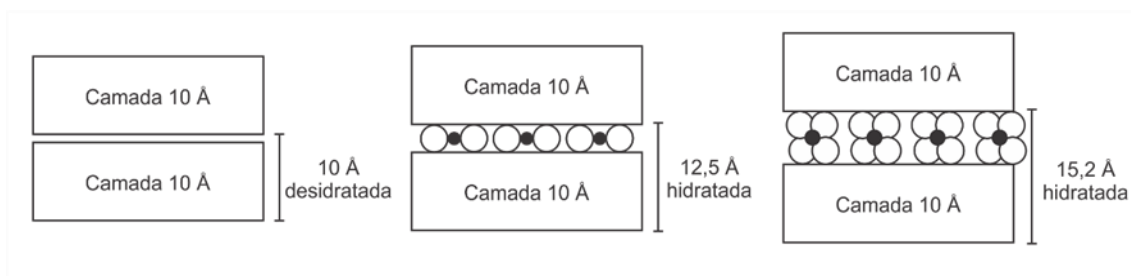


Figura 1: Representação esquemática do efeito de uma ou duas camadas de água na estrutura tipo 2:1 demonstrada no aumento do espaçamento basal.

Modificado de Velde (1995).

Tabela 1: Análises químicas de argilominerais magnesianos. Modificado de Benhammou et al., (2009).

	Mg- Esmectita Benhammou et al., (2009)	Estevensita – Faust and Murata (1953)	Estevensita – Faust and Murata (1953)	Saponita – Quakemaat (1970)	Hectorita – Faust (1959)
SiO <sub>2</sub>	56,53	57,24	57,3	48,96	55,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	traço	traço	7,3	0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	1,14	1,14	11,93	0,03
CaO	0,14	0,38	0,97	2,42	Traço
MgO	24,73	27,89	27,87	23,39	25,03
K <sub>2</sub> O	0,32	-	0,03	0,06	0,10
Na <sub>2</sub> O	1,45	-	0,03	0,04	2,68
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	-	1,05
F	-	-	-	-	5,96
PF*	12,25	13,80	13,80	12,25	15,17
Total	97,49	100,19	100,19	97,49	102,98

\*PF: perda ao fogo (1000 °C).

A fórmula geral proposta para a saponita é  $Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2M^{+0,33}$  (POZO; CALVO, 2018). Esta espécie possui um caráter predominantemente trioctaédrico, porém com um componente dioctaédrico em função da presença de Al. Suquet et al., (1975) determinaram a fórmula estrutural para a saponita de Kozakov – Checoslovaquia, na qual o cálculo designou todo o Al<sup>+3</sup> como tetraédrico, enquanto Cuevas et al. (2003), ao trabalharem com amostras de argilas magnesianas do depósito Vicalvaro – Espanha, apresentaram as fórmulas químicas da saponita com Al tetraédrico e octaédrico. Para Benhammou et al. (2009), que analisaram esmectitas

de Jbel Rhassoul - Marrocos, um parâmetro para determinação de saponita é justamente o teor de  $Al^{+3}$ , o qual diferencia da estevensita. Porém, observa-se a presença de mais de 1% de Al nos argilominerais estudados nesse trabalho, que são classificados como estevensita a partir de análises de infravermelho e termogravimétricas que indicam  $Al^{+3}$  octaédrico. Rhouta et al. (2008), ao estudarem argilominerais da mesma área, classificaram estes minerais de Rhassoul como estevensita, mesmo apresentando análises com até 4% de Al. O argumento destes autores para a classificação é em relação a limitada ocupação octaédrica do  $Al^{+3}$  observada no cálculo da fórmula estrutural e que foi confirmada por outras técnicas.

A hectorita é uma espécie que apresenta o tetraedro ocupado por  $Si^{+4}$  e o octaedro ocupado pelo magnésio com uma substituição considerável de  $Li^{+}$ , que gera uma deficiência de carga que deve ser compensada com cátion hidratado interfoliar. A hectorita pode ter uma considerável substituição de água por  $F^{-}$ . Esse alto teor quando presente pode ser usado como critério distintivo (BENHAMMOU et al., 2009). Contudo, Cuevas et al. (2003) apresentam análises de esmectitas com F entre 6.000-10.000 ppm e Li variando entre 332-680 ppm.

A identificação das esmectitas trioctaédricas, em especial a diferenciação entre saponita e estevensita, foi alvo de estudos específicos, os quais definiram que a saponita possui carga tetraédrica, enquanto a hectorita e a estevensita possuem carga octaédrica, sendo a última gerada pelas vacâncias no octaedro (BRINDLEY, 1984; CHRISTIDIS; KOUTSOPOULOU, 2013)

Christidis (2006) observou o colapso parcial de estevensita rica em níquel e o surgimento de pimelita 10 Å (kerolita rica em Ni) em 250 °C e na saturação com etilenoglicol a estrutura não expandiu. A estrutura da estevensita colapsa em temperatura entre 102-500 °C (JONES; WEIR, 1983) e esse processo é irreversível mantendo a estrutura em aproximadamente 10 Å (BENHAMMOU et al., 2009), e acima de 800 °C ocorre a formação de enstatita (SHIMODA, 1971). Um estudo propôs que o tratamento térmico a 500 °C permitiria a diferenciação de estevensita das demais espécies de outros argilominerais (*Condições de ocorrência dos diferentes argilominerais magnesianos*)

As condições de ocorrências das diferentes espécies de argilominerais magnesianos estão condicionados majoritariamente pelo pH,  $P_{CO_2}$  e pela salinidade. O

conjunto de argilominerais magnesianos ocorre tanto em ambiente marinho quanto continental, em especial, ambientes evaporíticos associados com rocha fonte rica em minerais máficos. Os maiores depósitos de argilominerais magnesianos são interpretados como oriundos de ambiente de lago salino, porém há registros importantes da ocorrência destes minerais em ambiente peri-marinho e de hidrotermalismo em basaltos e ofiolitos (POZO; CALVO, 2018).

Pozo e Calvo (2018) propõe três caminhos geoquímicos para formação das diferentes espécies de argilominerais magnesianos (

Figura 2). O caminho geoquímico 1 é responsável pela formação dos argilominerais com  $Al^{+3}$ , que são gerados a partir da transformação de outros minerais detríticos, em especial, de esmectitas ricas em  $Al^{+3}$  e associada a presença de  $Mg^{+2}$  e  $Si^{+4}$  dissolvidos na água, formando saponita e/ou paligorskita. O caminho geoquímico 2 trata dos minerais precipitados a partir de uma solução ou gel rica em  $Si^{+4}$  e  $Mg^{+2}$  (Tabela 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Nessa condição ocorrem minerais sem  $Al^{+3}$ . O pH alto é propício à formação de kerolita, enquanto o baixo favorece a precipitação de estevensita, ambos em condições de altas razões de  $Mg/Si$ . A sepiolita ocorre em condições de baixa razão  $Mg/Si$ . O caminho geoquímico 3 resulta na formação de sepiolita a partir de outros argilominerais magnesianos. Esse processo resulta de uma condição de pH e razão  $Mg/Si$ , influenciados pela inserção de  $Si^{+4}$  na eo-diagênese e que promove a dissolução, em especial, das esmectitas magnesianas para formar sepiolita. Nestas áreas de baixas taxas de sedimentação, a transformação de argilas é mais favorecida, pois são geradas por influxos de água corrente carregada de sedimentos terrígenos (CALVO et al., 1999).

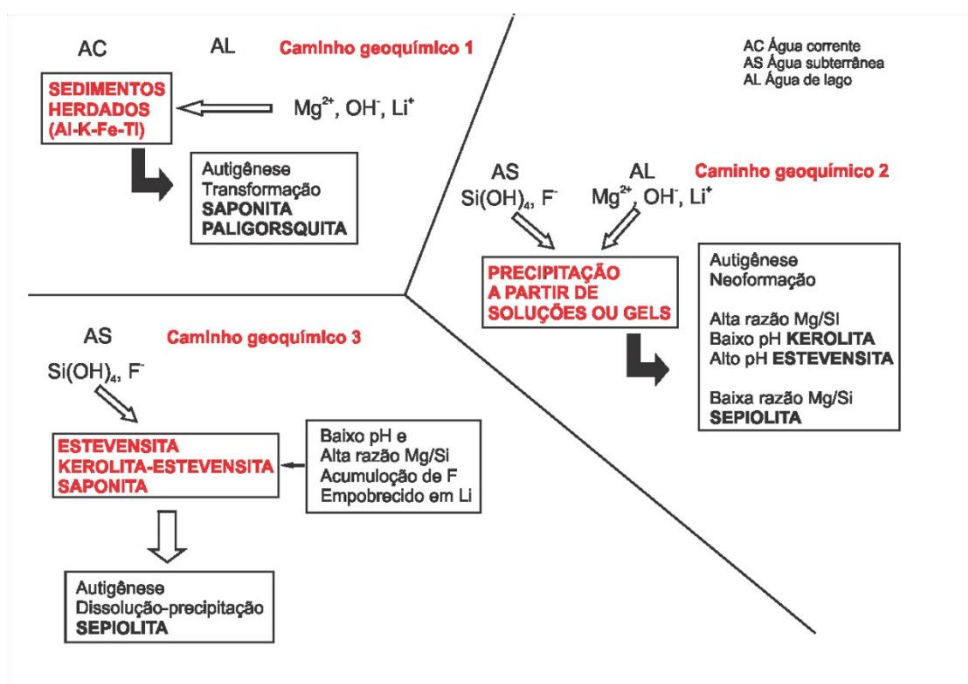
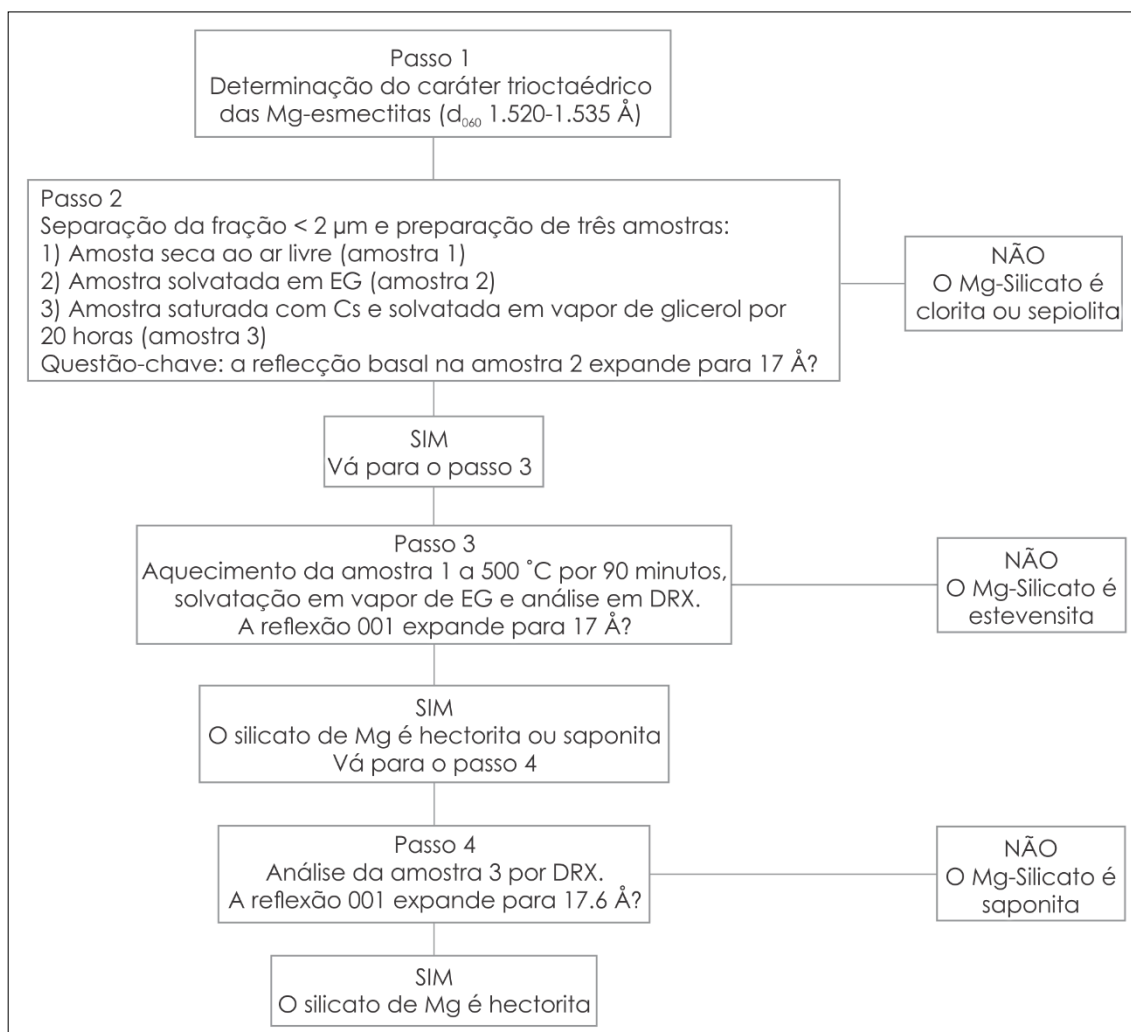


Figura 2: Caminhos geoquímicos de formação de argilominerais magnesianos. Modificado de Pozo e Calvo, (2015; 2018).

), incluindo possíveis misturas ou interestratificados desses minerais (CHRISTIDIS; KOUTSOPOULOU, 2013). Herranz e Pozo, (2018) utilizaram esta metodologia e determinaram a ocorrência de saponita, que foi corroborada a partir de análises por espectroscopia no infravermelho.

Quadro 3: Fluxograma das etapas de identificação de esmectitas magnesianas. Extraído de Christidis e Koutsopoulou, (2013).



Outros minerais com estrutura 2:1 são a sepiolita e a paligorsquita, que apresentam uma estrutura sem continuidade lateral, onde alguns tetraedros, sequencialmente, são invertidos formando “fitas” com duas cadeias hexagonais para a paligorsquita e três cadeias para a sepiolita. O parâmetro  $a$  nesses minerais é paralelo ao eixo das “fitas” e é de 5.2-5.3 Å. Enquanto o parâmetro  $b$  é de ~27 Å na sepiolita e ~18 Å na paligorsquita. Essa configuração estrutural resulta em morfologias fibrosas para ambos os minerais. Quimicamente, a paligorsquita caracteriza-se pela presença de Mg, Al e Fe na coordenação octaédrica, enquanto a sepiolita apresenta apenas Mg (VELDE, 1995).

#### *Condições de ocorrência dos diferentes argilominerais magnesianos*



As condições de ocorrências das diferentes espécies de argilominerais magnesianos estão condicionados majoritariamente pelo pH,  $P_{CO_2}$  e pela salinidade. O conjunto de argilominerais magnesianos ocorre tanto em ambiente marinho quanto continental, em especial, ambientes evaporíticos associados com rocha fonte rica em minerais máficos. Os maiores depósitos de argilominerais magnesianos são interpretados como oriundos de ambiente de lago salino, porém há registros importantes da ocorrência destes minerais em ambiente peri-marinho e de hidrotermalismo em basaltos e ofiolitos (POZO; CALVO, 2018).

Pozo e Calvo (2018) propõe três caminhos geoquímicos para formação das diferentes espécies de argilominerais magnesianos (

Figura 2). O caminho geoquímico 1 é responsável pela formação dos argilominerais com  $Al^{+3}$ , que são gerados a partir da transformação de outros minerais detríticos, em especial, de esmectitas ricas em  $Al^{+3}$  e associada a presença de  $Mg^{+2}$  e  $Si^{+4}$  dissolvidos na água, formando saponita e/ou paligorskita. O caminho geoquímico 2 trata dos minerais precipitados a partir de uma solução ou gel rica em  $Si^{+4}$  e  $Mg^{+2}$  (Tabela 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Nessa condição ocorrem minerais sem  $Al^{+3}$ . O pH alto é propício à formação de kerolita, enquanto o baixo favorece a precipitação de estevensita, ambos em condições de altas razões de Mg/Si. A sepiolita ocorre em condições de baixa razão Mg/Si. O caminho geoquímico 3 resulta na formação de sepiolita a partir de outros argilominerais magnesianos. Esse processo resulta de uma condição de pH e razão Mg/Si, influenciados pela inserção de  $Si^{+4}$  na eo-diagênese e que promove a dissolução, em especial, das esmectitas magnesianas para formar sepiolita. Nestas áreas de baixas taxas de sedimentação, a transformação de argilas é mais favorecida, pois são geradas por influxos de água corrente carregada de sedimentos terrígenos (CALVO et al., 1999).

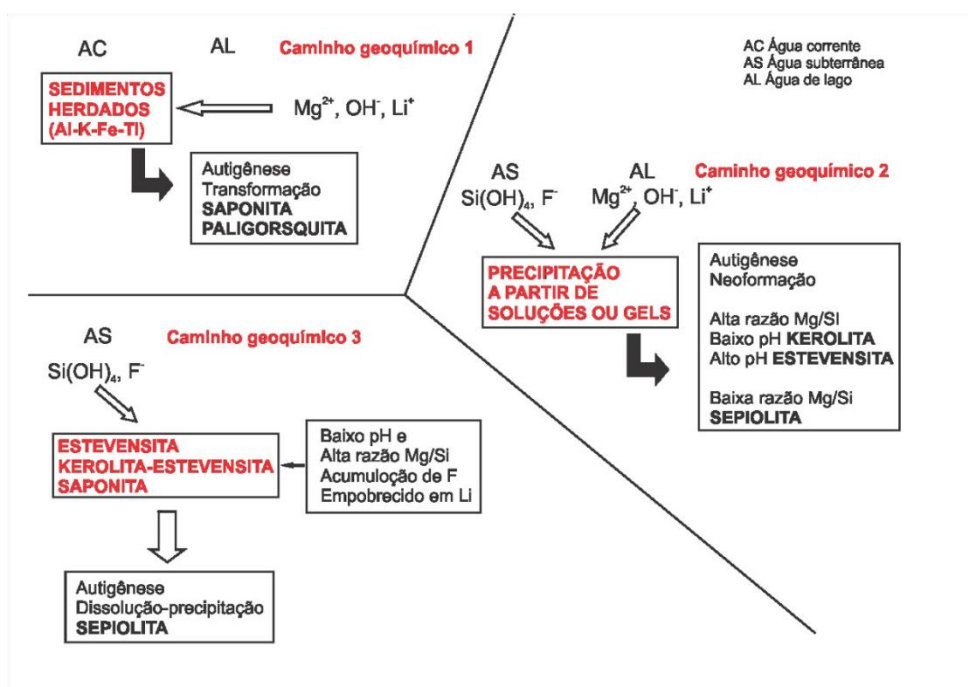


Figura 2: Caminhos geoquímicos de formação de argilominerais magnesianos. Modificado de Pozo e Calvo, (2015; 2018).

Tabela 2: Condições de salinidade, pH e razão Mg/Si e a estabilidade de argilominerais magnesianos. Modificado de Pozo e Calvo, (2018).

Alta Mg/Si (~6)	Alta salinidade (0,46 mol.kg <sup>-1</sup> )	Baixa salinidade (0,00 mol.kg <sup>-1</sup> )
pH ≥ 9	Estevensita	Kerolita
pH < 9	Kerolita	Sepiolita
Baixa Mg/Si (≤ 1)	Salinidade baixa (0,46 mol.kg <sup>-1</sup> )	Salinidade baixa (0,00 mol.kg <sup>-1</sup> )
pH ≥ 9	Estevensita	Kerolita
pH < 9	Sepiolita	Sepiolita

## Contexto geológico regional – Bacia de Santos

A Bacia de Santos se localiza na porção offshore do Brasil e possui cerca de 350.000 km<sup>2</sup> e é limitada a norte pelo Alto de Cabo Frio, que a separa da Bacia de Campos, e a sul pelo Alto de Florianópolis, que a separa da Bacia de Pelotas (Figura 3). Na Bacia de Santos, há a ocorrência da sucessão pré-sal que aporta reservatório de hidrocarbonetos com as maiores reservas nacionais que ocorrem também nas bacias de Campos e de Sergipe-Alagoas.

Ao final do Jurássico e início do Cretáceo, há reativação de falhas geológicas na região da faixa ribeira condicionadas a um novo regime extensional que culminaria na

abertura do paleocontinente Gondwana. Esse regime extensional foi o responsável pela criação e evolução tectônica das bacias marginais brasileiras e responsável pelo extensivo magmatismo toleítico da Bacia do Paraná (ALMEIDA et al., 2000).

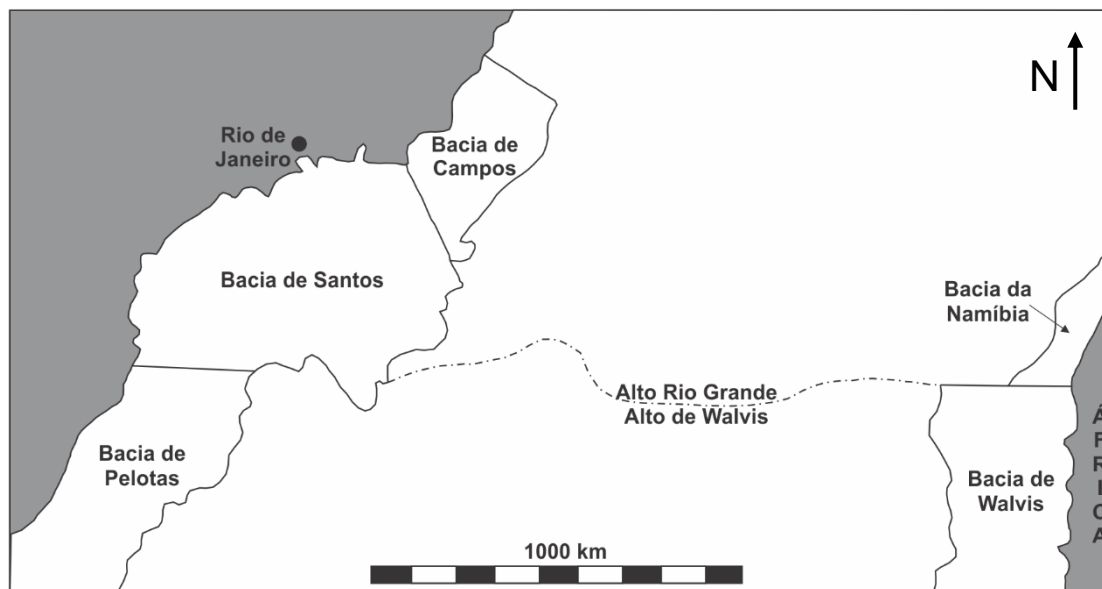


Figura 3: Mapa de localização da Bacia de Santos. Modificado de Wright e Barnett, (2020).

A Bacia de Santos, em aspectos gerais, tem sua evolução tectono-estratigráfica subdividida em três megassequências: *rifte*, *pós-rifte* e *drifte*. A sequência *rifte/syn-rifte* ou fase continental é composta pelas rochas basálticas da Formação Camboriú, pelos conglomerados e arenitos aluvionares, arenitos talco-estevensíticos e outras rochas lacustres da Formação Piçarras, e coquinas e folhelhos negros lacustres da Formação Itapema. A fase *pós-rifte* ou *sag*, entendida como episódio transicional entre continental-marinho, data do estágio Aptiano, que é compreendido pelas formações Barra Velha e Ariri. A primeira é composta por conglomerados e arenitos aluviais, carbonatos, estromatólitos, laminitos e folhelhos associados a um ambiente de mar restrito. Recobrendo essa sequência ocorre a extensa camada de evaporitos da Formação Ariri. Por último, a fase *drift* sucede os evaporitos com uma sequência de rochas carbonáticas e siliciclásticas de ambiente marinho (MOREIRA et al., 2007).

Na Formação Barra Velha, há a ocorrência de depósitos de carbonatos na forma de esferulito e *shrub*. Esse último foi compreendido inicialmente como depósito estromatolítico de origem microbial (MOREIRA et al., 2007; TERRA et al., 2010; CERARDI; GREEN, 2016; SALLER et al., 2016). Outros trabalhos questionam a origem microbial e propõe uma origem abiótica para a fase *sag* (WRIGHT; BARNETT, 2015;

HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). Wright e Barnett (2015) apontam que menos de 0,5% das macroestruturas observadas são classificadas como estromatólitos com feições clássicas, menos de 1% dos laminitos apresentam feições de atividade microbiana e que são extremamente raros os registros de microestruturas microbianas em *shrubs*.

Wright e Barnett (2015) observaram a intercalação cíclica de fácies e propuseram um ciclo ideal de sucessão (Figura 4) das três fácies estabelecidas: fácies 1 é composta basicamente por carbonatos precipitados na forma de *shrub* e pode conter, em pequenas quantidades, argilominerais magnesianos intersticiais; fácies 2 é composta por carbonatos precipitados na forma de esferulitos associados com teores variáveis de argilominerais magnesianos; fácies 3 é composta por laminações de carbonato fino (~silte), fragmentos finos de *shrub*, esferulitos e argilominerais, além de fósseis de ostracodes e alguns vertebrados. Esses autores entendem que os *shrubs* possuem uma alta taxa de crescimento e com baixa razão de Mg/Ca no fluido, e sugerem que a fácies 2 (esferulitos + argilas) requer pH~9, e que a fácies 3 representa uma fase com redução de alcalinidade e salinidade indicada pela presença dos organismos.

A classificação das rochas da sucessão pré-sal tem recebido muitas contribuições a partir de várias análises petrográficas detalhadas, mas que também inserem uma grande quantidade de terminologias para fácies relativamente similares (GOMES et al., 2020; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; TERRA et al., 2010). A necessidade de uma classificação surgiu devido a particularidade das texturas e assembleias presentes nessas rochas, tornando as classificações mais consagradas para rochas carbonáticas de difícil aplicação sistemática, a exemplo de Dunham (1962) e Folk (1962), sendo a primeira baseada em uma categorização dos constituintes e a segunda, nas relações deposicionais. A partir destas duas propostas, muitas outras classificações feitas, a exemplo de Embry e Klovan (1971), propuseram uma classificação baseada em Dunham (1962) para rochas carbonáticas canadenses e que são referências para categorização sistemática de rochas bioconstruídas. Já Riding (2000) propôs uma classificação para microbialitos.

A primeira proposta de classificação específica para rochas das bacias sedimentares brasileiras foi feita por Terra et al. (2010), que propõem uma classificação sistemática a partir das texturas deposicionais. Gomes et al. (2020)

fazem uma revisão detalhada dos termos utilizados e propuseram uma classificação baseada nos três constituintes principais das rochas (lama, esferulitos e *shrubs*) os quais formam os três diagramas ternários de classificação: um para fácies *in situ*, um para fácies retrabalhadas e o último para os lamitos divididos pelos constituintes (argilas magnesianas, dolomita, calcita e sílica). O conjunto de diagramas apresenta 17 fácies relacionando a proporção dos constituintes com a textura deposicional.

Gomes et al. (2020), baseados em sua classificação de fácies, propuseram uma nova interpretação dos ciclos. Inicialmente, descrevem a escala dos processos de intercalação de fácies e definem três ordens: meso-escala para intervalos centimétricos e relacionada a processos deposicionais e diagenéticos; macro-escala, em intervalos métricos e relacionados a formação de fácies e elementos arquiteturais; e mega-escala, para intervalos na ordem de 10 metros, usada para identificação de reservatórios e unidades dessa ordem de grandeza. Os mesmos autores fazem um comparativo entre as unidades reservatório e não-reservatório e indicam que a diferença básica observada é o teor de *mudstone*, que contém cerca de 10% de argilominerais a mais. A figura 4 demonstra a sucessão ideal dos ciclos nas unidades reservatório e não-reservatório subdivididos em dois modelos de evolução (incremento de *shrub* ou esferulitos para o topo).

Os processos e/ou condições para que tais variações de fácies sejam formadas são alvo de muita discussão, em especial dos fatores controladores em sistemas lacustres como profundidade da coluna d'água, atividade biológica e as condições físico-químicas capazes de dissolver ou precipitar fases minerais direto da solução aquosa (FARIAS et al., 2019; WRIGHT; BARNETT, 2015). Gomes et al., (2020) propuseram três modelos ambientais alternativos que explicariam a sucessão de fácies descrita no depósito: I) nível variável do lago pela intercalação de clima úmido e clima árido; II) nível de lago baixo com clima árido a semi-árido, onde os períodos áridos representam maior pH e associação de esferulitos, argilominerais magnesianos e *shrub*, e nos períodos mais úmidos, com pH mais baixo, precipitação de material mais fino; e III) nível do lago constante, onde as variações climáticas induziriam um *input* eólico ou fluvial predominante e resultariam em uma sucessão similar ao modelo I ou II.

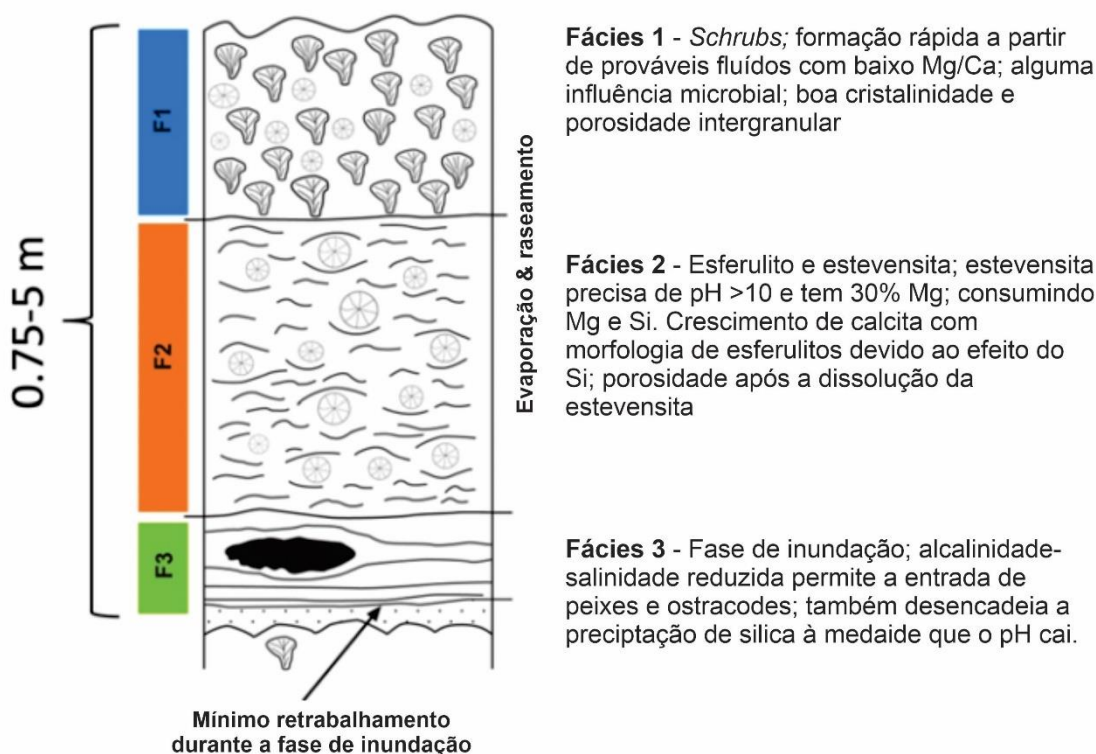


Figura 4: Sucessão de fácies segundo o modelo de ciclo ideal de precipitação de argilominerais e carbonatos no pré-sal. Modificado de Wright e Barnett, (2015).

### *Argilominerais no pré-sal*

Ainda que sejam considerados constituintes fundamentais para o entendimento dos ciclos ideais de sucessão de fácies dos depósitos do pré-sal, os argilominerais ainda carecem de estudos de caracterização química e morfoestrutural. Por outro lado, alguns estudos nas bacias de Santos e Campos apresentam uma robusta caracterização petrográfica da ocorrência dos argilominerais, relacionando-os com fácies deposicionais, processos diagenéticos e hidrotermais (ALVARENGA et al., 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; GOMES et al., 2020; LEITE; SILVA; DE ROS, 2020), condições físico-químicas e ambientais (BERTANI; CAROZZI, 1985a; TOSCA; WRIGHT, 2014; WRIGHT; BARNETT, 2015; WRIGHT; TOSCA, 2016; FARIAS et al., 2019) e caracterização mineralógica (REHIM et al., 1986).

Os argilominerais do pré-sal ocorrem como minerais de hábito lamelar e constituem as fácies laminadas de granulação fina (lamito) e os níveis esfereólitos,

que deformam e deslocam a laminação destes filossilicatos. Além destas ocorrências, os argilominerais podem estar presentes como constituinte intersticial das porções onde predominam os carbonatos fasciculares (*shrub*), partículas como ooides e/ou intraclastos de arenitos de porções retrabalhadas e ainda podem ocorrer na forma de pelóides incluídos nos carbonatos (*shrub*, esferulitos e formas transicionais). Esses argilominerais são entendidos como precipitados singenéticos que compõe a matriz destas rochas carbonáticas, que, por vezes, é composta também por minerais detríticos. Alguns trabalhos atribuem a esses argilominerais a classificação de estevensitas (CERALDI; GREEN, 2016; LEITE; SILVA; DE ROS, 2020; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019), enquanto outros propõem uma abrangência ampla dessas ocorrências na Formação Barra Velha da Bacia de Santos, que incluem kerolita, estevensita, saponita, sepiolita, ilita, kerolita/esmectita e ilita/esmectita (FARIAS et al., 2019; SOUZA et al., 2018; MADRUCCI et al., 2019).

Estudos dos argilominerais na sucessão pré-sal na Bacia de Campos revelaram a ocorrência de kerolita a partir da transformação de vidro oriundo de partículas vulcanoclásticas básicas, nos quais partículas originalmente vítreas foram alteradas formando ooides de argilas magnesianas entendidas como possíveis produtos hidrotermais. O estudo propõe também a ocorrência de esmectitas trioctaédricas relacionadas a períodos mais secos e a formação de interestratificados a partir de soterramento e diagênese, que poderiam ser ilita/esmectita e esmectita/clorita (BERTANI; CAROZZI, 1985).

Rehim et al. (1986) estudaram os argilominerais da Formação Barra Velha e definiram que os principais constituintes são talco hidratado (kerolita) e estevensita. Nesse estudo, caracterizaram a ocorrência de duas variedades de kerolita, uma bem cristalizada e uma mal cristalizada, a primeira com tamanho de cristalito  $\sim 162 \text{ \AA}$  e a segunda,  $\sim 42 \text{ \AA}$ . Ambas variedades ocorrem como pelóides com textura concêntrica nas bordas e centro maciço, e possuem cor castanho-amarelada. A variedade mal cristalizada está sempre associada à estevensita. A estevensita ocorre como pelóides sem estruturação interna, coloração amarela e birrefringência de 3ª ordem nas bordas e inferior a 2ª ordem no centro. Esse mineral apresenta tamanho de cristalito de  $166 \text{ \AA}$ , espaçamento basal (001) de  $15,2 \text{ \AA}$ , expansão para  $16,9 \text{ \AA}$  e não colapsa ao ser aquecido. Um interestratificado foi descrito como esmectita com *super-lattice* com espaçamento basal de  $30 \text{ \AA}$ , entendido como uma camada mista de esmectita trioctaédrica (estevensita) com outra esmectita trioctaédrica com  $\text{Al}^{+3}$  (caráter

dioctaédrico parcial). Este trabalho descreve a ocorrência preferencial de estevensita associada a níveis carbonáticos, enquanto a kerolita ocorre em níveis ricos em sílica. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a análise química realizada em kerolita e estevensita neste estudo. Os autores salientam que processos diagenéticos como a compactação poderiam ser responsáveis pela transformação de um gel rico em sílica em kerolita e que as condições físico-químicas não permitem que kerolita e estevensita precipitem simultaneamente no mesmo ambiente.

Sabe-se que os argilominerais magnesianos são bastante susceptíveis a modificações por processos como a diagênese e o hidrotermalismo (TOSCA; WRIGHT, 2016). Wright e Barnett (2015) estudaram e definiram assembleias minerais que contém calcita e dolomita associadas a argilominerais como estevensita, talco e kerolita nas unidades estratigráficas da Formação Barra Velha do pré-sal. No entendimento desses autores, a estevensita precipita diretamente de um gel rico em Si e Mg e, portanto, seria o mineral mais precoce presente nestas rochas. Ao longo do processo de precipitação e acumulação dos minerais argilosos, os autores sugerem que ocorra uma interestratificação entre estevensita e kerolita que, posteriormente, a partir de flutuações físico-químicas causadas pelo início da diagênese, o membro kerolita dos interestratificados passaria para uma fase mais organizada, ou seja, o talco (TOSCA; WRIGHT, 2016).

Apesar do considerável número de estudos, os argilominerais que constituem estas rochas foram pouco estudados a partir de sua composição e estrutura e, além disso, investigações dos níveis “argilosos” ou não-reservatório ainda não foram consideravelmente explorados.

### **3. Materiais e métodos**

Este trabalho faz parte do Projeto “Caracterização dos níveis argilosos do pré-sal e análogos” em parceria entre a UFRGS e a Petrobrás, o qual possui amostras de 4 testemunhos das bacias de Santos e de Campos, dois de cada. A amostragem foi realizada na sede da Petrobrás pelos especialistas do projeto e teve como objetivo a coleta de amostras com alto teor de argilominerais na porção não reservatório, na qual os argilominerais possuem melhor estado de conservação. A proposta desse trabalho



é a caracterização dos argilominerais e suas assembleias associadas no testemunho denominado Santos 2, que possui 21 amostras apresentadas na Figura 5.

Tabela 3: Análises químicas (w% óxidos) de peloides de argilas magnesianas em arenitos na Bacia de Campos. Extraído de Rehim et al., (1986).

	Talco	Estevensita	Talco + Basalto	Estevensita + basalto
SiO <sub>2</sub>	54	46,3	40	49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,2	12,0	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	1,6	8,5	2,7
MnO	0,02	0,14	0,46	0,45
MgO	24	22	10	15
CaO	1,8	0,5	27,8	7,0
K <sub>2</sub> O	0,10	0,16	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	<0,01	1,6	1,0	0,02
Li <sub>2</sub> O	0,03	0,68	0,02	0,02
F	0,2	0,3	0,27	0,16
H <sub>2</sub> O	~18	~25		

A metodologia envolvida nesse trabalho passa por quatro etapas complementares: I) revisão bibliográfica da produção de trabalhos sobre argilominerais, sobretudo o grupo de argilominerais magnesianos, análises e procedimentos de difratometria de raios X (DRX), análise química dos argilominerais e revisão conceitual da Bacia de Santos e da Formação Barra Velha, II) análise petrográfica com objetivo de caracterizar os principais constituintes, texturas, produtos diagenéticos, litotipos e assembleias minerais (que serviram de base para os estudos de microanálise), III) DRX que consiste na análise da fração total das amostras, da fração argila e das amostras orientadas com diferentes preparações com objetivo de identificar e caracterizar as fases, e IV) petrografia e microanálise em microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) a partir da definição das assembleias.

O estudo de argilominerais requer diferentes escalas de observação e uso intercalado de técnicas para seu correto entendimento. Esses diferentes estágios estão demonstrados no

Quadro 4 Diferentes escalas de observação empregadas no estudo destes argilominerais relacionando as técnicas e os respectivos resultados esperados.

A etapa de entendimento das rochas iniciou com a coleta de amostras a partir da observação do testemunho, a qual visou a seleção de porções com alto teor de argilas. As 21 amostras selecionadas foram analisadas a fim de identificar diferentes texturas e constituintes, o que permitiu subdividir as amostras em litotipos. Vinte e

cinco lâminas petrográficas e seis lâminas petrográficas espessas (100 $\mu$ m) foram impregnadas com resina epóxi azul e preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras IGEO-CPGq-UFRGS (Instituto de Geociências - Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica - Universidade Federal do Rio Grande do Sul) em Porto Alegre e PetrografiaBR em Ouro Preto-MG. As análises petrográficas foram realizadas em microscópio de luz transmitida polarizada no Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGEO-UFRGS.

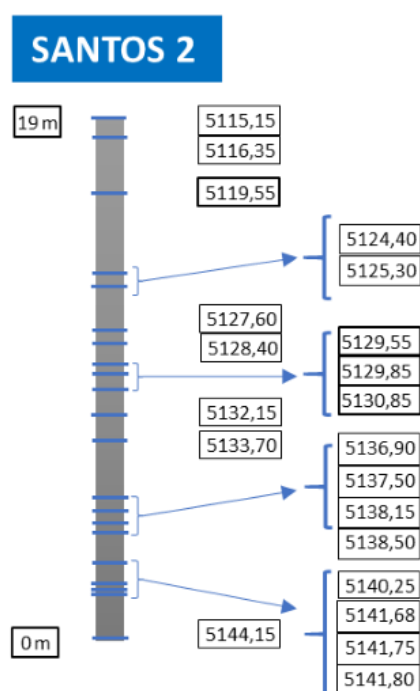


Figura 5: Profundidade das amostras selecionadas do testemunho Santos 2.

Para o estudo por DRX foi utilizado um difratômetro Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 ( $\theta$ - $\theta$ ) equipado com monocromador de grafite no feixe secundário e tubo anódico fixo, operando a 40 kV e 30 mA (radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) do LXRD (Laboratório de Difractometria de Raios X - IGEO-CPGq-UFRGS). Fendas de divergência e anti-espalhamento de  $1^\circ$  e 0,2 mm, respectivamente foram usadas no detector. Para o estudo, as amostras foram preparadas em pó de rocha total e fração argila (<2 $\mu$ m). As análises em rocha total foram realizadas com o pó finamente triturado e desorientado.

Para separação da fração granulométrica menor que 2 $\mu$ m, as amostras foram desagregadas e diluídas em 250ml de água deionizada e colocadas por 12 horas no agitador orbital e posteriormente agitadas no ultrassom de ponteira por 10 minutos.

As amostras foram inicialmente decantadas para obtenção da fração granulométrica menor que  $4\mu\text{m}$ , segundo a Lei de Stokes. Após este procedimento o material ( $<2\mu\text{m}$ ) foi obtido a partir de centrifugação (17min 38s com 500 rotações por minuto) e posteriormente concentrado (20min com 12000rpm). Após esse procedimento o material concentrado foi depositado em 4 lâminas de vidro por amostra, uma para análise da amostra seca ao ar (AD), uma para saturação em etilenoglicol (EG) e duas para aquecimento (H) a  $490^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}$ .

Os intervalos angulares e passos para cada tipo de análise foram: rocha total  $2,3-72^{\circ}2\theta$  em  $0,02^{\circ}$  passo e 1s para o tempo para cada passo; fração de argila ( $<2\mu\text{m}$ )  $2,3-32^{\circ}2\theta$  na etapa  $0,02^{\circ}/5\text{s}$  (seca ao ar e aquecida) e 6s para a amostra saturada com etilenoglicol. Análise do parâmetro "b" ( $060$ )  $58-64^{\circ}2\theta$  na etapa  $0,02^{\circ}/20\text{s}$ .

Quadro 4 Diferentes escalas de observação empregadas no estudo destes argilominerais relacionando as técnicas e os respectivos resultados esperados. Modificado de Meunier, (2003).

Técnicas analíticas	Escala de observação	Dado da pesquisa	Informação esperada
Observação de "campo"		Informações sobre a geologia local	Modelo geológico
Litologia - testemunho		Identificação de fácies	Processos de formação da rocha
Microscopia		Identificação e classificação de litotipos	História da rocha
Petrografia com imageamento eletrônico		Relações entre os constituintes	Cronologia dos minerais
Análise morfológica dos cristais		processos de crescimento dos cristais	Duração dos processos
Cristaloquímica		Identificação dos cristais	Condições físico-químicas

Foi realizado um processo de deconvolução matemática das reflexões (001) (4 a  $12^{\circ}2\theta$ ) e (060) (58 a  $64^{\circ}2\theta$ ) que consiste de 5 etapas. A primeira etapa é a identificação preliminar dos minerais da amostra. A segunda etapa do processo é a suavização do padrão de raios-X ( $K = 3$ , média de 7 pontos). A terceira etapa é a subtração do ruído de fundo do padrão suavizado, eliminando assim o efeito do fator de polarização de Lorentz. A quarta etapa consiste no cálculo das curvas seguindo o modelo matemático Gaussiano e Lorentziano que melhor se ajusta ao padrão experimental, avaliado através do menor resíduo obtido. Os cálculos seguem os métodos de mínimos quadrados ou simplex não linear *downhill*. A quinta etapa é a interpretação dos resultados obtidos, principalmente com base na mineralogia estimada na etapa inicial do processo. O número máximo de curvas elementares usadas no processo de deconvolução para a grande maioria das amostras estudadas foi três para a reflexão (001) e 5 para a reflexão (060).

Alguns difratogramas foram calculados usando o programa *newmod*® (Reynolds, 1985) a fim de testar e comparar alguns arranjos teóricos interestratificados com os obtidos. O número mais adequado de camadas de difração (N) para a reflexão (001) de esmectitas (estevensitas / saponitas) e kerolitas também foi comparado.

Imageamento por elétrons secundários (SE), elétrons retro-espalhados (BSE) e análises químicas por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS (LGI) do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica do Instituto de Geociências (CPGq-IGEO), modelo Jeol JSM-6610-LV, equipado com detector Bruker XFLASH 5030 EDS.

Para o estudo químico e textural, foram analisadas 8 lâminas polidas e metalizadas com carbono e 7 amostras de fragmentos com metalização dupla Au-C visando imagens morfológicas em condição analítica de 8-15eV e 10nA, com erro analítico de 3–5%.

#### **4. Resumo dos resultados e discussões**

Os intervalos amostrados correspondem a rochas com alto teor de argila, por isso, todas as amostras apresentam uma matriz rica em argilominerais em diferentes condições de preservação.

As rochas amostradas são compostas essencialmente por uma matriz argilosa e carbonatos de diferentes morfologias. A matriz da rocha é composta por argilominerais que são dispostos em agregados paralelos formando a laminação da rocha. Estes podem ser o único constituinte ou estar associados a minerais detríticos, formando uma matriz híbrida. Os carbonatos presentes são: esferulitos de calcita que ocorrem como precipitados deslocando a laminação da matriz argilosa, têm forma aproximadamente esférica composta por estrutura interna fibro-radiada e diâmetro que varia de 0,4 a 1 mm, raramente maior que 1 mm; *shrubs* calcíticos com formato crustal fascicular com crescimento em direção ao topo da laminação e tamanhos em média maiores que 2 mm; calcita microcristalina com até 0,4 mm sem estruturação interna fibro-radiada. Além desses constituintes, ocorrem processos de silicificação e dolomitização em diferentes intensidades que transformam e/ou substituem os argilominerais e calcitas.

Os litotipos observados foram estabelecidos como: esferulitito (E), shrublito (S) e laminito (L) com predomínio respectivamente de esferulito, *shrub* e intercalação de níveis de calcita microcristalina e argilominerais. Além desta designação, acrescentou-se um índice que qualifica a presença significativa de dolomitização (d) e silicificação (s). Os litotipos são caracterizados como:

- Os níveis classificados como E são os predominantes no intervalo amostrado. Esses níveis são essencialmente compostos por esferulitos de calcita e argilominerais, destacando-se que as maiores quantidades de argilominerais são encontradas neste litotipo. Os esferulitos deslocam e substituem intensamente a matriz. Os esferulitos em geral estão bem preservados mantendo sua orientação cristalográfica interna. Os argilominerais presentes neste litotipo ocorrem na forma de agregados lamelares com continuidade óptica das partículas, alta birrefringência (3ª ordem) e subordinadamente ocorrem agregados fibrosos caoticamente orientados com baixa birrefringência (1ª ordem). Há uma ocorrência de um nível E em que a matriz híbrida ocorre associada aos níveis de litotipo L.
- Os níveis S são compostos essencialmente por *shrubs* de calcita (crostas fasciculares). Esses níveis são estruturados pela textura destes carbonatos,

de forma que a matriz desse litotipo ocorre nos interstícios entre um arbusto e outro. Essa matriz intersticial é composta por argilominerais lamelares de alta birrefringência (3ª ordem) em associação com agregados transformados não laminados que, por vezes, formam agregados nodulares de birrefringência muito baixa.

- O litotipo L é caracterizado pela estruturação composta pela intercalação de níveis submilimétricos de calcita microcristalina com intervalos submilimétricos de argilominerais amarelo-esverdeados associados a sedimentos detríticos finos de mica, feldspato, quartzo e agregados de argilas verdes (possivelmente celadonita ou nontronita). Os minerais argilosos singenéticos magnesianos desses níveis apresentam baixa birrefringência (1ª ordem).
- Nos litotipos E e S destaca-se a presença frequente de dolomita, a matriz argilosa e os esferulitos. O quartzo ocorre em todos os litotipos substituindo parcialmente a matriz e os esferulitos, formando mosaicos macrocristalinos e / ou na forma de sílica microcristalina e calcedônia microesferulítica. Em algumas amostras os litotipos recebem o índice (d) e / ou (s), que indicam uma intensidade mais elevada do processo de substituição por dolomita e sílica, mas mesmo nessas condições de intensa transformação, encontram-se argilominerais residuais desses processos.
- Um nível identificado como peloidal (P) ocorre no intervalo amostrado e é definido pela ocorrência de peloides criptocristalinos, de provável origem microbiana, intensamente substituídos e cimentados por calcita.

Foram estabelecidas três populações a partir dos argilominerais e litotipos associados, e estas foram caracterizadas como:

População 1 foi definida pelas amostras 1515, 1955, 3085 nas quais ocorrem os litotipos E e S com matriz singenética pura e intensa silicificação (s) manifestada na forma de sílica microcristalina disseminada na matriz e formando bandas, e dolomitização (d) manifestada por dolomita microcristalina e magnesita. Os argilominerais residuais identificados como kerolita formam agregados lamelares heterogeneamente transformados em agregados não lamelares compostos por um interestratificado Est85/Ker15 que ocorrem em maior proporção nas amostras com maior grau de transformação.

População 2 foi definida pelas amostras 3215, 3690 e 3850 nas quais ocorrem os litotipos E e S com matriz singenética pura pouco impactada pelos processos de transformação. Nesta população ocorrem predominantemente agregados laminados compostos por kerolita. A ocorrência de processos de substituição da matriz é pontual e menos intensa e manifestada na forma de dolomita romboédrica e/ou quartzo macrocristalino. Localmente, há transformação dos agregados lamelares em agregados não-laminados que estão heterogeneamente distribuídos na matriz e são compostos por uma fase interestratificada Ker85/Est15.

A população 3 foi definida pelas amostras 3750 e 4415, pela predominância do litótipo L e pela ocorrência de matriz híbrida. A matriz laminada da população 3 é substituída e descontinuada por laminações de calcita microcristalina e não ocorrem agregados transformados não laminados, nem dolomita e quartzo. Os níveis argilosos são compostos por constituintes detríticos e a matriz singenética é composta por saponita.

## **5. Conclusões**

A precipitação de diferentes morfologias de carbonatos, bem como os litotipos não exercem papel importante nas variações das espécies de argilominerais magnesianos associados. O controle que demonstra maior influência nos silicatos magnesianos precipitados é a composição da água da qual estes minerais se formaram, como o caso da saponita que ocorre em episódios de maior influência do aporte sedimentar no lago e a kerolita e os interestratificados kerolita/estevensita e estevensita/kerolita nos períodos sem essa influência.

A kerolita é o argilomineral mais abundante do intervalo amostrado e ocorre na forma de agregados lamelares de alta birrefringência que constituem a laminação da rocha, livres de processos de transformação desta textura.

O interestratificado Ker85/Stv15 ocorre como produto localizado da transformação da kerolita associado a porções com dolomita romboédrica e quartzo macrocristalino.

O interestratificado Stv85/Ker15 ocorre na forma de agregados não laminados heterogeneamente distribuídos nos sítios intersticiais aos carbonatos a partir da

transformação da kerolita. A predominância destes agregados está associada a porções onde o processo de dolomitização e silicificação é mais intenso e generalizado.

## 6. Referências

ALMEIDA, F. F. M.; NEVES, B. B. B.; C.D.R, C. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth-Science Reviews**, v. 50, p. 77–111, 2000.

ALVARENGA, R. S. et al. Seismic characteristics and distribution of hydrothermal vent complexes in the Cretaceous offshore rift section of the Campos Basin, offshore Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 74, p. 12-25, 2016.

BENHAMMOU, A.; TANOUTI, B.; NIBOU, L.; YAACOUBI, A.; BONNET, J.P. Mineralogical and physicochemical investigation of mg-smectite from jbel ghassoul, Morocco. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 2, p. 264–270, 2009.

BERTANI, R.T., CAROZZI, A.V. Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous), Campos Basin, offshore Brazil: rift valley stage lacustrine carbonate reservoirs, **I. Journal of Petroleum Geology** 8, p. 37–58, 1985.

BRINDLEY G. W. Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixed-layer characteristics ". **American Mineralogist**, v. 40, n. 3–4, p. 239–247, 1955.

BRINDLEY G. W. Order-disorder in clay mineral structures. In: **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification**. Mineralogi ed. London. P.125–196, 1984.

BRINDLEY, G. W.; BISH, D. L.; WAN, H.-M. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. **Mineralogical Magazine**, v. 41, n. 320, p. 443–452, 1977.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Identification of clay minerals by x-ray diffraction analysis. **Mineralogical Society**, London, v. 5, n. 1, 1980.

CALVO, J.P.; BLANC-VALLERON, M.M.; RODRÍGUEZ-ARANDA, J.P.; ROUCHY, J.M.; SANZ, M.E. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. In *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*; Thiry, M., Simon-Coinçon, R., Eds.; Special Publications of the **International Association of Sedimentologists**, Oxford, UK. pp. 129–151, 1999.



CERALDI, T. S.; GREEN, D. Evolution of the South Atlantic Lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. In: CERALDI, T. S.; HODGKINSON, R. A.; BACKE, G. **Petroleum geoscience of the west African margin**. London: Geological Society, 2016

CHRISTIDIS, G. E. Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III: Alteration of basic pyroclastic rocks - A case study from the Troodos Ophiolite Complex, Cyprus. **American Mineralogist**, v. 91, n. 4, p. 685–701, 2006.

CHRISTIDIS, G. E.; KOUTSOPOULOU, E. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. **Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 687–696, 2013.

CUEVAS, J. et al. Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicalvaro sepiolite deposit, Madrid neogene basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n. 4, 2003.

DIAS, J.L., OLIVEIRA, J.Q., VIEIRA, J.C. Sedimentological and stratigraphic analysis of the Lagoa Feia Formation, rift phase of Campos basin, offshore Brazil: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 18, p. 252–260, 1988.

DIAS, J.L. Analise Sedimentologica e Estratigrafica do Andar Aptiano em Parte da Margem Leste do Brasil e no Plato das Malvinas, Considerações Sobre as Primeiras Incursoes e Ingressoes Marinhas do Oceano Atlantico Sul Meridional [Ph.D.]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 411 p. 1998.

DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W. E. (Ed.). *Classification of Carbonate Rocks*. 1. ed. Memoir, Tulsa: **American Association of Petroleum Geologist**, 1982. v. 1p. 108–122.

EMBRY, A. F.; KLOVAN, E. A late devonian reef tract on northeastern banks island, N.W.T. **Bulletin of Canadian Petroleum Geology**, v. 19, n. 4, p. 730–781, 1971.

FARIAS, F. et al. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. **Marine and Petroleum Geology**, v. 105, p. 251–272, 2019.

FAUST, G. T.; HATHAWAY, J. C.; MILLOT, G. A restudy of stevensite and allied minerals. **American Mineralogist**, v. 44, 1959.

FOLK, R. L. Spectral subdivision of limestones types. In: HAM, W. E. (Ed.). *Classification of Carbonate Rocks*. 1. ed. Memoir, Tulsa: **American Association of Petroleum Geologist**. v. 1p. 62–85, 1962.

Goldberg, K., Kuchle, J., Scherer, C., Alvarenga, R., Ene, P.L., Armelenti, G., De Ros, L.F., 2017. Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin. **Marine and Petroleum Geology**. 80, 412–431.

GOMES, J. P.; BUNEVICH, R. B.; TEDESCHI, L. R.; TUCKER, M. E.; WHITAKER, F. F. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. **Marine and Petroleum Geology**, v. 113, 2020.

GUGGENHEIM, S. et al. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.

GUGGENHEIM, S. Reply to the Comment by D. M. Moore on “Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees”. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 5, p. 713–715, 1996.

GUGGENHEIM, S. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 761–772, 2006.

HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E. E.; DE ROS, L. F. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 87, n. 12, 2017.

HERRANZ, J.; POZO, M. Authigenic Mg-Clay Minerals Formation in Lake Margin Deposits (the Cerro de los Batallones, Madrid Basin, Spain). **Minerals**, v. 8, n. 10, 2018.

JONES, B. F.; GALAN, E. Sepiolite and Palygorskite. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 19, p. 631-674, 1988.

JONES, B. F.; WEIR, A. H. Clay minerals of Lake Abert, an alkaline, saline lake. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 3, p. 161–172, 1 jun. 1983.

KHOURY, H. N.; EBERL, D. D.; JONES, B. F. Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert, Nevada. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 5, p. 327–336, 1982.

LEITE, C.O.N.; SILVA, C. M. A.; DE ROS, L. F. Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin Area, SE Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 90, n. 6, p. 584–608, 2020.

LIMA, B. E. M.; DE ROS, L. F. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 383, p. 55–81, 2019.

MADRUCCI, V., ARAÚJO, C.C., ANJOS, C.W.D., SPADINI, A.R. Depositional paleoenvironment of authigenic magnesium clays in pre-salt of Santos Basin – Brazil. In: **16th International Meeting of Carbonate Sedimentologists**, Bathurst Meeting Mallorca, pp. 152, 2019.

Meunier, A. *Argiles*. Paris: Contemporary Publishing international-GB Science publisher. 2003.

MEUNIER, A.; INOUE, A.; BEAUFORT, D. Smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japna. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 39, No. 4, 409-415, 1991.

MILANI, E.J., RANGEL, H.D., BUENO, G.V., STICA, J.M., WINTER, W.R., CAIXETA, J.M., AND NETO, O.C.P. Bacias Sedimentares Brasileiras, Cartas Estratigráficas: **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 183–205, 2007.

MOREIRA, J. L. P. et al. Bacia de Santos. **Bol. Geosci. Petrobras**, v. 15, p. 53–549, 2007.

PINTO V.H.G., MANATSCHALA G., KARPOFFA A.M., ULRICHA M., VIANA A.R. Seawater storage and element transfer associated with mantle serpentinization in magma-poor rifted margins: a quantitative approach. **Earth Planet Sci.** 459:227–237, 2017.

POZO, M.; CALVO, J.P. Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. In **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications**; Pozo, M., Galán, E., Eds.; Digilabs: Bari, Italy, 2015.

POZO, M.; CALVO, J. P. An overview of authigenic magnesian clays. **Minerals**, 2018.

POZO, M.; GALÁN, E. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. In **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications**; Pozo, M., Galán, E., Eds.; Digilabs: Bari, Italy, pp.175–227, 2015.

REHIM, H. et al. Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos—Possíveis implicações no ambiente deposicional. **XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia**, p. 416–424, 1986.

REYNOLDS, R.C., Jr. **NEWMOD®**: a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layer clays. Published by the author, R.C. Reynolds Jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire, USA, 1985

RHOUTA, B. et al. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. **Clay Minerals**, v. 43, n. 3, 2008.

RIDING, R. Microbial carbonates the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. **Sedimentology**, v. 47, n. 1, p. 179–214, 2000.

SALLER, A. et al. Presalt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. **AAPG Bulletin**, v.100, n. 7, 2016.

SARTORATO, A.C.L. Caracterização faciológica, estratigráfica e diagenética dos reservatórios carbonáticos da Formação Barra Velha, Bacia de Santos. Dissertação de mestrado, **UERJ**, Brasil, 2018.

SHIMODA, S. Mineralogical studies of a species of stevensite from the Obori mine, Yamagata Prefecture, Japan. **Clay Minerals**, v. 9, n. 2, p. 185–192, 1971.

SOUZA, R.S., ARIENTI, L.M., VIANA, S.M., FALCAO, L.C., CUGLIERI, M.A., SILVA, R.P., LEITE, C.O., OLIVEIRA, V.C., OLIVEIRA, D.M., ANJOS, C., AMORA, R., CARMO, I.D., COELHO, C.E. Petrology of the hydrothermal and evaporitic continental Cretaceous (Aptian) pre- salt carbonates and associated rocks, South Atlantic Santos basin, offshore Brazil. In: **AAPG/ACE Annual Convention & Exhibition**, Salt Lake City, USA, 2018.

SUQUET, H.; DE LA CALLE, C.; PEZERAT, H. Swelling and Structural Organization of Saponite. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 1, p. 1–9, 1975.

TERRA, G.J.S., SPADINI, A.R., FRANCA, A.B., SOMBRA, C.L., ZAMBONATO, E.E., JUSCHAKS, L.C.S., ARIENTI, L.M., ERTHAL, M.M., BLAETH, M., FRANCO, M.P., MATSUDA, N.S., DA SILVA, N.G.C., MORETTI JR., 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. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. **Bol. Geociências Petrobras** 18, 9–29, 2010.

TOSCA, N. J. et al. Sedimentary talc in Neoproterozoic carbonate successions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 306, n. 1–2, 2011.

TOSCA, N. J.; MASTERSON, A. L. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. **Clay Minerals**, v. 49, n. 2, p. 165–194, 2014.

TOSCA, N. J.; WRIGHT, V. P. The Formation and Diagenesis of Mg-Clay Minerals in Lacustrine Carbonate Reservoirs. **AAPG Annual Convention and Exhibition**, v. 51002, 2014.

TOSCA N.J.; WRIGHT V.P. Diagenetic pathways linked to labile Mg- clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. In: Armitage PJ, Butcher AR, Churchill JM, Csoma AE, Hollis C, Lander RH, Omma JE, Worden RH (eds) Reservoir quality of clastic and carbonate rocks: analysis, modelling and prediction, vol 435. **Geological Society**, London, pp 33–46, 2015.

TOSCA, N. J.; WRIGHT, V. P. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. **Geological Society Special Publication**, v. 435, n. 1, p. 33–46, 2016.

VELDE, B. Origins and mineralogy of clays: clays and the environment. Origins and mineralogy of clays: **clays and the environment**, 1995.

WRIGHT V.P. Lacustrine carbonates in rift settings: the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. In: Garland J, Neilson JE, Laubach SE, Whidden KJ (eds) Advances in carbonate exploration and reservoir analysis, vol 370. **Geological Society**, London, pp 39–47, 2012.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. **Geological Society Special Publication**, v. 418, n. 1, p. 209–219, 2015.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. **Facies**, v. 66, n. 1, p. 1–18, 2020.

**PARTE II - ARTIGO**

E-mail de submissão

## MINERALOGICAL STUDY OF LEVELS WITH MAGNESIAN CLAY MINERALS IN THE SANTOS BASIN, BRAZILIAN PRE-SALT

Maurício Dias da SILVA<sup>a</sup>, Márcia Elisa Boscato GOMES<sup>a</sup>, André Sampaio MEXIAS<sup>a</sup>, Manuel POZO<sup>b</sup>, Susan Martins DRAGO<sup>a</sup>, Raquel Severo CÉLIA<sup>a</sup>, Luis Adriano Carvalho da SILVA<sup>a</sup>, Paulo NETTO<sup>c</sup>, Lucas Bonan GOMES<sup>a</sup>, Carla Cristine PORCHER<sup>a</sup>, Norberto DANI<sup>a</sup>, Deborah DRIEMEYER<sup>a</sup>, Camila Wense Dias DOS ANJOS<sup>c</sup>.

<sup>1</sup> Geoscience Institute - Federal University of Rio Grande do Sul - Porto Alegre, Brazil;

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain;

<sup>3</sup> Petrobrás - Rio de Janeiro, Brazil.

\* Correspondence: [mauriciodias95@hotmail.com](mailto:mauriciodias95@hotmail.com)

### ABSTRACT

The object of study of this work is the magnesian clay minerals present in carbonate rocks of the post-rift phase of the pre-salt in the Santos Basin. These rocks developed in an Aptian-age alkaline lacustrine environment. This article summarizes the study about the formation of clay minerals associated with different lithotypes in a range of 19m and a depth of more than 5100m. They were characterized from petrographic analysis by optical microscopy, X-ray diffraction (total sample and clay fraction), modeling by newmod®, and examined and analyzed by scanning electron microscopy. The approach based on identifying lithotypes and characterization of microsites allowed us to understand the occurrence of different clay minerals. Kerolite is the most abundant mineral in the sampled range. It occurs in lamellar aggregates under greater preservation of the original rock lamination and association with spherulites and shrubs. The Stv/Ker mixed layers occur in the same association and form finer unlaminated aggregates associated with the more intense dolomitization and silicification process. Saponite occurs associated with detrital minerals forming clayey levels intercalated with microcrystalline carbonates. Fluids with a high Mg/Si and pH less than 9 favor the precipitation of kerolite. The increase in pH during diagenesis may be responsible for the formation of Stv/Ker mixed layers.

**KEYWORDS:** Santos Basin; Pre-salt; Mg-clays; Kerolite; Stevensite/kerolite mixed layer; Saponite;



## INTRODUCTION

Magnesian clay minerals are a diverse group that can occur in sedimentary and non-sedimentary contexts (POZO; GALÁN, 2015). The knowledge about magnesian clay minerals from the lacustrine environment comes mainly from studies of large deposits such as Amargosa – EUA (KHOURY; EBERL; JONES, 1982), Jbel Rhassoul – Marocco (BENHAMMOU et al., 2009), and Madrid Basin – Spain (POZO; CALVO, 2015), where they are markers of specific physicochemical conditions.

The magnesian clays belong to two families: the 2:1 minerals, kerolite, stevensite, and saponite, and the fibrous minerals, sepiolite, and palygorskite. Saponite and palygorskite contain more aluminum than stevensite, kerolite, and sepiolite. For this reason, they are generally considered resulting from the reaction between detrital minerals and Si- and Mg-rich solutions (JONES; GALAN, 1988), and stevensite, kerolite and sepiolite are formed by direct precipitation from solutions.

This study addresses clay minerals that constitute the matrix of the carbonate rocks of post-rift phase deposits of the Santos Basin in the Brazilian pre-salt. The Barra Velha Fm of the Santos Basin is one of the most important hydrocarbon reservoirs in this context.

The clay minerals in the pre-salt rocks are understood as syngeneic precipitates, commonly described and interpreted generically as magnesian minerals and the term "stevensitic clays" is recurrent in macro and microscopic description of the matrix of these carbonate rocks. Some authors define these minerals as stevensites (CERALDI; GREEN, 2016; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019; LEITE; SILVA; DE ROS, 2020), while others propose the occurrence of a broader range of clay minerals, that includes kerolite, stevensite, saponite, sepiolite, illite, kerolite/smectite and illite/smectite (SOUZA et al., 2018; MADRUCCI et al., 2019; FARIAS et al., 2019). Most authors conducted these studies on reservoir rocks that have a lower degree of clay minerals preservation.

Answering what the magnesian clay minerals are, and what are the processes and conditions of their preservation and/or transformation are the main goals of this research.

Fundamental to this study is the sampling of a non-reservoir interval and the petrographic approach at microsite level in the different lithotypes proposed.

Mineralogical, chemical, morphological, and structural data come from XRD, SEM and EDS microanalysis.

From this approach, we identify distinct mineral assemblages preserved and/or transformed by diagenetic processes.

## **GEOLOGICAL SETTING**

At the end of Jurassic and the beginning of Cretaceous, there was the reactivation of geological faults in the region of the rift belt conditioned to a new regime that would culminate in the opening of the Gondwana paleocontinent. This extensional regime was responsible for the creation and tectonic evolution of the Brazilian marginal basins and the extensive tholeiitic magmatism of the Paraná Basin (ALMEIDA et al., 2000; MILANI et al., 2007).

The Santos Basin, in general aspects, has its tectonostratigraphic evolution subdivided into three supersequences: rift, post-rift and drift (MOREIRA et al., 2007). The post-rift or sag phase, understood as a transitional continental-marine episode, dates from the Aptian stage and comprises the alkaline lacustrine deposits of the Barra Velha Formation and the evaporites of the Ariri Formation. As in Santos, the Campos Basin shares a similar evolutionary sequence (Fig.1), delimited by the Pre-Alagoas Unconformity at the end of the rift stage (DIAS et al., 1988; DIAS 1998; MOREIRA et al., 2007).

The rocks of the Barra Velha Formation and its equivalent in Campos, Macabú, consist of laminated carbonates with intercalation of clay material, which occur in situ or reworked. The main components of these rocks are spherulites, shubs and intermediate forms, and a matrix composed of magnesian clay minerals and variable amounts of inherited siliciclastic grains. Some detailed studies of the composition, diagenesis and other processes reported a regular variation defined as an ideal/basic cycle of facies intercalation for these rocks. This cycle is composed of the succession of mudstone, calcite spherulites levels and shubs levels (TERRA et al., 2010; WRIGHT; BARNETT, 2015; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; SARTORATO, 2018; FARIAS et al., 2019; LIMA; DE ROS, 2019; WRIGHT; BARNETT 2020; GOMES et al., 2020).

Gomes et al. (2020) provide a detailed review of the terms used and proposed a classification based on the three main constituents of the rocks (mudstones, spherulites and shubs) which form the three ternary classification diagrams: one for in situ facies, one for reworked facies and the last one for mudstones divided by constituents (magnesian clays, dolomite, calcite and silica). Figure 2 demonstrates the ideal/basic cycle succession in the reservoir and non-reservoir units that differ by the higher mudstone content in the latter and present two alternative evolution models (shrub increment or spherulites to the top).

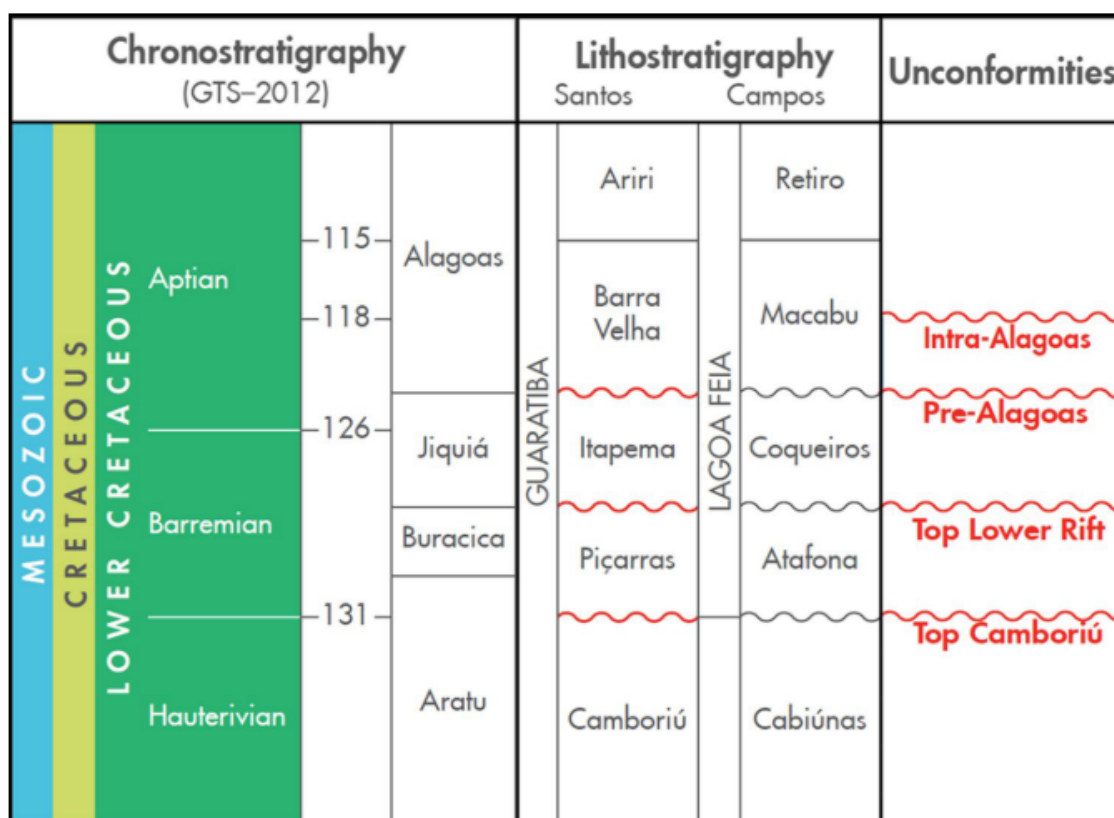


Figure 1: Eo-cretaceous stratigraphy of the Santos and Campos basins. From Wright and Barnett (2020), modified from Moreira et al., (2007).

The pre-salt clay minerals are lamellar minerals that constitute the matrix, as argillaceous peloids included in other constituents or as ooids and/or intraclasts of sandstones from reworked portions. These clay minerals are understood as syngenetic precipitates that make up the matrix of these carbonate rocks, which are sometimes also composed of detrital minerals. Some works attribute the nomenclature of stevensite to the matrix of pre-salt rocks (CERALDI; GREEN, 2016; LIMA; DE ROS, 2019; GOLDBERG et al. 2017; LEITE et al., 2020), while others propose a broad scope of these occurrences in the Barra Velha Formation of the Santos Basin, which includes

kerolite, stevensite, saponite, sepiolite, illite, kerolite/smectite and illite/smectite (REHIM et al., 1986; SOUZA et al., 2018; MADRUCCI et al., 2019). Another study in the Campos Basin report illite/smectite and smectite/chlorite (BERTANI; CAROZZI, 1985).

Magnesian clay minerals are known to be quite susceptible to modification by processes such as diagenesis and hydrothermal alteration (HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017; LIMA; DE ROS, 2019). Tosca and Wright (2016) studied and defined mineral assemblages that contain calcite and dolomite associated with Mg-clays. In their understanding, stevensite precipitates directly from a Si<sup>+4</sup> and Mg<sup>+2</sup> rich gel and, therefore, would be the earliest mineral present in these rocks. Throughout the precipitation and accumulation of clay minerals, it is suggested that interstratification occurs between stevensite and kerolite. Subsequently, physicochemical fluctuations caused by the onset of diagenesis promote greater organization of the kerolite member of the interstratified that would pass to talc.

Despite the considerable number of studies, the clay minerals that constitute these rocks have been little studied from their composition and structure point of view. Furthermore, investigations of the "clayey" or non-reservoir levels have not yet been considerably explored.

## **MATERIALS AND METHODS**

This work is focused and carried out on a drill core, named S2, with 19 meters from which 21 samples were selected from the non-reservoir portion that presented better preservation of clay minerals in different assemblages. Twenty-five petrographic thin sections and six thick petrographic sections (100µm) were prepared at the Sample Preparation Laboratory IGEO-CPGq-UFRGS (Institute of Geosciences - Center of Petrology and Geochemistry Studies - Federal University of Rio Grande do Sul) and PetrografiaBR-MG. Petrographic analyses were performed on a polarized transmitted light microscope at the Department of Mineralogy and Petrology at IGEO-UFRGS.

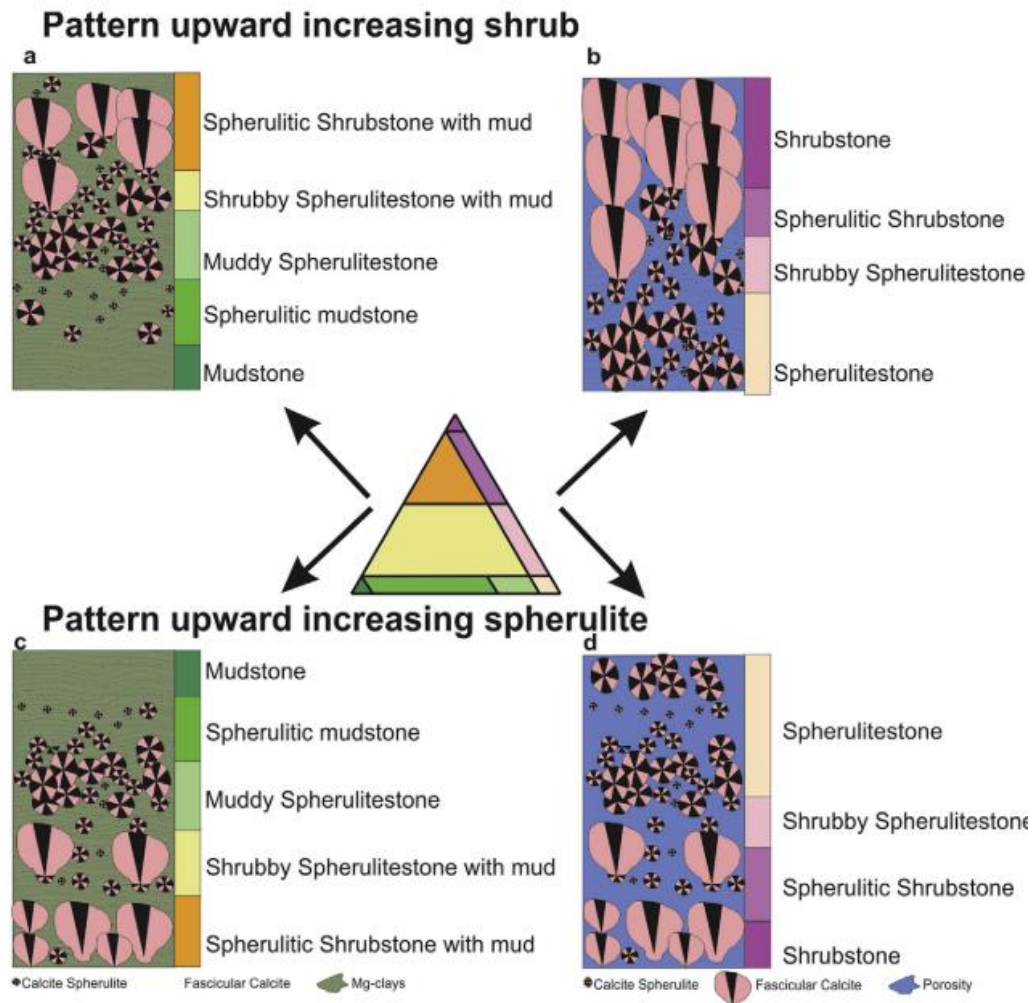


Figure 2 - Facies succession models according to basic cycle, (a) and (b) with shrub addition and (c) and (d) with spherulite addition to the top. Figures (a) and (c) depict the non-reservoir rocks in the Barra Velha Formation. From Gomes et al., (2020).

For X-ray diffractometry, it was used a Siemens diffractometer (BRUKER AXS), model D-5000 ( $\theta$ - $\theta$ ) equipped with graphite monochromator in the secondary beam and fixed anode tube, operating at 40 kV and 30 mA ( $\text{CuK}\alpha$  radiation = 1.5406 Å) of the LXRD (Laboratory of X-ray Diffractometry - IGEO-CPGq-UFRGS). Divergence and anti-scattering slits of 1 and 0.2 mm were used in the detector. For the study, samples were prepared in total rock powder and clay fraction (<2 $\mu\text{m}$ ). The analyses in total rock were performed with the finely ground and disoriented powder.

For the clay mineral analyses, the clay fraction was separated by sedimentation (Stokes' law, suspension in deionized water) associated with centrifugation. The samples were initially agitated in an orbital system for 12hs and then resuspended by ultrasonic vibration for 10min. Then, natural-oriented slides (AD - air-dried) were prepared, saturated in ethylene glycol (EG), and heated at 490 and 550°C (H). The

after-heating ethylene glycol saturation approach was applied (CHRISTIDIS; KOUTSOPOULOU, 2013). Parameter "b" was also analyzed in each sample through reflection (060) after a careful process of disorientation of the particles using a 63  $\mu\text{m}$  sieve with a delicate brush making these particles fall into the sample holder in a disoriented way ("house of cards").

The angular intervals and steps for each type of analysis were: total rock 2.3-72 $^{\circ}2\theta$  in 0.02 $^{\circ}$  step and 1s for time for each step. Clay fraction (<2 $\mu\text{m}$ ) 2.3-28 $^{\circ}2\theta$  in step 0.02 $^{\circ}$ /5s (air-dried and heated) and 6s for the sample saturated with ethylene glycol. Parameter "b" analysis (060) 58-64  $^{\circ}2\theta$  in step 0.02 $^{\circ}$ /20s.

A mathematical deconvolution process of the (001)(4 to 12 $^{\circ}2\theta$ ) and (060) (58 a 64 $^{\circ}2\theta$ ) reflections was applied. The first step is the preliminary identification of the minerals in the sample. The second step is smoothing in the X-ray pattern (K=3, 7 point average). The third step is the subtraction of background noise from the smoothed pattern, thus eliminating the effect of the Lorentz polarization factor. The fourth step consists of calculating the curves following the Gaussian and Lorentzian mathematical model that best fits the experimental pattern, evaluated through the lowest residue obtained. The calculations follow the least-squares or simplex nonlinear down-hill methods. The fifth step is the interpretation of the results obtained, mainly based on the mineralogy estimated in the initial step of the process. The maximum number of elemental curves used in the deconvolution process for most samples studied was three for the (001) reflection and 5 for the (060) reflection.

Some diffractograms were calculated using the newmod $^{\circ}$  program (REYNOLDS, 1985) to test and compare some theoretical interstratified arrangements with those obtained. The most appropriate number of diffraction layers (N) for the (001) reflection of smectites (stevensites/saponites) and kerolites was also compared.

Secondary electron (SE), backscattered electron (BSE), and chemical analyses by energy dispersive spectroscopy (EDS) were performed in the Scanning Electron Microscope (SEM) of the Isotopic Geology Laboratory of UFRGS (LGI) of Center of Petrology and Geochemistry Studies of the Geosciences Institute (CPGq-IGEO), model Jeol JSM-6610-LV, equipped with Bruker XFLASH 5030 EDS detector.

For the study, eight polished slides were C-metalized for chemical and textural study at a voltage of 15eV and 10nA and seven fragment samples prepared with

double Au-C metallization aiming morphological images at a voltage between 8-15keV and 10nA, with an analytical error around 3–5%.

## RESULTS

### PETROGRAPHY

The classification presented by Gomes et al., (2020) presents an adequate approach for the diversity of lithologies present in the pre-salt. However, the present study adopted a methodology that evaluates the clay minerals in different assemblages and has no direct correspondence with this classification, requiring a petrographic quantification of constituents and/or porosity. In addition, the sampling was performed focusing on more clayey levels, and therefore the term used here is lithotype rather than facies since the approach here refers to the main carbonate constituent of the level and does not have a direct correspondence with the sedimentological and/or stratigraphic processes for this rock sequence. Thus, lithotypes serve primarily as an indication of the composition and organization of the levels in which the clays were studied.

### MAIN COMPONENTS

Mud - The sampled intervals correspond to rocks with high clay content. For this reason, all samples present a matrix rich in clay minerals in different preservation conditions. The rock matrix is composed of clay minerals arranged in parallel aggregates forming the main lamination of the rock. These can be the sole constituent or be associated with detrital minerals, forming a hybrid matrix.

When the matrix is composed only of clay minerals, these are mostly yellowish-brown, with lamellar habit and high (3rd order) birefringence, forming aggregates with a continuous optical orientation of the particles parallel to the rock lamination. Less abundantly, clay minerals occur as non-laminated aggregates of very fine particles in massive or chaotic arrangements, with low (1st order) birefringence. Associated with these, locally nodular aggregates with very low birefringence appear. Included in the spherulites and shrubs, peloids of similar composition to the clay matrix commonly occur. Bioclastic constituents occur in small proportions in most rocks. The most important are phosphatic bioclasts, spherical clay-walled organisms, and ostracods.

Levels with a hybrid matrix occur preferentially in the laminite lithotype and also occur in a spherulite lithotype level. This matrix consists of yellow-greenish clay minerals with low birefringence (1st order) and detrital minerals such as quartz, feldspar, mica, and green clay aggregates.

Spherulites - These are the most abundant constituents of the rocks and occur as precipitates displacing the lamination of the clay matrix. They are calcitic, have an approximately spherical shape composed of a fibro-radiated internal structure and a diameter ranging from 0.4 - 1 mm, rarely greater than 1 mm. They often occur associated with calcitic microcrystalline carbonates smaller than 0.4 mm in the form of lenticular aggregates and without fibro-radiated structuring. Spherulites and microcrystalline carbonates are interpreted as eodiagenetic products by the features of displacement and replacement of the matrix by these constituents, in addition to the low degree of compaction seen in these intervals.

Shrubs - This is an important constituent that occurs independently of the spherulites. They are calcitic, have a fascicular crustal shape with growth toward the top of the lamination, and have sizes on average greater than 2 mm. The shrub-rich levels show a non-laminated structure; these constituents possibly precipitate simultaneously with the matrix but at higher growth rates than the clay minerals resulting in matrix preservation only in interstitial portions of these constituents. Transitional forms between spherulites and shrubs occur in spherulite levels and present irregular concentric morphologies. The internal structuring indicates growth towards the top of the succession.

Besides these constituents, diagenetic minerals form from the transformation of the clay minerals and/or carbonates. Silicification processes form microcrystalline and macrocrystalline quartz, and microspherulitic chalcedony. Dolomitization produces rhombohedral, xenomorphic and microcrystalline dolomite, and magnesite bands concordant to lamination. Microcrystalline and framboidal pyrite are also present. The porosity is inexpressive, and when observed in thin sections, it seems to be an artifact of the slide preparation.

## LITHOTYPES

The lithotypes were proposed in order to contextualize the paragenesis of clay minerals. Three lithotypes are proposed: spherulstone (E), shrubstone (S) and laminate (L), based on the predominance respectively of spherulite, shrub and in the



intercalation of levels of microcrystalline calcite and clay minerals. In addition to this designation, an index is added to qualify the significant presence of dolomitization (d) and silicification (s).

The levels classified as E are the predominant ones in the sampled interval. These levels are essentially composed of calcite spherulites and clay minerals (Fig. 3A). The largest quantities of clay minerals are found in this lithotype, especially related to the configuration, size, and quantity of the spherulites. The spherulites, in general, are well preserved, keeping their internal crystallographic orientation and suffering neomorphism in triangular sectors. Locally, stylolitic surfaces are developed, forming amalgamated and intensely recrystallized carbonate levels. In other cases, levels of dolomitization (Fig. 3B) and/or partial silicification of these constituents occur. It is not uncommon for spherulites to present irregularly turbid internal portions, and, in some levels, all spherulites present this feature. Transitional forms between spherulites and shrubs are also associated with E levels, especially in the vicinity of S levels, but they are heterogeneously distributed and, in some cases, can be confused with amalgamated or more intensely recrystallized spherulites. Intraclasts of cryptocrystalline calcite occur locally. The clay minerals present in this lithotype occur as aggregates of the particles with optical continuity and high birefringence (3rd order). Locally occur chaotically oriented fibrous aggregates with low birefringence (1st order). An occurrence of an E level in which a hybrid matrix occurs associated with L lithotype levels.

The predominance of calcite shrubs (fascicular crusts) defines the S levels (Fig. 3C). These levels do not present laminations because these carbonates are probably precipitated simultaneously or alternately with clay minerals. The matrix of this lithotype occurs in the interstices between one shrub and another. This interstitial matrix is composed of lamellar clay minerals of high birefringence (3rd order) associated with non-laminated aggregates that sometimes form nodular aggregates of very low birefringence, both with yellowish-brown coloration (Fig. 3D).

A fine grained parallel lamination characterizes the L lithotype. It is the result from the intercalation of hybrid levels, with clay minerals and siliclastic materials (quartz, mica, feldspar, and aggregates of green clays, possibly celadonite or nontronite), with levels of microcrystalline calcite (Fig. 3E). These levels' magnesian syngenetic clay minerals are yellow-greenish, low (1st order) birefringence, lamellar habit, and form aggregates without optical continuity parallel to the rock lamination. In

these intervals, pyrite occurs heterogeneously disseminated. Rich levels of amorphous organic matter occur in the contacts between one lamination and another, resulting in a dark brown color of these levels.

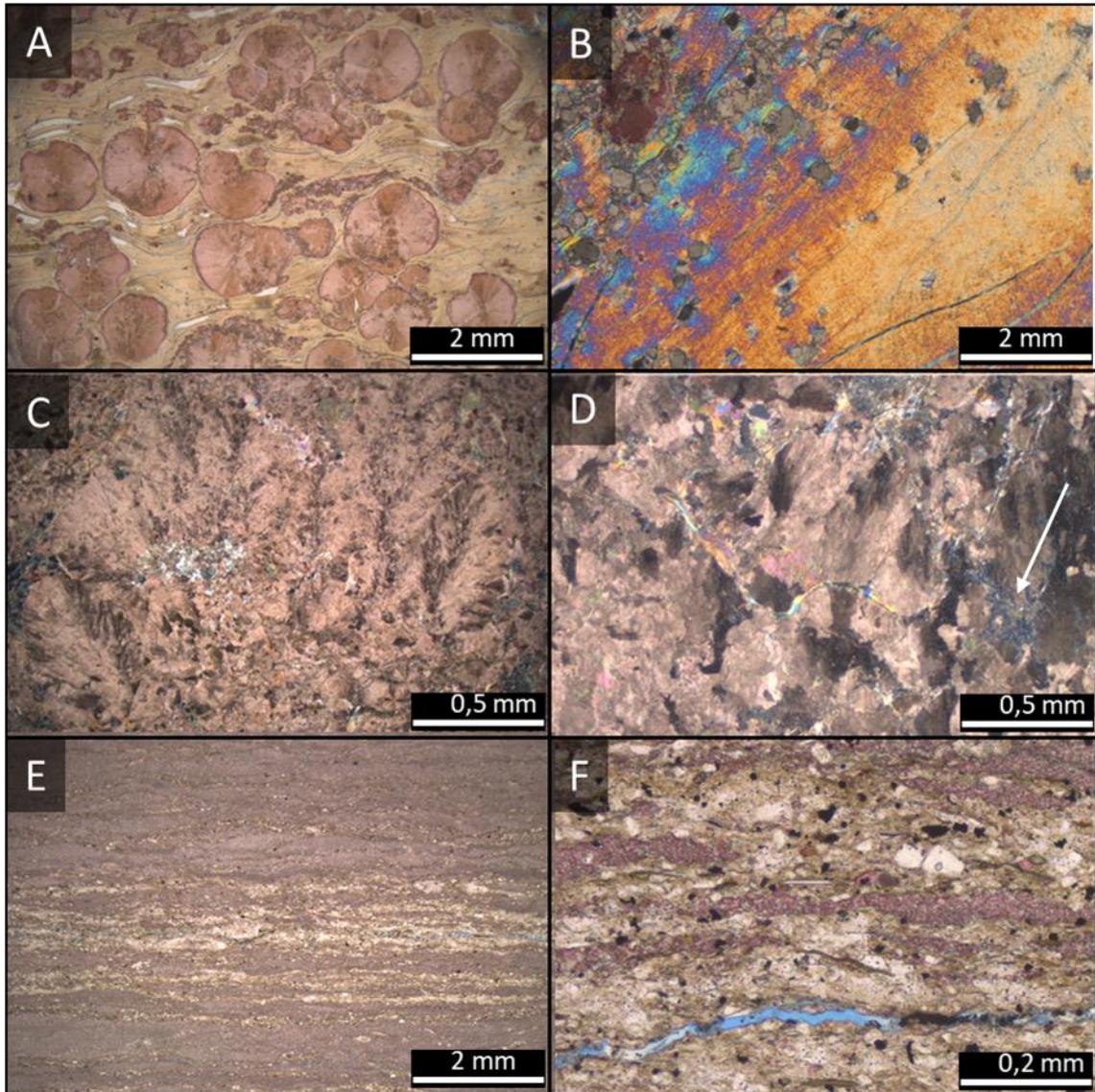


Figure 3: Photomicrographs of general aspects of the lithotypes - lithotype E: (A) well laminated yellowish-brown clay minerals and calcite spherulites (B) detail of partial dolomitization in clay aggregate; - lithotype S: (C) general aspect of shrubs with little interstitial clay minerals (D) thin lamellar, high birefringence clay aggregates disturbed by the shrub growth and non-lamellar aggregates of finer, chaotic, low birefringence clays (arrow); - lithotype L (E) hybrid matrix levels intercalated with microcrystalline calcite (pink ink); (F) detail of the hybrid matrix composed by magnesian clay minerals, quartz, feldspars, and micas, replaced by microcrystalline calcite (pink ink) and pyrite.

lithotypes, partially replacing matrix and spherulites, forming macrocrystalline mosaics and/or in the form microcrystalline silica and microspherulitic chalcedony.

In exceptional cases, intense dolomitization levels (d) occur, forming carbonate lenses (dolomite and magnesite) (Fig. 4A), and xenomorphic microcrystalline dolomites. Irregular portions of laminated cryptocrystalline dolomite replace pseudomorphically the clay matrix (Fig. 4B). Intense silicification (s) occurs forming silica bands replacing clay minerals (Fig. 4C and 4D). Sometimes coating pre-existing carbonates, including dolomite and magnesite. In this classification, only the levels with such intensity of the processes receive the index (d) and/or (s). Even under these conditions of intense transformation, residual clay minerals of these processes are found.

In this sampling, there is the occurrence of a level defined as peloidal (P) (Fig. 4E and 4F). It refers to intervals where cryptocrystalline and lumpy calcite intraclasts occur, of probable microbial origin. These lumpy aggregates, with partial reworking, form intraclasts with a maximum dimension of 3 mm replaced and cemented by macrocrystalline calcite.

## **MINERALOGICAL CHARACTERIZATION**

The following results are presented and discussed according to 3 populations established by lithotype composition and associated clay minerals: Population 1, defined by samples 1515, 1955, 3085 of lithotypes E and S with a pure syngenetic matrix with intense dolomitization (d) and silicification (s) process; Population 2, defined by samples 3215, 3690 and 3850 of lithotypes E and S with pure syngenetic matrix little impacted by transformation processes; Population 3, defined by samples 3750 and 4415 with a hybrid matrix with the predominance of lithotype L.

### **POPULATION 1**

Population 1 is represented by three samples with a pure syngenetic matrix. These samples are characterized by intense dolomitization and/or silicification processes with distinct intensities that result in different degrees of clay mineral preservation.



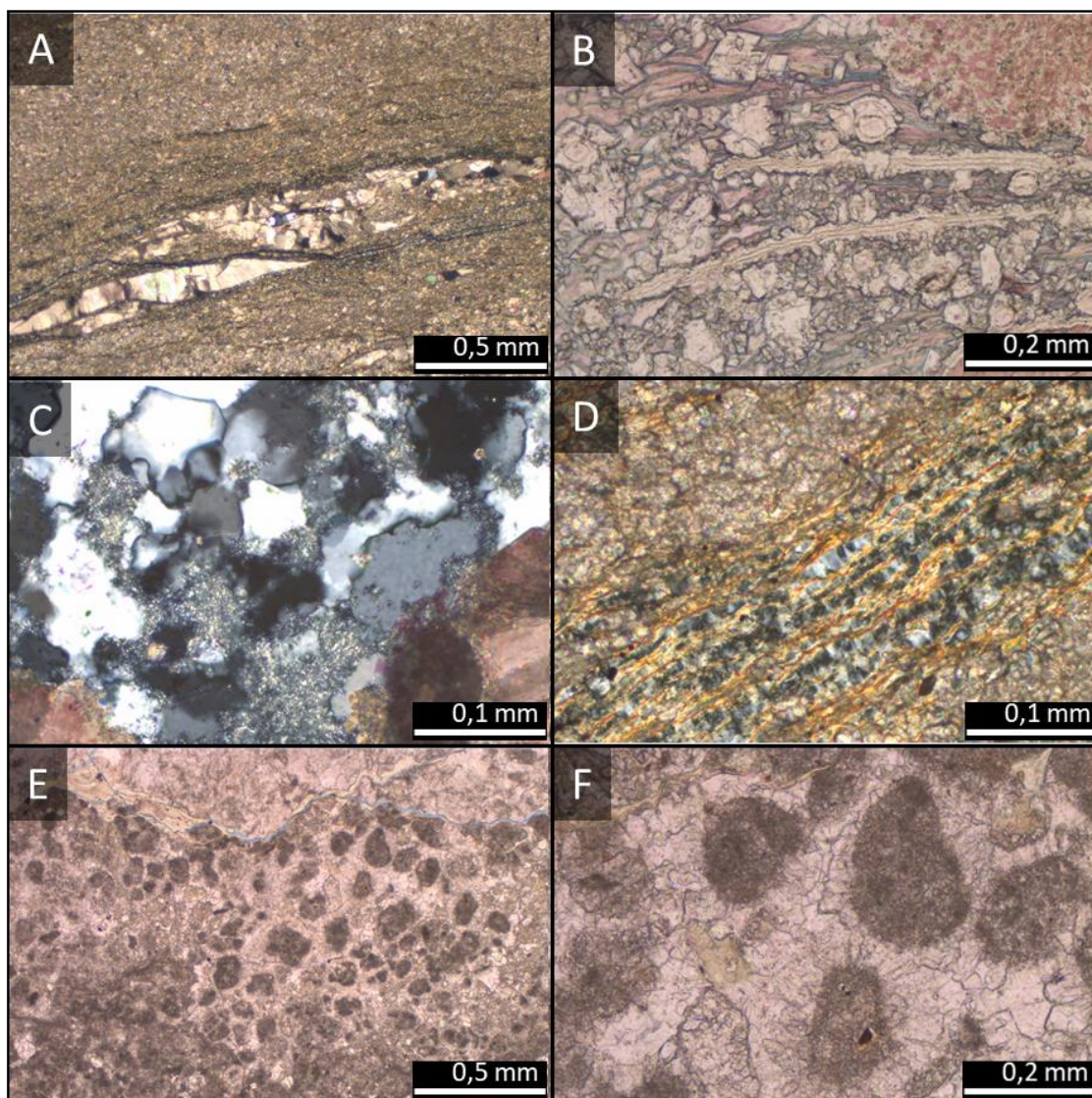
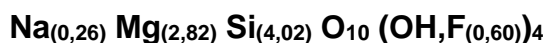


Figure 4: Photomicrographs of general aspects of the diagenetic products: (A) Carbonate lenses in laminated rock replaced by microcrystalline dolomite; (B) Detail of the intense replacement of the matrix and the spherulites by microcrystalline dolomite and magnesite bands; (C) Detail of the interstitial matrix transformation to chaotic fibrous aggregates and general replacement by quartz; (D) Partial replacement of the laminated matrix by microcrystalline quartz in parallel bands; (E) General aspect of lumpy aggregates and peloidal level of the 3215 sample; (F) Detail of the cryptocrystalline peloids replaced and cemented by calcite.

Sample 1515 is composed only of the Es lithotype, with intense silicification capable of replacing clay levels forming bands of microcrystalline quartz with orientation parallel to the rock lamination (Fig. 5a). Dolomitization partially replaces the clay matrix, forming rhombohedral crystals and corrodes the spherulites forming microcrystalline dolomite. Silicification overlaps the dolomitization process by coating part of the spherulites and dolomites present in the matrix (Fig. 5b and 5c).

Sample 1955 shows an even higher degree of these processes, resulting in little preservation of the clay minerals (Fig. 5d). The dolomitization culminates in the formation of magnesite that commonly completely replaces the residual clay mineral laminations. The degree of dolomitization of this sample does not allow precise lithotype identification. However, the fine grain size and absence of shrubs and/or spherulites allows it to be defined as Lds referring to dolomite and silica recrystallization.

Sample 3085 differs from both in that it presents an Ss lithotype level between two Es lithotype levels. In these levels, intense silicification occurs in the shrubs and spherulites and only sporadically in the matrix. In addition, there is a precipitation of late calcite replacing the argillite minerals. The sample shows a milder and more localized intensity of these processes, with less replacement of the clay matrix. The argillaceous laminations are discontinued by the precipitation of carbonates (spherulites and shrubs). Locally it is possible to individualize them into nodular aggregates and chaotic massive aggregates (Fig. 5e). The SEM images show two compositions heterogeneously distributed in the matrix. The compositions correspond respectively to kerolite and stevensite (Fig 5f):



The stevensite in sample 1515 has Na<sup>+</sup> in the interlayer position, and in sample 1955, K<sup>+</sup>. The chemical compositions of the clay minerals in population 1 are shown in the chemiographic representation in figure 6.



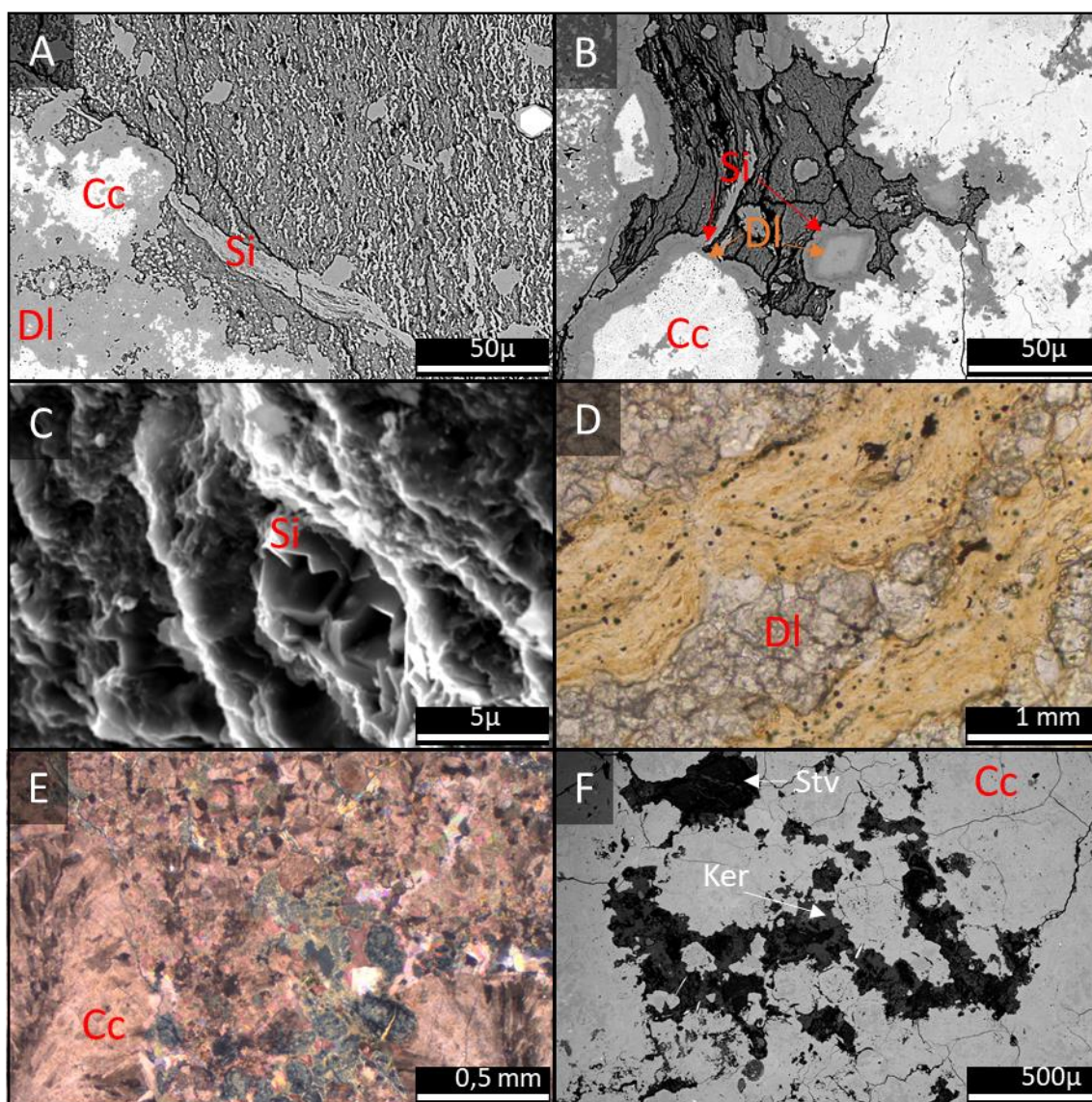


Figure 5: General aspects of the population 1. (A) BSE image of partial replacement of calcite spherulites by dolomite (left corner) and intense silicification of the matrix; (B) BSE image of partial replacement of calcite spherulites by dolomite and further silicification of these constituents and of the clay matrix; (C) SE image of silica precipitated between lamellar aggregates of magnesian clay minerals; (D) photomicrography of the clay matrix remaining from xenomorphic dolomite replacement; (E) photomicrography of the transformed non-lamellar clay aggregates of low birefringence in the interstices of shrubs; (F) BSE image of Stv/Ker and kerolite in the interstitial clay matrix. Cc= calcite, Si= silica, Dl= dolomite, Stv=Stv/Ker, Ker=kerolite.

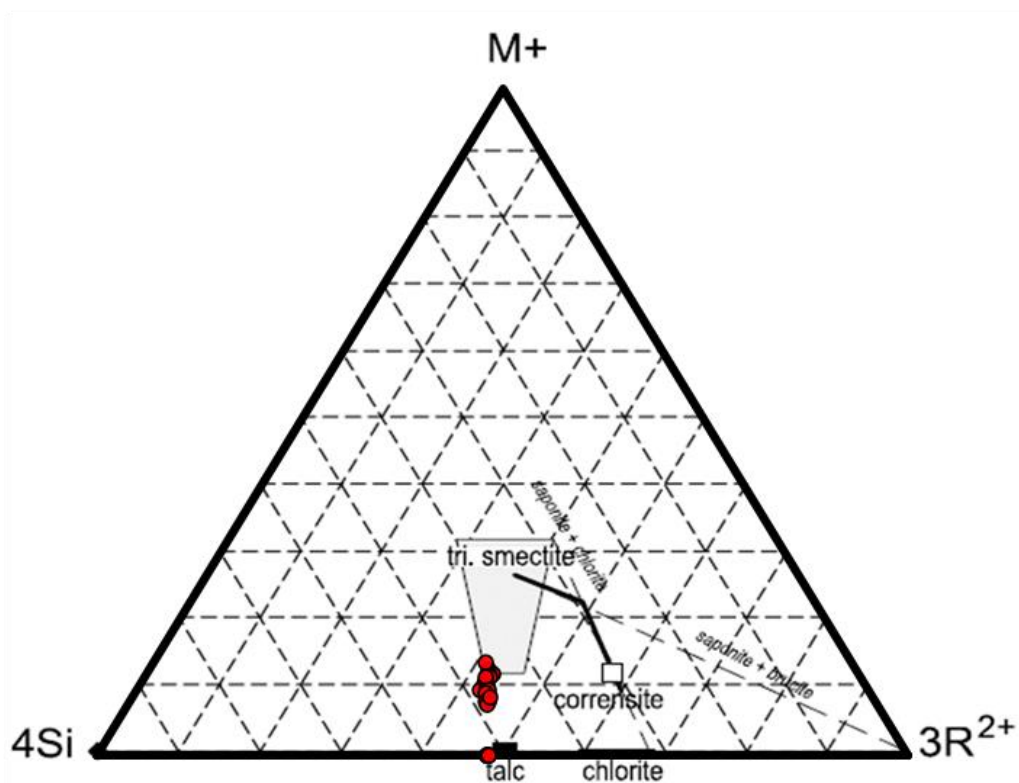


Figure 6: Trioctahedral clays compositions from the population 1 in the system  $4Si-3R^{2+}-M^{+}$  (MEUNIER; INOUE; BEAUFORT, 1991).

Microanalysis of samples 1515 and 1955 clay minerals shows a systematic excess of silica related to the silicification process that promotes the precipitation of microcrystalline silica in the inter-particle porosity (Fig. 5C).

The XRD diffraction patterns are very similar in the three samples, with  $d_{001}$  value of  $15.5\text{\AA}$  in samples 1515 and 3085 for the reflection (001) and  $14.7\text{\AA}$  in sample 1955 that after saturations with ethylene glycol expand to  $16.9\text{\AA}$ , characterizing them as smectites. In all three samples, there is a subordinate, broad reflection with leftward asymmetry at  $9.5\text{\AA}$  that corresponds to kerolite (Fig. 7A).

In the heating tests at  $490^{\circ}\text{C}$  and  $550^{\circ}\text{C}$  of samples 1515 and 3085, the smectite collapses, forming a wider reflection that joins that of the kerolite in the  $9.9-10\text{\AA}$  region. In sample 1955, the smectite and kerolite structure collapse, forming a diffuse band with low counts in the  $9.6\text{\AA}$  region. When saturated with ethylene glycol after these heating, the behavior is different for each sample (Fig. 7B). Sample 1515 shows expansion after heating at  $490^{\circ}\text{C}$ . Sample 1955 shows no expansion, and sample 3085 shows a diffuse band in the  $17\text{\AA}$  region. Saturation in ethylene glycol of the samples heated to  $550^{\circ}\text{C}$  does not cause expansion.

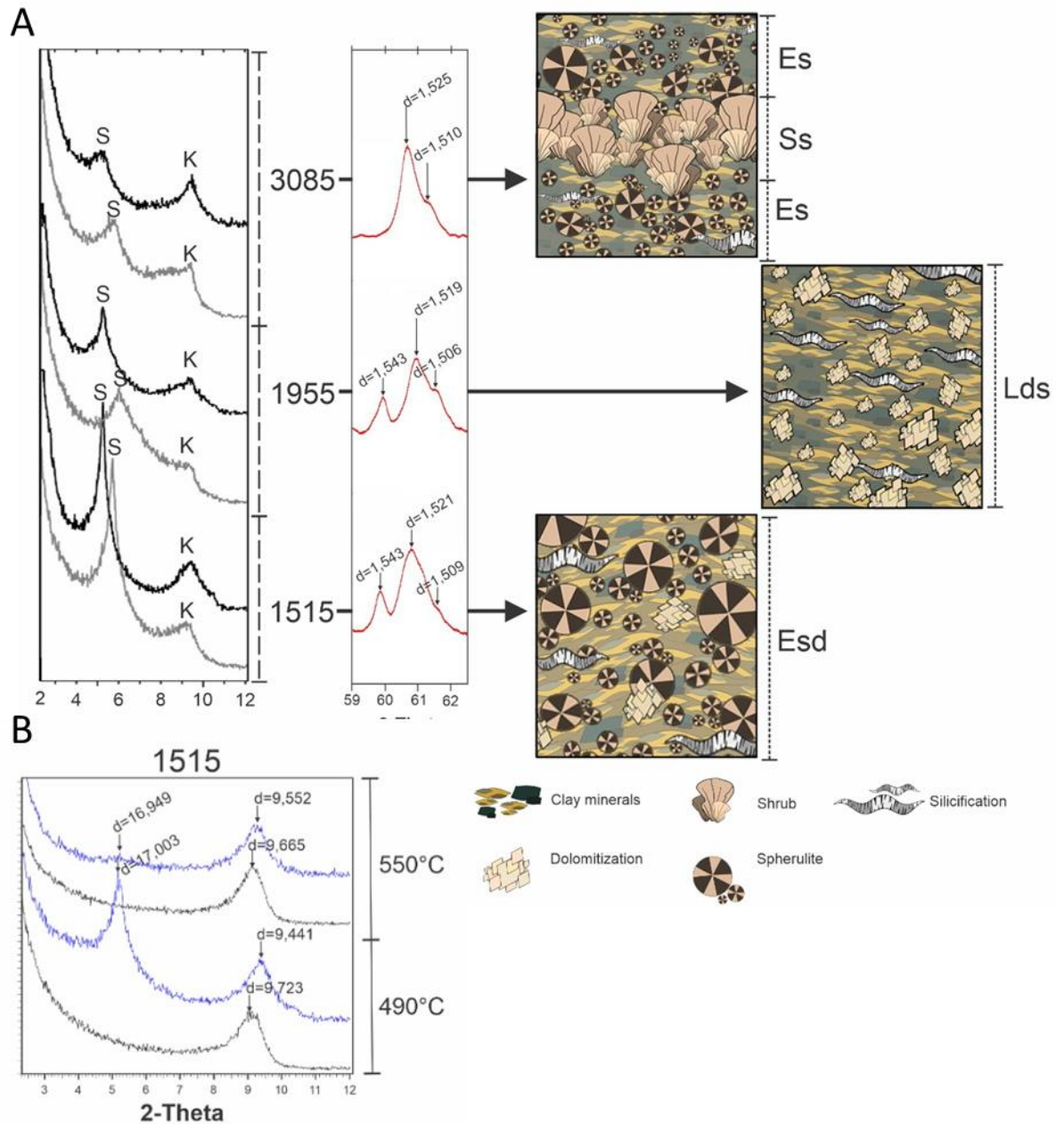


Figure 7: XRD patterns of clay minerals from different lithotypes (schematic representations) of population 1: (A)  $<2 \mu\text{m}$ ,  $2-12 2\theta$  (d001) air-dried (gray) and EG-solvated (black), and  $59-62 2\theta$  (d060); (B) XRD patterns of oriented heated  $490$  and  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (black) and EG-solvated after heating (blue). Es= spherulstone with silicification, Ss= shrubstone with silicification, Lds= laminate with dolomitization and silicification, Esd= spherulstone with silicification and dolomitization.

The results show that the smectites (stevensites) are interstratified with kerolite with a wide predominance of the former. Noteworthy is sample 1955, where the values of the peaks of order  $\geq 2$  that were detected in the XRD when multiplied by the order number result in slightly different d001 values of  $16.928 \text{ \AA}$  (e.g.,  $d=5.594 \text{ \AA}$  (003)  $\times 3$



≠ 16.928 (001)). In modeling with newmod®, it was obtained for these samples Stevensite 85% - Kerolite 15% with N=7.

In the 060 reflections of samples 1515 and 1955 (Fig. 7a), a more intense band is noted in the region at 1.525-1.517Å that may be related to trioctahedral smectite, and in sample 3085, there is a peak at 1.525Å with asymmetry toward 1.52Å. In all three samples, a subordinate band occurs at 1.505-1.51Å.

## POPULATION 2

Population 2 comprises three samples with low degree of transformation of the pure syngenetic matrix, which is ubiquitous in the form of disseminated rhombohedral dolomite and locally microcrystalline silica. The clay minerals have lamellar habit, yellowish-brown color, and high birefringence (3rd order) and are arranged in parallel aggregates forming the main lamination of the rock. The spherulites in these samples show corrosive microcrystalline dolomitization features at the edges of the constituents (Fig. 8A and 8B).

Sample 3215 is composed of the intercalation of three lithotypes. At the base occurs lithotype E, in the intermediate portion occurs a peloidal level (P) with a lumpy texture, and in the top, the lithotype S. The intermediate level is intensely recrystallized by macrocrystalline calcite, and there is no preservation of clay material. In the E and S lithotypes, lamellar clay minerals of high birefringence (3rd order) are kerolite. Locally they are associate with kerolite/smectite mixed-layer heterogeneously distributed (Fig. 8C and 8D).

Sample 3690 is composed only of lithotype E and is the sample with the highest amounts of clay minerals. In it, features of transformation from high-birefringence lamellar clay minerals to low-birefringence fibrous aggregates with chaotic orientation and slightly finer texture are observed at contact with spherulites. Both have kerolite composition.

Sample 3850 is composed only of lithotype E. However, these levels locally exhibit transitional forms between intensely amalgamated shruvs and spherulites. In these levels, the predominant clay mineral is high birefringence lamellar kerolite (Fig. 8E). Locally it is associate with kerolite/smectite mixed-layer heterogeneously distributed (Fig. 8F).

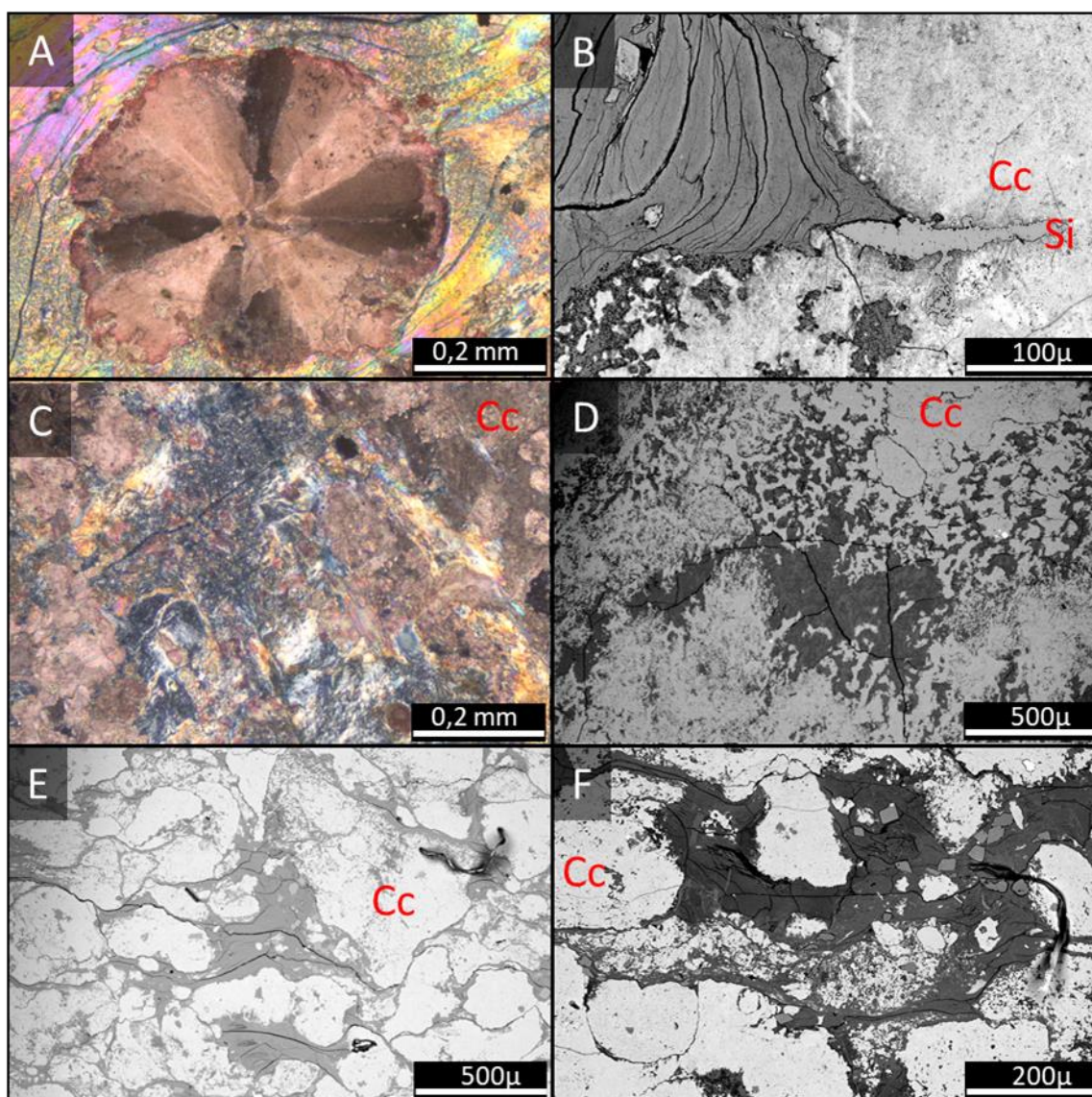
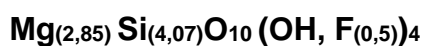
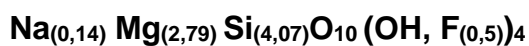


Figure 8: General aspects of the population 2. (A) Photomicrography of calcite spherulite recrystallized in triangular sectors with clay mineral inclusions and edges replaced by microcrystalline dolomite; (B) BSE image of the contact between clay matrix and spherulite with micro-inclusions of clay minerals and localized silicification; (C) Photomicrography of heterogeneous transformation of the syngenitic laminated matrix by chaotic fibrous aggregates; (D) BSE image heterogeneously distributed; (E) BSE image of kerolite interstitial lamellar aggregates between spherulites; (F) BSE image showing fine-grained kerolite (light gray) and Ker/Stv (dark gray) partially replaced by dolomite and calcite.

The determined compositions (Fig. 9) correspond mostly to kerolite, and punctually in some sites occur minerals of stevensitic composition with interlayer  $\text{Na}^+$ . These minerals present a general formula for kerolite and stevensite, respectively:



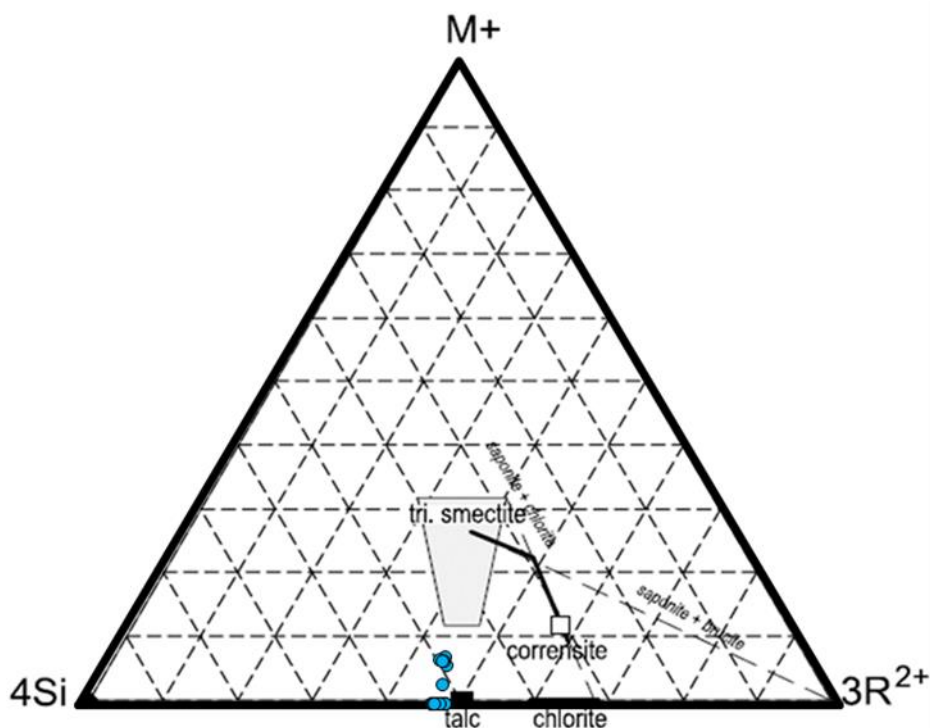


Figure 9: Trioctahedral clay minerals compositions from the population 2 in the system  $4\text{Si}-3\text{R}^{2+}-\text{M}^{+}$  (MEUNIER; INOUE; BEAUFORT, 1991).

The three samples show similar diffractograms, with reflections at  $9.4-9.5\text{\AA}$  with leftward asymmetry in air-dried preparation and after saturation with ethylene glycol, corresponding to reflection (001) of kerolite (Fig. 10). In the heating tests at  $490$  and  $550^{\circ}\text{C}$ , these minerals show no modifications even when saturated with ethylene glycol after these heats.

The reflection (060) of these samples shows a more intense, broad, asymmetric peak between  $1.529-1.525\text{\AA}$  of kerolite and a subordinate band in the region of  $1.50-1.51\text{\AA}$ .

The deconvolutions of the XRD patterns of the reflection (001) in the  $9-10\text{\AA}$  region reported a more intense peak at  $9.45\text{\AA}$  identified as pure kerolite and another subordinate one at  $10.0\text{\AA}$ . Population 2 was similarly modeled by newmod®. The  $10\text{\AA}$  reflection is of much lower intensity than the  $9.45\text{\AA}$  first. By applying newmod®, an interstratification with a wide predominance of kerolite (85%) with 15% stevensite for  $N=1$  was obtained for the second curve.

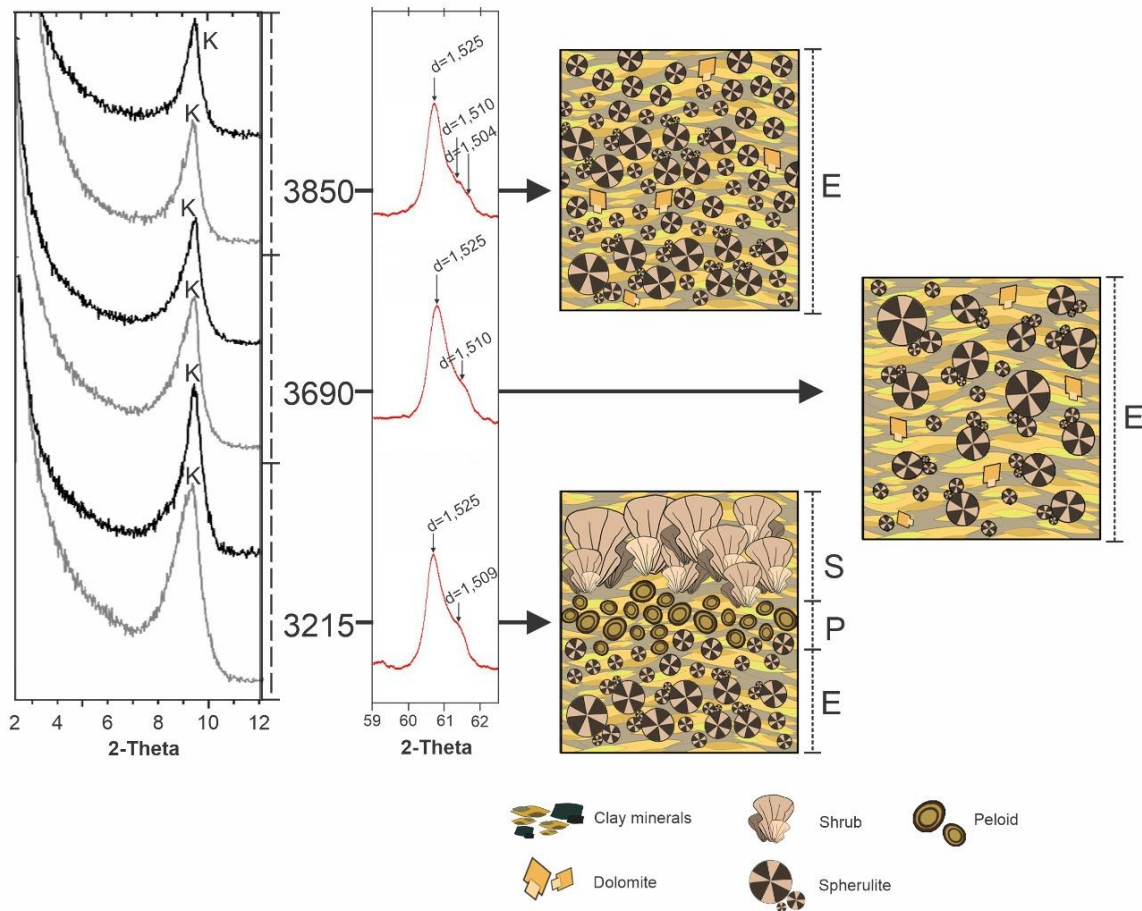


Figure 10: XRD patterns of clay minerals from different lithotypes (schematic representations) of population 2:  $<2 \mu\text{m}$   $2-12 2\theta$  ( $d_{001}$ ) air-dried (gray) and EG-solvated (black), and  $59-62 2\theta$  ( $d_{060}$ ). E= spherulstone, S= shrubstone, P= peloidal level.

### POPULATION 3

Population 3 comprises two samples that show a hybrid matrix with syngenetic clay minerals and detrital constituents such as quartz, micas, feldspars, and aluminous clay minerals (Fig. 11A). In addition, the argillaceous levels are affected by partial replacement by microcrystalline calcite (Fig. 11C and 11D).

Sample 3750 comprises L lithotype levels and an intermediate level composed exclusively of microcrystalline silica and microspherulitic chalcedony. The clayey levels are free of silicification and dolomitization processes. The syngenetic clay minerals show lamellar habit, greenish-yellow coloration, low (1st order) birefringence, and form thin laminated aggregates parallel to the rock stratification and consist of very fine particles mixed with the detrital constituents.



Sample 4415 is composed of a thin basal level of lithotype E cut by a millimeter level of microcrystalline silica and microspherulitic chalcedony. Overlaining these levels occur the lithotype L. The syngenetic clay minerals have the same characteristics as sample 3750 but form slightly thinner levels with higher detrital mineral content, which results in significantly fewer clay minerals in this sample.

The clay minerals of population 3 have lath morphology (Fig. 11B) and saponite composition (Fig. 12), with Al<sup>+3</sup> and Fe<sup>+2</sup> in the octahedron. Two populations were distinguished according to the presence of K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> in the interlayer position, whose general formulas are:

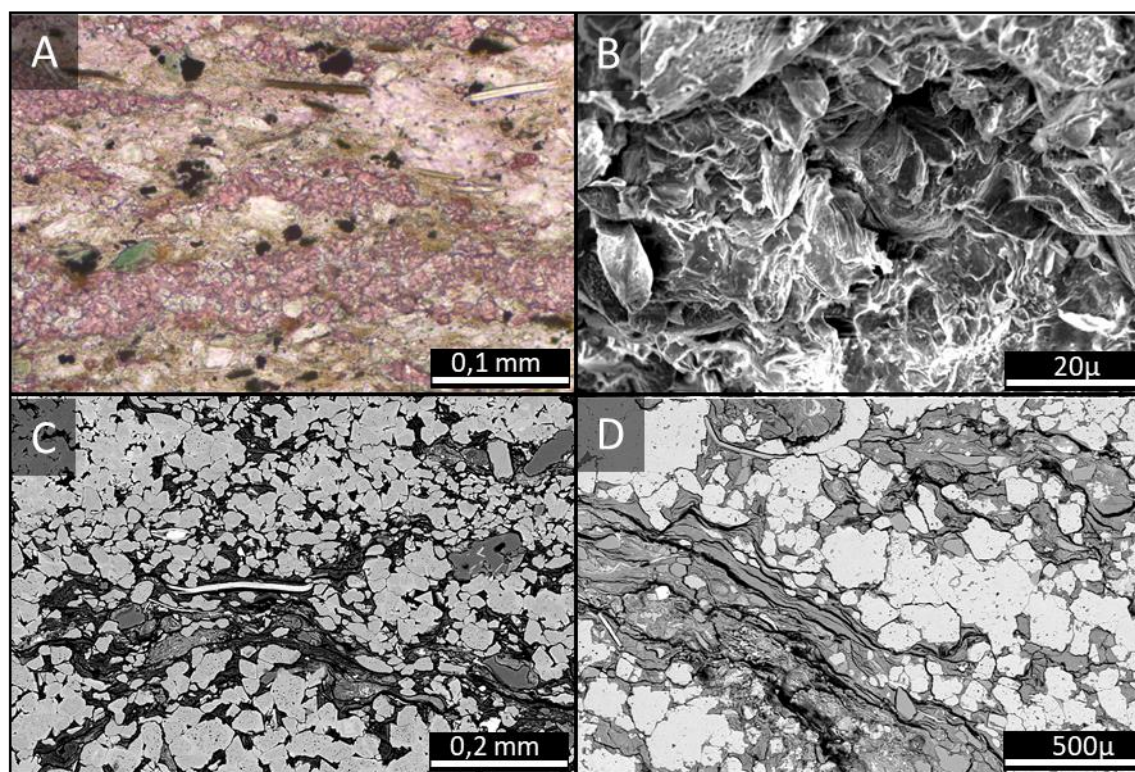
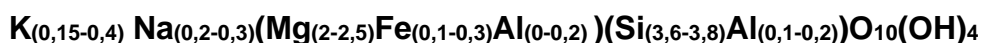
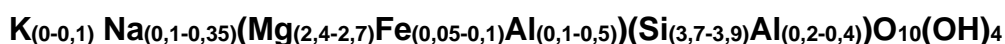


Figure 11: General aspects of population 3: (A) Photomicrography of the hybrid matrix composed of magnesian clay minerals, quartz, feldspar, mica, and massive green clay aggregates replaced by microcrystalline calcite (pink ink) and pyrite; (B) SE image of lath shaped saponite; (C) and (D) BSE image showing levels of hybrid matrix heavily replaced by microcrystalline calcite.

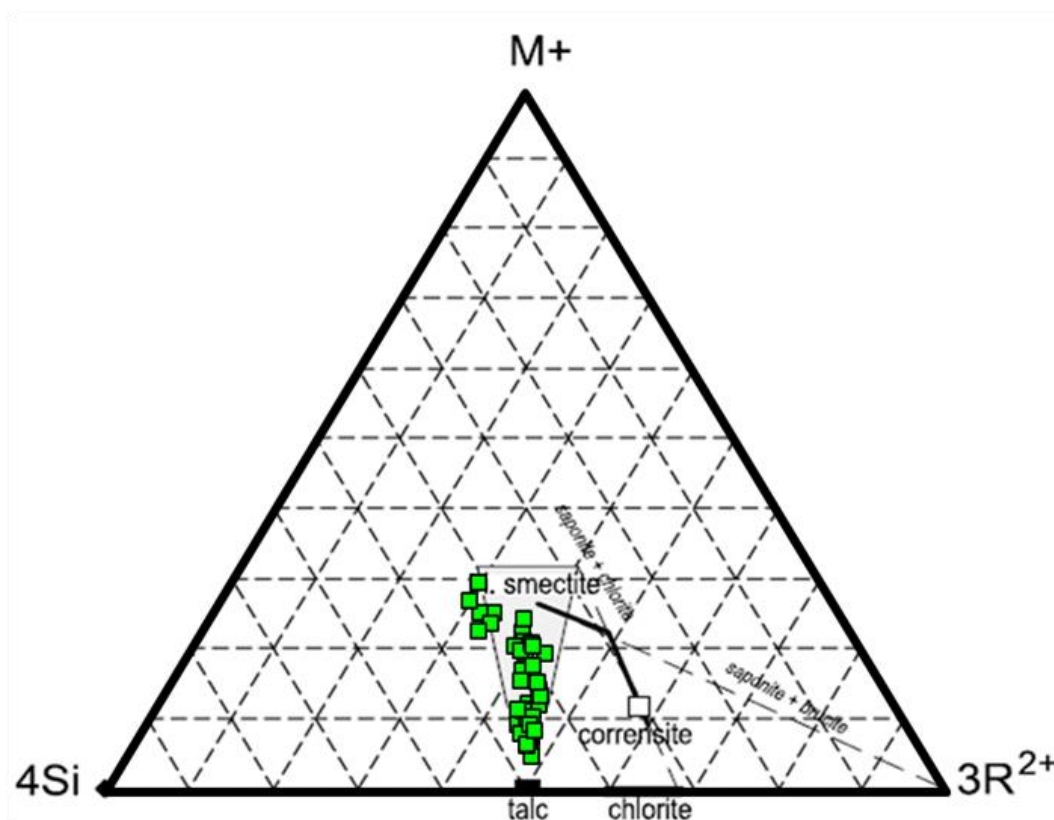


Figure 12: Trioctahedral clay minerals compositions from the population 3 in the system  $4\text{Si}-3\text{R}^{2+}-\text{M}^+$  (MEUNIER; INOUE; BEAUFORT, 1991).

The XRD analyses showed very similar reflections between both samples, with reflection (001) at  $15.1\text{\AA}$  in the air-dried oriented preparations and expansion to  $16.9\text{\AA}$  after saturation with ethylene glycol, indicating the presence of smectite and the discrete peak at  $10.1\text{\AA}$ , of mica and/or illite (Fig. 13a). In the heating tests at  $490$  and  $550^\circ\text{C}$  the smectite collapses to  $9.9\text{\AA}$  preserving a band in the  $12.4\text{\AA}$  region. When saturated with ethylene glycol after these heats, its behavior is one of expansion for both temperatures, a behavior unique to this population (Fig. 13b). In the reflection (060) of these samples, there is a main peak between  $1.525-1.522\text{\AA}$  that can be related to trioctahedral smectite. However, this region presents other asymmetric and diffuse peaks, which can be attributed to the presence of reflections from calcite and other phases in smaller quantities such as micas/illites.

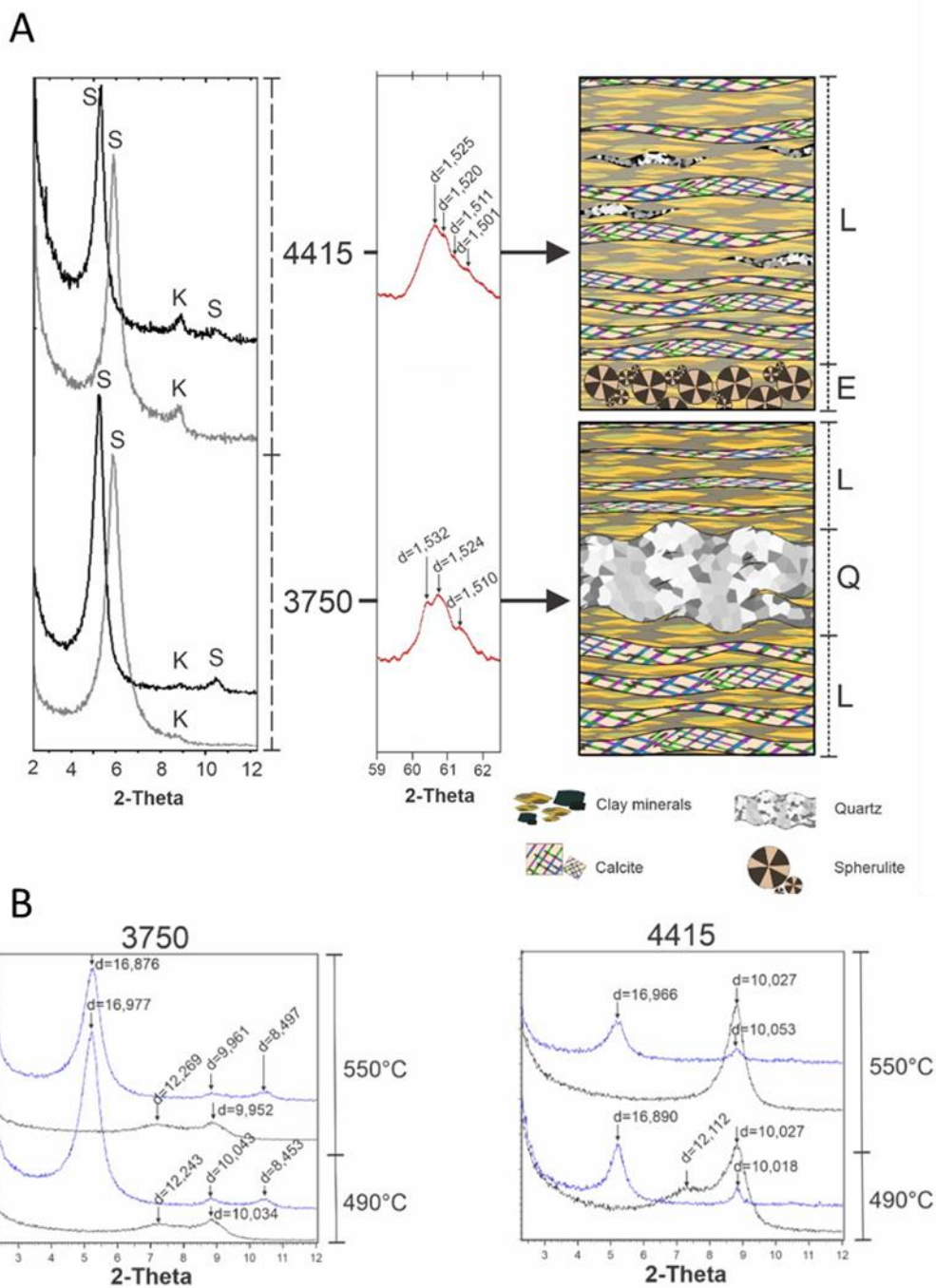


Figure 13: XRD patterns of clay minerals from different lithotypes (schematic representations) of population 3: (A)  $<2\ \mu\text{m}$  2-12  $2\theta$  (d001) air-dried (gray) and EG-solvated (black), and 59-62  $2\theta$  (d060); (B) XRD patterns of oriented heated 490°C and 500°C (black) and EG-solvated after heating (blue). L= laminite, E= spherulite, Q= silica level.

## DISCUSSION

Magnesian clay minerals occur in a great diversity of environments, particularly in alkaline lacustrine. The different species reflect specific physicochemical conditions of the fluid, in addition to paleoenvironmental and paleoclimatic aspects.

Understanding the clay minerals in different contexts of these rocks goes through two questions: (a) What are the clay minerals present in this interval? (b) Which processes and products can characterize the occurrence of the different species? These questions will be discussed by integrating the results and interpreting the occurrences with the geochemical models proposed in the bibliography.

The predominant clay minerals in the borehole log S2 are Al-free-magnesian clays such as kerolite, Stv85/Ker15, and Ker85/Stv15 and locally saponites following what is described for the Barra Velha Formation (Tosca and Wright, 2015). The mixed-layers were identified by XRD and, from modeling of their diffraction pattern, defined as Ker85/Stv15 (N=1) and Stv85/Ker15 (N=7), which have low interlayer charge and plot in the intermediate field between the composition of talc and trioctahedral smectites (MEUNIER; INOUE; BEAUFORT, 1991).

These Mg- clay minerals form in suspension by syngenetic precipitation in the water column and deposit in a low-energy environment eventually composed of fine terrigenous constituents from the lacustrine margin. This understanding is supported by the preservation of primary rock lamination, which is subsequently displaced and disrupted by the precipitation of microcrystalline calcite, spherulites, and shrubs in these sediments in early diagenesis, before compaction. However, this precipitation does not significantly transform the lamellar clay aggregates even when they are included within the carbonates. Therefore, the lithotypes do not represent the variations of clay minerals species.

Diagenetic constituents such as dolomite and silica are post-products of calcite precipitation and locally replace carbonates and the clay minerals. The spherulites locally show corrosion and substitution features of their rims by dolomite and silica. These processes, when more intense, cause the transformation of the residual clay minerals. This is the case of the mineral assemblages present in population 1, where banded microcrystalline silica and microcrystalline dolomite intensely replace the lamellar aggregates composed of kerolite. These processes in this population result in



the presence of heterogeneously distributed non-lamellar aggregates of Stv85/Ker15 mixed-layer that occur in greater proportion in the samples with a higher degree of transformation. The dissolution of clay minerals changes the interparticle fluid composition and can result in the dolomite precipitation and the silicification observed in these rocks (LIMA; DE ROS, 2019).

In population 2, lamellar aggregates of kerolite predominate. The matrix substitution processes are punctual, not very intense, and form rhombohedral dolomite and/or macrocrystalline quartz. Locally the lamellar aggregates are transformed into non-laminate Ker85/Stv15 aggregates that are heterogeneously distributed in the matrix.

The laminated matrix of population 3 is replaced and discontinued by microcrystalline calcite laminations, and chaotic aggregates, dolomite and quartz do not occur. The clay levels are composed of detrital constituents, and the syngenetic matrix is made of saponite.

The presence of kerolite in populations 1 and 2 indicates autogenesis by direct precipitation from solutions or gel from lake water under conditions of high Mg/Si ratios, pH below 9, and high salinity (POZO; CALVO, 2018). The transformation of kerolite results in the formation of Ker85/Stv15 mixed layers and should occur by increasing pH at diagenesis. A similar process gives rise to the Stv85/Ker15 mixed-layer in population 1, but in a more intense matrix transformation condition, as observed in samples 1515 and 1955. The saponites of population 3 possibly represent a mixture of lake and stream water. Their formation is controlled by the composition of the detrital sediments rich in Al, K, and Fe, creating conditions for transformation or authigenic precipitation (POZO; CALVO, 2018). This population indicates episodes of increased input of inherited sediments to the lake, and in these contexts, the clay transformation mechanism is favored (CALVO et al., 1999).

The large-scale occurrence of these magnesian silicates and carbonates may be associated with volcanic environments, and the tholeiitic basalts of Paraná-Etendeka Province could be this source (WRIGHT, 2012). The hypothesis of mantle serpentinization has also been raised as a possible source of the Mg, Si, and Ca present in the formation environment of these rocks (TOSCA; WRIGHT, 2015, PINTO et al., 2017).

Farias et al. (2019) proposed for the Santos Basin, an evaporative model with the influence of hydrothermal fluids related to Walvis Ridge. Evaporation can be the mechanism able to control the high salinity of lake water and trigger the precipitation and deposition of low crystallinity Mg-silicates. It results in calcite precipitation in the lake substrate as a function of the high saturation in calcium carbonate generated by the consumption of Mg<sup>+2</sup> and Si<sup>+4</sup> under the appropriate PCO<sub>2</sub> conditions (WRIGHT; BARNETT, 2015; HERLINGER; ZAMBONATO; DE ROS, 2017). The alternation of spherulites and shubs precipitation may represent geochemical fluctuations of the lake caused by evaporation and variations in the fluid Mg and Si consumption (TOSCA; WRIGHT, 2015).

## CONCLUSION

The precipitation of different carbonate morphologies and lithotypes does not exert significant influence in the variations in the associated magnesian clay species. The key control on the precipitated magnesian silicates is the composition of the water from which these minerals formed, as is the case of saponite that occurs in episodes of greater sedimentary input to the lake and kerolite and Ker/Stv mixed-layers in periods without this influence.

Kerolite is the most abundant clay mineral in the sampled interval and occurs as lamellar aggregates of high birefringence that constitute the lamination of the rock, free of transformation processes.

The Ker<sub>85</sub>/Stv<sub>15</sub> mixed-layer occurs as a localized product of kerolite transformation associated with rhombohedral dolomite and macrocrystalline quartz.

The Stv<sub>85</sub>/Ker<sub>15</sub> mixed-layer occurs as non-laminated aggregates heterogeneously distributed in the carbonate interstices from kerolite transformation. These aggregates predominate where the dolomitization and silicification processes are more intense and widespread.

## REFERENCES

- ALMEIDA, F. F. M.; NEVES, B. B. B.; C.D.R, C. The origin and evolution of the South American Platform. **Earth-Science Reviews**, v. 50, p. 77–111, 2000.
- BENHAMMOU, A.; TANOUTI, B.; NIBOU, L.; YAACOUBI, A.; BONNET, J.P. Mineralogical and physicochemical investigation of mg-smectite from jbel ghassoul, Morocco. **Clays and Clay Minerals**, v. 57, n. 2, p. 264–270, 2009.
- BERTANI, R.T., CAROZZI, A.V. Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous), Campos Basin, offshore Brazil: rift valley stage lacustrine carbonate reservoirs, **I. Journal of Petroleum Geology** 8, p. 37–58, 1985.
- CALVO, J.P.; BLANC-VALLERON, M.M.; RODRÍGUEZ-ARANDA, J.P.; ROUCHY, J.M.; SANZ, M.E. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. In *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*; Thiry, M., Simon-Coinçon, R., Eds.; Special Publications of the **International Association of Sedimentologists**, Oxford, UK. pp. 129–151, 1999.
- CERALDI, T. S.; GREEN, D. Evolution of the South Atlantic Lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. In: CERALDI, T. S.; HODGKINSON, R. A.; BACKE, G. **Petroleum geoscience of the west African margin**. London: Geological Society, 2016
- CHRISTIDIS, G. E.; KOUTSOPOULOU, E. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. **Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 687–696, 2013.
- DIAS, J.L., OLIVEIRA, J.Q., VIEIRA, J.C. Sedimentological and stratigraphic analysis of the Lagoa Feia Formation, rift phase of Campos basin, offshore Brazil: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 18, p. 252–260, 1988.
- DIAS, J.L., *Análise Sedimentológica e Estratigráfica do Andar Aptiano em Parte da Margem Leste do Brasil e no Plato das Malvinas, Considerações Sobre as Primeiras Incursoes e Ingressões Marinhas do Oceano Atlântico Sul Meridional [Ph.D.]*: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 411 p. 1998.
- FARIAS, F. et al. Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications. **Marine and Petroleum Geology**, v. 105, p. 251–272, 2019.

GOLDBERG, K., KUCHLE, J., SCHERER, C., ALVARENGA, R., ENE, P.L., ARMELENTI, G., DE ROS, L.F., 2017. Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin. *Marine and Petroleum Geology* 80, 412–431.

GOMES, J. P.; BUNEVICH, R. B.; TEDESCHI, L. R.; TUCKER, M. E.; WHITAKER, F. F. Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt. ***Marine and Petroleum Geology***, v. 113, 2020.

HERLINGER, R.; ZAMBONATO, E. E.; DE ROS, L. F. Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil. ***Journal of Sedimentary Research***, v. 87, n. 12, 2017.

JONES, B. F.; GALAN, E. Sepiolite and Palygorskite. ***Reviews in Mineralogy and Geochemistry***, v. 19, p. 631-674, 1988.

KHOURY, H. N.; EBERL, D. D.; JONES, B. F. Origin of Magnesium Clays from the Amargosa Desert, Nevada. ***Clays and Clay Minerals***, v. 30, n. 5, p. 327–336, 1982.

LEITE, C.O.N.; SILVA, C. M. A.; DE ROS, L. F. Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin Area, SE Brazil. ***Journal of Sedimentary Research***, v. 90, n. 6, p. 584–608, 2020.

LIMA, B. E. M.; DE ROS, L. F. Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil. ***Sedimentary Geology***, v. 383, p. 55–81, 2019.

MADRUCCI, V., ARAÚJO, C.C., ANJOS, C.W.D., SPADINI, A.R. Depositional paleoenvironment of authigenic magnesium clays in pre-salt of Santos Basin – Brazil. In: **16th International Meeting of Carbonate Sedimentologists**, Bathurst Meeting Mallorca, pp. 152, 2019.

MEUNIER, A.; INOUE, A.; BEAUFORT, D. Smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japna. ***Clays and Clay Minerals***, Vol. 39, No. 4, 409-415, 1991.

MILANI, E.J., RANGEL, H.D., BUENO, G.V., STICA, J.M., WINTER, W.R., CAIXETA, J.M., AND NETO, O.C.P. Bacias Sedimentares Brasileiras, Cartas Estratigráficas: ***Boletim de Geociências da Petrobras***, v. 15, p. 183–205, 2007.

MOREIRA, J. L. P. et al. Bacia de Santos. **Bol. Geosci. Petrobras**, v. 15, p. 53–549, 1 jan. 2007.

PINTO V.H.G., MANATSCHALA G., KARPOFFA A.M., ULRICHA M., VIANA A.R. Seawater storage and element transfer associated with mantle serpentinization in magma-poor rifted margins: a quantitative approach. **Earth Planet Sci.** 459:227–237, 2017.

POZO, M.; CALVO, J.P. Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. In **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications**; Pozo, M., Galán, E., Eds.; Digilabs: Bari, Italy, 2015.

POZO, M.; CALVO, J. P. An overview of authigenic magnesian clays. **Minerals**, 2018.

POZO, M.; GALÁN, E. Magnesian clay deposits: Mineralogy and origin. In **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications**; Pozo, M., Galán, E., Eds.; Digilabs: Bari, Italy, pp.175–227, 2015.

REHIM, H. et al. Talco e Estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos—Possíveis implicações no ambiente deposicional. **XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia**, p. 416–424, 1986.

REYNOLDS, R.C., Jr. NEWMOD(R)®: a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layer clays. Published by the author, R.C. Reynolds Jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire, USA, 1985.

SARTORATO, A.C.L. Caracterização faciológica, estratigráfica e diagenética dos reservatórios carbonáticos da Formação Barra Velha, Bacia de Santos. Master thesis. UERJ, Brazil, 2018.

SOUZA, R.S., ARIENTI, L.M., VIANA, S.M., FALCAO, L.C., CUGLIERI, M.A., SILVA, R.P., LEITE, C.O., OLIVEIRA, V.C., OLIVEIRA, D.M., ANJOS, C., AMORA, R., CARMO, I.D., COELHO, C.E. Petrology of the hydrothermal and evaporitic continental Cretaceous (Aptian) pre- salt carbonates and associated rocks, South Atlantic Santos basin, offshore Brazil. In: **AAPG/ACE Annual Convention & Exhibition**, Salt Lake City, USA, 2018.

TERRA, G.J.S., SPADINI, A.R., FRANCA, A.B., SOMBRA, C.L., ZAMBONATO, E.E., JUSCHAKS, L.C.S., ARIENTI, L.M., ERTHAL, M.M., BLAETH, M., FRANCO, M.P., MATSUDA, N.S., DA SILVA, N.G.C., MORETTI JR., 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. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. **Bol. Geociências Petrobras** 18, 9–29, 2010.

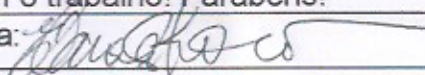
TOSCA, N. J.; WRIGHT, V. P. The Formation and Diagenesis of Mg-Clay Minerals in Lacustrine Carbonate Reservoirs. AAPG Annual Convention and Exhibition, v. 51002, 2014.

TOSCA N.J.; WRIGHT V.P. Diagenetic pathways linked to labile Mg- clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha For- mation, offshore Brazil. In: Armitage PJ, Butcher AR, Churchill JM, Csoma AE, Hollis C, Lander RH, Omma JE, Worden RH (eds) Reservoir quality of clastic and carbonate rocks: analysis, modelling and prediction, vol 435. **Geological Society**, London, pp 33–46, 2015.

WRIGHT V.P. Lacustrine carbonates in rift settings: the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. In: Garland J, Neilson JE, Laubach SE, Whidden KJ (eds) Advances in carbonate exploration and reservoir analysis, vol 370. **Geological Society**, London, pp 39–47, 2012.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. Geological Society Special Publication, v. 418, n. 1, p. 209–219, 2015.

WRIGHT, V. P.; BARNETT, A. J. The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil. *Facies*, v. 66, n. 1, p. 1–18, 2020.

<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação/Tese:	
<b>ESTUDO MINERALÓGICO DOS ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DO PRÉ-SAL DA BACIA DE SANTOS – BRASIL</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: <b>MAURÍCIO DIAS DA SILVA</b>	
Orientador: <b>Prof.<sup>a</sup> Márcia Elisa Boscato Gomes</b>	
Examinador: <b>Profa. Dra. Eliana Satiko Mano</b>	
Data: 05/08/2021	
Conceito: B+	
<b>PARECER:</b>	
<p>Dissertação muito bem escrita e com dados robustos, no entanto, existem alguns pequenos erros de gramática, algumas incoerências teóricas, como Fig. 2, onde a formação da sepiolita necessita de baixa rel Mg/Si e na pag 22, o pH de formação da kerolita deve ser &lt;9 e o pH da estevensita deve ser &gt;9. Também, o objetivo do estudo não ficou muito claro, para que seria utilizada a caracterização dos argilominerais, qual a importância de caracterizar os argilominerais? Acho que faltou deixar claro e destacar que a presença destes argilominerais são marcadores de reservatórios petrolíferos e por isto, sua caracterização é tão importante. Senti falta dos resultados de análises químicas por EDS dos argilominerais estudados.</p> <p>As discussões e a conclusão poderiam ser mais exploradas; como estes dados são usados para a prospecção de petróleo?</p> <p>Mais observações estão comentadas ao longo da dissertação.</p> <p>Muito bom o trabalho! Parabéns!</p>	
Assinatura: 	Data: 05/08/2021
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

## ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

**ESTUDO MINERALÓGICO DOS ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DO PRÉ-SAL DA BACIA DE SANTOS – BRASIL**

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **MAURÍCIO DIAS DA SILVA**

Orientador: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Examinador: **Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica**

Data: 03/08/2021

Conceito: A

### PARECER:

A presente dissertação de mestrado está relacionada à caracterização mineralógica de argilominerais magnesianos em rochas carbonáticas da fase pós-rifte do pré-sal na Bacia de Santos. Tem como principal objetivo, a partir do trabalho de caracterização, além da definição dos argilominerais magnesianos presentes, a discussão sobre os seus processos de formação e as condições para a sua preservação ou transformação.

O tema escolhido pode ser considerado como muito relevante, haja visto o grande interesse atual pelos argilominerais magnesianos no contexto dos reservatórios carbonáticos do pré-sal. O trabalho foi baseado na seleção de 21 amostras de um intervalo de 19 metros de testemunho de sondagem pertencente a Petrobras. Os trabalhos de laboratório envolveram, fundamentalmente, análises petrográficas, por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com microanálises por EDX.

O documento apresentado está bem estruturado e organizado, com boa redação e dividido em duas partes principais: Uma primeira, em português, uma espécie de “resumo do trabalho”; e a segunda, em inglês, na forma de um artigo científico submetido a periódico internacional. Neste último estão o conjunto dos resultados obtidos e a discussão e conclusões mais detalhadas, que não se encontram na primeira parte.

Algumas inconsistências entre as duas partes foram identificadas, e listadas ao final do presente texto, como sugestões para a melhoria do documento final de dissertação de mestrado. Alguns dos principais questionamentos técnicos/conceituais também estão aí apresentados.

De um modo geral, os resultados obtidos são coerentes, com destaque para o minucioso trabalho petrográfico realizado e que juntamente com os resultados de DRX permitiram uma detalhada caracterização dos argilominerais com a segura identificação dos interestratificados presentes, além da sua composição química aproximada por EDX. A discussão apresentada está segura, baseada e amparada, principalmente, em trabalhos da literatura. E que ao final respondem em grande parte aos objetivos levantados quanto as condições de formação e transformação das paragêneses minerais no contexto das rochas estudadas.



Minha principal consideração, neste aspecto, está na abordagem inicial da descrição dos litotipos (pag. 54, início dos resultados) – o que está adequado do ponto de vista de caracterização – porém sem levar em conta a correspondência com as fácies sedimentares, de modo especial as do trabalho de Gomes et al. (2020). Na minha modesta opinião, de um não-sedimentólogo/estratígrafo, o estudo dos argilominerais como indicadores paleoambientais pode se constituir em ferramenta fundamental na correlação com as fácies ou associações de fácies estratigráficas, que são quem definem os ambientes de sedimentação. Isso, naturalmente, não invalida o trabalho, pois os resultados apresentados poderão, obviamente, ser utilizados para integrações/correlações futuras. Além disso, para um trabalho no nível de mestrado e para as condições de adversidade que todos estamos enfrentando, em função da pandemia, considero que o mestrando conseguiu produzir dados significativos, gerando resultados de qualidade, e consolidar um documento coerente e de valiosa contribuição científica para o nível de mestrado.

Meu parecer é de aprovação da dissertação de mestrado de MAURICIO DIAS DA SILVA.

### **Lista de Recomendações**

Pag. 13 – Sugestão do uso de “Palygorskita”, em vez de “paligorsquita”. Minha sugestão é em função de uma padronização que venho seguindo, para nomes de minerais, baseado no Dicionário de Mineralogia e Gemologia do Pércio de Moraes Branco (2008, Editora Oficina de Textos). Tenho usado esse autor por diversas razões, mas principalmente por ele ter sido o consultor de verbetes na área de geociências para os famosos dicionários do Aurélio e Houaiss, além de sempre se manter fiel as origens dos nomes mineralógicos. Por exemplo, Palygorskita vem de Palygorskaya, nos Montes Urais, Rússia, onde foi descoberto. Além de ter uma semelhança maior com o termo em inglês, que é Palygorskite.

Pag. 15 – Cuidado com a quebra de parágrafo, entre o penúltimo e o último parágrafos.

Pags. 15 e 16 – É “Quadro” mesmo ? Não deveria ser Figura, ou mesmo Tabela ?

Pag. 16 – No “Quadro 1”, como o mesmo foi extraído do trabalho de referência do Guggenheim et al. (2006), o título mais correto deveria constar “filossilicatos planares”, como está no original em inglês (Table 2, Classification of planar hydrous phyllosilicates).

Pag. 17 – Com base no que foi descrito anteriormente, no final do primeiro parágrafo da pag. 17, a melhor maneira de classificar a palygorskita-sepiolita seria utilizar também a classificação Guggenheim et al. (2006), que os define como filossilicatos não-planares (Tabela 3 do referido artigo).

Pag. 17 – “Os argilominerais magnesianos constituem um grupo importante dos filossilicatos ricos em magnésio, que.....”. Cuidado com o termo “grupo”, pois ele faz parte da hierarquia de classificação da Tabela 2 do Guggenheim et al. (2006). Neste parágrafo, a palavra “grupo” aparece outras vezes induzindo a confusão conceitual-terminológica. No artigo em inglês, na página 47 (primeira linha do segundo parágrafo da introdução, o termo utilizado passa a ser “família”.

Pag. 30 – Materiais e Métodos - Aqui o testemunho estudado é denominado como “Santos 2”, enquanto no artigo o mesmo é denominado como “S2”. Seria interessante padronizar os termos.

Pag. 30 – Apenas por questão de forma, trazer a Tabela 3 para a página anterior (pag. 29), logo após ser chamada no texto, pois onde se encontra parece pertencer ao capítulo 3 (Materiais e Métodos).

### Para o Artigo

Mesmo com o artigo já submetido, algumas sugestões são apresentadas para a sua melhoria:

- Introdução. Melhorar a sequência e concatenação de parágrafos de modo a constituir um “levantamento de problema” tradicional, em termos de método científico. Por exemplo, o final da introdução (o último parágrafo), em geral, é o que apresenta os objetivos do trabalho, que estão algo fragmentados em parágrafos anteriores. Aqui, o último parágrafo é uma espécie de “resumo de resultados”.

- Pag. 58 – Mineralogical characterization – A descrição das populações com a referência à numeração das amostras fica prejudicada, no caso do artigo, já que a descrição do testemunho Santos 2, que contém essa numeração, aparece apenas na primeira parte do documento (Figura 5). Pois nesse momento é que acabei me dando conta que a referida figura ficaria mais interessante se tivesse o log (descrição estratigráfica) para efeito da correlação com os litotipos descritos.

*Rômulo Fiumi Angelica*

Assinatura:

Data: 03/08/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação/Tese:	
<b>“ESTUDO MINERALÓGICO DE NÍVEIS COM ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS NA BACIA DE SANTOS, PRÉ-SAL BRASILEIRO”</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: <b>MAURÍCIO DIAS DA SILVA</b>	
Orientadora:	Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Co-orientador:	Prof. Dr. André Sampaio Mexias
Examinador: Prof. Dr. <b>Everton Marques Bongioiolo</b>	
Data: 03/08/2021	
Conceito: A - EXCELENTE	
PARECER:	
<p>A dissertação de Maurício Dias da Silva é bem escrita e ilustrada. Raros erros de digitação/concordância facilitam a leitura e o entendimento do conteúdo por parte do leitor. É um trabalho importante e relevante no entendimento dos argilominerais magnesianos do pré-sal brasileiro, sendo compatível com nível de mestrado.</p> <p>A “Parte I” é bem organizada e discute a importância, características e contexto das amostras estudadas no entendimento dos argilominerais no ambiente do pré-sal, introduzindo o leitor à temática da dissertação e fornecendo uma base importante para os conteúdos apresentados posteriormente. Apresenta claramente os objetivos (1 – Introdução) e uma boa compilação dos trabalhos anteriores sobre o tema de estudo (2 – Estado da Arte). São revisados e discutidos muito bem aspectos de classificação, estrutura e composição química de argilominerais, sobretudo os magnesianos (tema de estudo) e suas condições ambientais de formação, estabilidade e transformação. O contexto geológico regional aborda a área amostrada – Bacia de Santos em termos geológicos, regionais e estratigráficos, além da importância no contexto da exploração brasileira de óleo e gás. É ainda abordada a relação de argilominerais no ambiente do pré-sal, em termos de classificação, composição, gênese e forma de ocorrência. Os métodos de investigação utilizados são descritos de forma completa e compreensível (3 – Materiais e Métodos). Os resultados (4 – Resumo dos resultados e discussões) são bem apresentados, enquanto que as discussões foram privilegiadas no texto do artigo científico. As conclusões do trabalho (5 – Conclusões) são pertinentes e baseadas nos resultados obtidos.</p> <p>A “Parte II” contém um artigo científico submetido ao periódico <i>Minerals</i>. Pequenas correções serão feitas pelos revisores, e não comprometem o conteúdo científico. Aspectos petrográficos, composicionais e estruturais são bem ilustrados e discutidos, com interpretações/conclusões coerentes com os resultados, e dados da literatura. A submissão é relevante e contribui cientificamente ao tema</p>	

abordado.

Por fim, parabenizamos o mestrando, orientadores e colaboradores pelo trabalho apresentado.



Assinatura:

Data: 03/08/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: