

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

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO  
YACORAITE, BACIA DE SALTA, ARGENTINA**

**GABRIELA HUSTER SIMCH**

ORIENTADOR – Prof. Dr. André Sampaio Mexias

CO-ORIENTADORA – Prof. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Porto Alegre, 2023

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

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO  
YACORAITE, BACIA DE SALTA, ARGENTINA**

**GABRIELA HUSTER SIMCH**

ORIENTADOR – Prof. Dr. André Sampaio Mexias

CO-ORIENTADORA – Prof. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Silvana Bressan Riffel – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Dra. Rosália Barili da Cunha – Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre, 2023

### CIP - Catalogação na Publicação

Huster Simch, Gabriela  
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO YACORAITE,  
BACIA DE SALTA, ARGENTINA / Gabriela Huster Simch. --  
2023.

133 f.

Orientador: André Sampaio Mexias.

Coorientadora: Marcia Elisa Boscato Gomes.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,  
2023.

1. Geoquímica. 2. Argilominerais. 3. Formação  
Yacoraite. 4. Autigênese. I. Sampaio Mexias, André,  
orient. II. Boscato Gomes, Marcia Elisa, coorient.  
III. Título.

Dedico esta dissertação ao meu pai, João Cesar,  
geólogo e grande inspiração na minha carreira.  
Obrigado pelo incentivo, pela paixão pela profissão  
e por sempre acreditar em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de começar agradecendo a meus pais e meu irmão, por todo o apoio, incentivo e amor incondicional que sempre me deram ao longo da minha vida. Agradeço também aos meus amigos, por terem estado ao meu lado, me motivando e dando suporte emocional nos momentos difíceis e sendo a melhor companhia nos momentos felizes.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores, André e Márcia, pela paciência, dedicação, sabedoria e inspiração ao longo deste projeto. Seus conselhos e orientações, junto com a professora Carla, foram fundamentais para o sucesso do meu trabalho, e eu me sinto honrado por ter tido a oportunidade de trabalhar com profissionais tão experientes e competentes.

Agradeço também aos meus colegas do grupo de pesquisa, pelo companheirismo, colaboração e troca de conhecimentos. Foi um prazer trabalhar com vocês e aprender tanto ao longo desses anos de pesquisa.

Por fim, gostaria também de expressar gratidão à Petrobras pelo financiamento deste projeto. Sem o apoio financeiro da empresa, este trabalho não teria sido possível. Agradeço a confiança depositada em mim e no meu trabalho, e espero que os resultados desta pesquisa possam contribuir para o avanço do conhecimento sobre os argilominerais magnesianos.

Muito obrigado a todos por fazerem parte da minha trajetória acadêmica e profissional, e por me ajudarem a chegar até aqui.

## RESUMO

Nas últimas duas décadas, o estudo de sistemas lacustres tem ganhado crescente interesse devido à sua relevância na exploração de hidrocarbonetos, como é o caso do sistema pré-sal. Nesse contexto, a Bacia de Salta se destaca, com a Formação Yacoraite (Maastrichtiano) sendo um alvo crucial de estudos geológicos. Esta formação, caracterizada por depósitos predominantemente lacustres de rochas carbonáticas em um ambiente de rifte intracontinental, assume uma importância adicional na compreensão dos reservatórios de hidrocarbonetos. O objetivo deste trabalho é compreender a natureza e a formação dos argilominerais autigênicos e diagenéticos na Formação Yacoraite, buscando possíveis analogias com os argilominerais do pré-sal. Além disso, almeja-se elucidar as condições geoquímicas e os processos envolvidos na gênese desses argilominerais. Amostras fornecidas pela Petrobras foram submetidas a diversas técnicas de caracterização petrológica, mineralógica e química, revelando sete fácies sedimentares e quatro associações de fácies distintas. Estas associações refletem fatores climáticos e energéticos do sistema lacustre, tais como espaço de acomodação, espessura da lâmina d'água e aporte sedimentar. A presença recorrente de oólitos alternando entre camadas de calcita e dolomita indica variações cíclicas na disponibilidade de Mg. As associações de fácies e as condições paleoambientais influenciam a composição dos argilominerais, que se formaram por meio de processos diversos, incluindo a autigênese de estevensitas e saponitas, ilitização de esmectitas e formação de cloritas e corrensitas via alteração de minerais magnesianos. As esmectitas autigênicas foram diretamente influenciadas pela atividade microbiana, sugerindo condições de pH e salinidade elevados no ambiente lacustre. O processo de ilitização de esmectitas gerou camadas mistas de ilita/esmectita e ilitas, com a fonte de K e Al proveniente dos minerais detríticos. Comparativamente, os argilominerais da Formação Yacoraite diferem dos do pré-sal brasileiro, embora compartilhem mecanismos de formação similares.

**Palavras-chave: Formação Yacoraite; argilominerais magnesianos; autigênese; pré-sal brasileiro.**

## ABSTRACT

In the last two decades, the study of lacustrine systems has gained increasing interest due to its relevance in hydrocarbon exploration, as in the case of the pre-salt system. In this context, the Salta Basin stands out, with the Yacoraite Formation (Maastrichtian) being a crucial target of geological investigations. This formation, characterized by predominantly lacustrine deposits of carbonate rocks in an intracontinental rift environment, assumes an additional importance in understanding hydrocarbon reservoirs. The objective of this work is to comprehend the nature and formation of authigenic and diagenetic clay minerals within the Yacoraite Formation, seeking potential analogies with pre-salt clay minerals. Additionally, it aims to elucidate the geochemical conditions and processes involved in the genesis of these clay minerals. Samples provided by Petrobras underwent diverse techniques of petrological, mineralogical, and chemical characterization, revealing seven distinct sedimentary facies and four associations of facies. These associations reflect climatic and energetic factors of the lacustrine system, such as accommodation space, water depth, and sediment input. The recurring presence of ooids alternating between layers of calcite and dolomite indicates cyclic variations in Mg availability. The associations of facies and paleoenvironmental conditions influence the composition of clay minerals, which formed through various processes, including the authigenesis of stevensite and saponite, illitization of smectites, and the formation of chlorite and corrensite through alteration of magnesian minerals. Authigenic smectites were directly influenced by microbial activity, suggesting high pH and salinity conditions in the lacustrine environment. The process of illitization of smectites generated illite/smectite interstratifications and illites, with the source of K and Al originating from detrital minerals. Comparatively, the clay minerals of the Yacoraite Formation differ from those of the Brazilian pre-salt, although they share similar formation mechanisms.

**Key-words:** Yacoraite Formation; magnesian clayminerals; authigenesis; brazilian pre-salt.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coluna estratigráfica no Cretáceo Inferior das bacias de Campos e Santos, modificada de Wright e Barnett (2020).....	20
Figura 2. Mapa de localização da Bacia de Salta e de suas sub-bacias, bem como de seus altos estruturais. Modificado de Guimarães (2014) e Salfity e Marquillas (1994). .....	22
Figura 3. Carta estratigráfica do Grupo Salta, com depósitos do Neocomiano Superior ao Eoceno Superior (os campos cinzas representam hiatos), em conjunto com a distribuição espacial e temporal simplificada dos principais ambientes sedimentares do Grupo Salta. Modificado de Marquillas <i>et al.</i> (2005).....	24
Figura 4. Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos da Fm. Yacoraite na sub-bacia de Metán, com as amostras de diferentes membros discriminadas. Os campos indicam a tendência principal para cada membro e as amostras da Fm. Tunal (sobrepota à Fm. Yacoraite) também estão plotados. Modificado de Marquillas <i>et al.</i> (2007). ....	27
Figura 5. Estrutura básica de um argilomineral. (A) Folha tetraédrica, composta por tetraedros ligados por seus cantos, formando uma rede do tipo hexagonal em duas dimensões; (B) folha octaédrica, com os octaedros ligados pelo compartilhamento das bordas; (C) camada 1:1, formada pela combinação de uma camada tetraédrica com uma camada octaédrica e (D) camada 2:1, formada pela combinação de camada tetraédrica-octaédrica-tetraédrica. Extraído de Guggenheim (2015).....	29
Figura 6. Os cinco grupos básicos de filossilicatos com base na configuração de camadas (1:1 e 2:1), configurações tri e dioctaédricas além da carga entre as camadas (x). As distâncias camada a camada são dadas em Å e são úteis na identificação do grupo por difratometria de raios X. Modificado de Guggenheim (2015). ....	31
Figura 7. Espaçamento basal para estruturas do tipo 2:1 sem camada de água e com 1 e 2 camadas de água. Modificado de Velde (1995). ....	33
Figura 8. Exemplos de camadas mistas regulares e irregulares, com tipos de camada unitária A e B. Modificado de Velde (1995). ....	34
Figura 9. Coluna estratigráfica cedida pela Petrobras com 17 das 35 amostras destacadas em vermelho. ....	37
Figura 10. Fluxograma esquemático para a diferenciação de esmectitas trioctaédricas. Modificado de Christidis e Koutsopoulou (2013). ....	40
Figura 11. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo formado por amostras majoritariamente siliciclásticas. ....	43



Figura 12. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo formado por amostras majoritariamente carbonáticas.....	44
Figura 13. Difratoogramas das amostras G114 e G165, de composição majoritariamente siliciclástica, tendo quartzo (Qz), feldspatos (Kf e Pl) e mica/ilita (M/I) como principais constituintes, porém com a presença de esmectita (Sm), calcita (Ca) e analcima (An). .....	47
Figura 14. Difratoogramas das amostras G200 e G208, de composição majoritariamente carbonática, tendo calcita (Ca), dolomita (Do) e esmectita (Sm) como principais constituintes, porém com a presença de minerais siliciclásticos como quartzo (Qz), plagioclásio (Pl) e mica/ilita (M/I). .....	48
Figura 15. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da amostra G87, pertencente ao Grupo 1. Se encontram identificadas as fases minerais estevensita (St) e mica/ilita (M/I). .....	49
Figura 16. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da amostra G108, pertencente ao Grupo 2. Se encontram identificadas as fases minerais estevensita (St), mica/ilita (M/I), quartzo (Qz) e dolomita (Do). .....	50
Figura 17. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da amostra G112, pertencente ao Grupo 3. Se encontram identificadas as fases minerais saponita (Sp), mica/ilita (M/I) e quartzo (Qz). .....	51
Figura 18. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da amostra G169, pertencente ao Grupo 4. Se encontram identificadas as fases minerais clorita (Chl) e mica/ilita (M/I). .....	52
Figura 19. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da	

amostra G202, pertencente ao Grupo 5. Se encontram identificadas as fases minerais corrensita (Co) e mica/ilita (M/I). .....	53
Figura 20. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – <i>air dried</i> ), glicolada (EG – <i>ethylene glycol</i> ), aquecida a 550°C (H – <i>heated</i> ) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – <i>ethylene glycol after heating</i> ) de fração < 2µm da amostra G152, pertencente ao Grupo 6. Se encontram identificadas as fases minerais mica/ilita (M/I). .....	54
Figura 21. Difratogramas referentes ao parâmetro b (reflexão 060) de 6 amostras, sendo possível identificar três argilominerais distintos, como esmectita trioctaédrica (Smc1), esmectita dioctaédrica (Smc2) e ilita (Ill), além de outros minerais subordinados, como o quartzo. ....	56
Figura 22. Decomposição das reflexões em 10Å das amostras G112 e G114, sendo a coluna da esquerda correspondente às análises de amostra natural e a coluna da direita correspondente às análises de amostra glicolada. ....	57
Figura 23. Amostras representantes do grupo dos Pelitos Arenosos Laminados. (A) Amostra G90, laminação marcada pelo alinhamento dos grãos de mica ( <i>mic = mica</i> ); (B) amostra G119, grãos de pirita ( <i>py = pyrite</i> ) também marcando a laminação; (C) amostra G112B, argilomineral marrom ( <i>claymin = claymineral</i> ) por entre os grãos siliciclásticos e (D) amostra G108, comum associação da fácies dos Pelitos Arenosos Laminados ( <i>LSM = Laminated Sandy Mudstones</i> ) com outras fácies carbonáticas, no caso, com um <i>Packestone</i> Oolítico ( <i>OP = Oolitic Packestone</i> ). Todas as fotos foram tiradas à luz natural. ....	59
Figura 24. Amostras representantes do grupo dos Pelitos Arenosos Maciços. (A) Amostra G94 representando o aspecto geral das rochas deste grupo, formadas por grãos siliciclásticos ( <i>silic. grains = siliciclastic grains</i> ), fragmentos de grãos aloquímicos ( <i>allochem. grains = allochemical grains</i> ) e matriz argilizada ( <i>clay-rich matrix</i> ); (B) amostra G158B com oncolito policomposto ( <i>polyc. oncoïd = polycomposite oncoïd</i> ) em meio aos grãos siliciclásticos; (C) amostra G164 com grãos siliciclásticos angulosos ( <i>silic. grains</i> ) e matriz argilizada ( <i>clay-rich matrix</i> ) e (D) amostra G169 mostrando a estrutura maciça e grãos siliciclásticos bem selecionados. Todas as fotos foram tiradas à luz natural. ....	60
Figura 25. Amostras representantes do grupo dos <i>Packestones</i> Oolíticos. (A) Amostra G108 retratando o aspecto geral das rochas deste grupo, formadas por grãos aloquímicos como oólitos ( <i>ooïd</i> ), oncolitos ( <i>oncoïd</i> ) e peloides ( <i>peloid</i> ) bem	

selecionados e com contatos côncavo-convexos e suturados entre si; (B) amostra G214 com grãos aloquímicos (*allochem. grains*) em matriz formada por grãos de quartzo, feldspatos e micas (*silic. matrix = siliciclastic matrix*); (C) amostra G215 mostrando uma associação comum entre níveis ricos em aloquímicos (*allochem. rich lvl = allochemical rich level*) e níveis argilosos (*clay-rich lvl = clay-rich level*) (D) amostra G215 exibindo o interstício entre os grãos aloquímicos formado por cristais de calcita (*cal = calcite*) e grãos detríticos (*silic. grains*). As fotos A, B e C foram tiradas à luz natural, enquanto a foto D foi tirada à nicóis cruzados. ....61

Figura 26. Amostras representantes do grupo dos *Grainstones* Oolíticos. (A) Amostra G211 com as fácies *Grainstone* Oolítico (*OG = Oolitic Grainstone*) na porção superior e *Packestone* Oolítico (*OP*) na porção inferior separadas por uma lente argilosa (*clay-rich lvl*); (B) amostra G211 com grãos siliciclásticos (*silic. grains*) angulosos esparsos na matriz quase ausente dos aloquímicos (*allochem. grains*); (C) amostra G120 exemplificando os grãos aloquímicos (*allochem. grains*) presentes, com destaque para um esferulito (*spherulite*) e (D) amostra G120 exibindo cristal de calcita (*cal*) na matriz submetido a processo de alteração. As fotos A e B foram tiradas à luz natural, enquanto as fotos C e D foram tiradas à nicóis cruzados. ....62

Figura 27. Amostras representantes do grupo dos *Microbialitos* Lenticulares. (A) e (B) Amostras G92 e G112A, respectivamente, exibindo a morfologia lenticular carbonática característica do grupo; (C) amostra G112A com lentes argilosas (*clay-rich lvl*) por entre os grãos carbonáticos e (D) amostra G112A com grãos de calcita (*cal*) em matriz formada por calcita microcristalina e romboedros de dolomita (*rombo. dol. = rhombohedral dolomite*), acompanhados de lente argilosa marrom (*clay-rich lvl*). Todas as fotos foram tiradas à luz natural. ....63

Figura 28. Amostras representantes do grupo dos *Microbialitos* Tabulares. (A) Amostra G208 exibindo a morfologia tabular e as diferentes ocorrências de calcita, que além de grãos (*cal. grains = calcite grains*), pode ocorrer de forma radial (*radial cal. = radial calcite*) ou microcristalina (*microc. cal. = microcrystalline calcite*); (B) amostra G213 exibindo alternância de tamanho dos grãos carbonáticos, além da diferença de cor dada pela quantidade de dolomita; (C) amostra G122 com fragmento fóssil (*fossil frag. = fossil fragment*) e (D) amostra G208, com argilominerais tabulares (*claymin*) circundando cristais de calcita (*cal*). ....64

Figura 29. Amostras representantes do grupo dos *Microbialitos* Dômicos. (A) Amostra G208 exibindo a morfologia característica do grupo; (B) amostra G209 com crostas de

calcita radial ( <i>radial cal.</i> ); (C) amostra G208 apresentando cristais de calcita ( <i>cal</i> ) circundados por argilominerais ( <i>claymin</i> ) e (D) amostra G209 exibindo matriz carbonática ( <i>carb. matrix = carbonatic matrix</i> ) com grãos detríticos esparsos ( <i>silic. grains</i> ) e argilominerais ( <i>claymin</i> ).....	65
Figura 30. Diagrama esquemático da lâmina delgada da amostra G120 relacionando as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com as microfácies observadas na amostra.....	68
Figura 31. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para a amostra G120. (A) Interface entre a litologia oolítica e a lente argilosa, sendo possível observar a alternância de camadas de calcita e dolomita nos oolitos, além da dissolução das mesmas; (B) presença de argilominerais por entre as camadas de calcita e dolomita dos oolitos; (C) presença de dolomitização tanto nos grãos oolíticos quanto nos siliciclásticos; (D) matriz formada por grãos de quartzo ora mais angulosos, ora mais arredondados, além de feldspatos e argilominerais; (E) porção de matriz na extremidade da lâmina delgada exibindo os minerais detríticos em meio a argilominerais e (F) campo mais amplo da matriz vista na imagem anterior, exibindo minerais detríticos de tamanhos e composições diversas na matriz da rocha. .....	69
Figura 32. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G120 (A, B e C) e G208 (D, E e F). (A) Dolomitização presente tanto em grãos aloquímicos quanto siliciclásticos; (B) presença de cristais de calcita dolomitizados, com o núcleo calcítico e as bordas dolomíticas; (C) ampliação na matriz da rocha mostrando o argilomineral laminado e grãos de dolomita romboédrica imersos nele; (D) argilomineral por entre os cristais de calcita radial com grãos detríticos e dolomitização; (E) detalhe no argilomineral presente na crosta de calcita radial e (F) interface entre a crosta de calcita radial e a camada de calcita microcristalina. ....	70
Figura 33. Diagrama esquemático da lâmina delgada da amostra G208 relacionando as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com as microfácies observadas na amostra.....	72
Figura 34. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G208. (A) Microfácies da calcita microcristalina, apresentando dolomitização mais avançada, que lhe confere a cor mais escura que o resto da lâmina, e grãos detríticos esparsos; (B) nível dos cristais de calcita que	

apresentam barita em seu interior; (C) ampliação do campo da imagem anterior; (D) ampliação no argilomineral da matriz dos grãos carbonáticos das duas imagens anteriores, com grãos arredondados de quartzo e dolomita romboédrica; (E) calcita dolomitizada e argilomineral laminado acompanhando o cristal de calcita e (F) argilominerais por entre os cristais de calcita, apresentando diversos grãos detríticos e romboedros de dolomita.....73

Figura 35. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G208. (A) Calcita ocorrendo tanto como cristais maiores quanto como pequenos grãos arredondados por entre o argilomineral lamelar e (B) calcita como grãos finos e arredondados com grãos detríticos esparsos e acompanhada de argilomineral lamelar. ....74

Figura 36. (A) Diagrama  $M^+ - 4Si - 3R^2$  de Meunier *et al.* (1991) onde  $M^+$  representa a carga da intercâmara ( $Na + K + 2Ca$ ),  $4Si$  é o conteúdo máximo de Si no tetraedro ( $Si/4$ ) e (B)  $3R^2$  é representa a quantidade de cátions bivalentes na posição octaédrica ( $(Mg + Fe + Mn)/3$ ) e diagrama  $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$  de Velde (1995) onde  $MR^3 = Na + K + 2Ca$ ,  $2R^3 = (Al + Fe - MR^3)/2$  e  $3R^2 = (Mg + Fe + Mn)/3$ .....77

Figura 37. (A) Diagrama  $M^+ - Al^{IV} - Al^{VI}$  de Meunier e Velde (1989) onde  $M^+ = Na + K + 2Ca$ ,  $Al^{IV} = Al$  do tetraedro e  $Al^{VI} = Al$  do octaedro e (B) diagrama  $M - Al$  total -  $Mg/3$  onde  $M$  é a soma dos cátions intercâmara ( $K, Na$  e  $Ca$ ),  $Al$  total é a soma do  $Al$  no tetraedro e no octaedro ( $Al^{IV} + Al^{VI}$ ).....78

Figura 38. Diagramas binários combinando (A)  $Si \times Fe/(Fe+Mg)$ , (B)  $Al^{IV} + (Al^{VI}/Fe) \times Cl$  (Carga Interlamelar), (C)  $Si \times Al$  total, (D)  $Si \times Al^{IV}$ , (E)  $Al^{IV} \times Mg$  e (F)  $Ca \times K$  para todos os pontos de análise, identificados por amostra e sua respectiva fácies sedimentar.....79

Figura 40. Esquema mostrando os três principais caminhos geoquímicos para a formação dos vários tipos de argilominerais magnesianos sem e com  $Al$ . Modificado a partir de Pozo *et al.* (2015) e Pozo e Calvo (2018). ....85

Figura 41. Mapa químico em argilomineral da matriz da amostra G114, um Microbialito Tabular. É possível observar uma região com mais  $K, Al$  e menos  $Mg$  que coincide com a presença de minerais detríticos.....88

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação de filossilicatos hidratados planares. Modificado de Guggenheim <i>et al.</i> (2006).....	30
Quadro 2. Fórmulas químicas dos principais argilominerais magnesianos. M <sup>+</sup> representa os cátions intercamadas (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) que equilibram a carga negativa gerada pela substituição isomórfica de Si <sup>4+</sup> por Al <sup>3+</sup> na folha tetraédrica. O símbolo quadrado indica vacância na folha octaédrica da estevensita. Modificado de Pozo e Calvo (2018).....	32
Quadro 3. Influência da razão Mg/Si, salinidade e pH na formação experimental de argilominerais magnesianos comuns. Modificado de Pozo e Calvo (2018). ....	34
Quadro 4. Filossilicatos interestratificados regularmente. Modificado de Guggenheim <i>et al.</i> (2006). ....	35
Quadro 5. Dados semiquantitativos sintetizados para as análises de rocha total das 35 amostras analisadas. ....	45
Quadro 6. Dados semiquantitativos dos minerais identificados em cada uma das 35 amostras analisadas. ....	46
Quadro 7. Classificação das fácies sedimentares descritas nas lâminas delgadas. ....	58
Quadro 8. Valores médios ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) em % de peso de óxidos para a química mineral determinada nos argilominerais presentes nas amostras da Formação Yacoraite. Além disso, a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos, o conteúdo de alumínio nos sítios tetraédricos (Al <sup>IV</sup> ) e octaédricos (Al <sup>VI</sup> ), e a carga interlamelar foram calculados com base na fórmula química unitária utilizando 11 átomos de oxigênio.....	75

## SUMÁRIO

PARTE I – TEXTO INTEGRADOR.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS DA PESQUISA.....	18
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. ESTADO DA ARTE.....	19
3.1. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	19
3.1.1. PRÉ-SAL.....	19
3.1.2. BACIA DE SALTA.....	21
3.2. ARGILOMINERAIS.....	28
3.2.1. ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. SELEÇÃO DE AMOSTRAS.....	36
4.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	37
4.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	38
4.4. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	41
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	41
4.6. QUÍMICA MINERAL.....	41
5. RESULTADOS OBTIDOS.....	42
5.1. RECONHECIMENTO INICIAL DAS AMOSTRAS – DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA.....	42
5.2. IDENTIFICAÇÃO MINERAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	44
<i>Análises de Rocha Total</i> .....	44
<i>Análises de Amostra Orientada</i> .....	49
<i>Análise do parâmetro b – Reflexão 060</i> .....	54
Decomposição de Curvas.....	56

5.3. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS – MICROSCÓPIO ÓPTICO E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA .....	57
FÁCIES SILICILCLÁSTICAS E HÍBRIDAS .....	59
FÁCIES CARBONÁTICAS .....	61
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	66
5.4. QUÍMICA DE ARGILOMINERAIS – MICROSSONDA ELETRÔNICA .....	74
6. DISCUSSÃO .....	80
6.1. ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES E O AMBIENTE LACUSTRE .....	80
6.2. FORMAÇÃO DE ARGILOMINERAIS.....	83
7. CONCLUSÕES .....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92
PARTE II – ARTIGO.....	99



## **PARTE I – TEXTO INTEGRADOR**

Este capítulo constitui o detalhamento da pesquisa científica que deu origem ao artigo apresentado no segundo capítulo desta dissertação. Aqui serão apresentados uma introdução sobre o objeto de estudo, os objetivos da pesquisa, o estado da arte sobre o assunto estudado, a metodologia empregada, os resultados obtidos, bem como interpretações e conclusões sobre os mesmos.

### **1. INTRODUÇÃO**

A descoberta e exploração nas últimas duas décadas das vastas reservas de hidrocarbonetos nos depósitos do pré-sal brasileiro fez com que uma grande quantidade de dados acerca das rochas que compõem o sistema petrolífero fosse adquirida, e com eles a certeza das especificidades extremamente complexas dos processos deposicionais e de alteração presentes nos depósitos do pré-sal. Tais processos estão diretamente relacionados com a porosidade e permeabilidade das rochas de todo o sistema petrolífero, e, conseqüentemente, com a qualidade desses reservatórios. Nesse contexto, um maior entendimento dos argilominerais se faz necessário, já que a dissolução desses constituintes da matriz das rochas carbonáticas está relacionada com a geração de porosidade, fator que influi diretamente na qualidade dos reservatórios.

Este trabalho faz parte de um grande projeto de pesquisa intitulado “Estudo e Caracterização de Níveis Argilosos do Pré-Sal e Análogos”, que constitui uma parceria entre a PETRÓLEO BRASILEIRA S/A (PETROBRAS) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por meio da Fundação de Apoio da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FAURGS). O projeto de pesquisa conta com a participação de diversos professores, pesquisadores, mestrandos e bolsistas de iniciação científica e tem como objetivo aprimorar o entendimento dos fatores que controlam a porosidade e permeabilidade nos importantes reservatórios de carbonato lacustre que são as rochas do pré-sal e de possíveis análogos. Para tanto, o estudo é direcionado para as relações genéticas entre argilominerais, fases carbonáticas e outras fases minerais identificadas em níveis argilosos do pré-sal e de casos possivelmente análogos, como a Bacia de Salta na Argentina e a Bacia de Madrid na Espanha.

O presente estudo se desenvolveu na busca de analogias entre os argilominerais da Bacia de Salta e do pré-sal brasileiro, já que ambas as ocorrências

possuem deposição de rochas carbonáticas em ambiente lacustre durante a fase *sag* de uma bacia do tipo rifte. A geração do rifte intracontinental que deu origem a Bacia de Salta está relacionada com a ruptura do Gondwana, no Cretáceo, e seu desenvolvimento se encerrou com a Orogênese Andina, no Eoceno. Os depósitos carbonáticos em ambiente lacustre se encontram na Formação Yacoraite, formados durante o Maastrichtiano. Diversos estudos acerca da evolução geológica já foram estabelecidos na Fm. Yacoraite, contudo, poucos deles tratam da química dos argilominerais e suas relações paleoambientais, com destaque para Gomes *et al.* (2020). Nesse sentido, o presente projeto se propõe a estabelecer como se dão as relações genéticas entre os argilominerais, fases detríticas e aloquímicas presentes na Fm. Yacoraite.

## **2. OBJETIVOS DA PESQUISA**

Este trabalho tem como objetivo geral o entendimento da natureza dos argilominerais autigênicos e diagenéticos presentes na Formação Yacoraite, bem como seus processos de formação a fim de avaliar possíveis analogias com os das rochas do pré-sal. Também é de particular interesse a compreensão das condições físicas e geoquímicas atuantes na formação desses argilominerais, bem como de processos posteriores.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste estudo compreendem:

- (I) Realizar uma caracterização mineralógica abrangente das fases magnesianas, investigando suas estruturas e a química mineral associada;
- (II) Analisar as interações e correlações entre os argilominerais presentes e os componentes detríticos e carbonáticos precipitados;
- (III) Identificar e compreender os fatores determinantes que influenciam a distribuição das fases magnesianas dentro do contexto geológico estudado.

### **3. ESTADO DA ARTE**

#### **3.1. CONTEXTO GEOLÓGICO**

##### **3.1.1. PRÉ-SAL**

O pré-sal brasileiro é o resultado de processos tectônicos e deposicionais lentos que envolveram rifteamento continental, abertura do assoalho oceânico e sedimentação durante a quebra do supercontinente Gondwana, no Cretáceo Inferior, responsável pela abertura do Atlântico Sul. Localizado majoritariamente nas bacias de Santos e Campos, o pré-sal compreende uma área de cerca de 160.000 km<sup>2</sup> e representa o principal reservatório de hidrocarbonetos em exploração no Brasil nos dias de hoje. O pré-sal brasileiro apresenta extensos reservatórios de hidrocarbonetos em rochas carbonáticas de origem lacustre originadas no Cretáceo Inferior em bacias do tipo rifte que são pouco estudadas, o que se dá em parte pelo fato de reservatórios de carbonato lacustre serem raros no registro geológico.

As bacias de Santos e Campos possuem uma evolução tectono-estratigráfica semelhante (Figura 1), apresentando supersequências que correspondem à três estágio evolutivos: o rifte, o pós-rifte e o drifte (MOREIRA *et al.*, 2007). O estágio pós-rifte ou sag (Aptiano) corresponde a um episódio de transição entre ambiente continental e marinho e apresenta depósitos de origem lacustre, com carbonatos laminados intercalados com argilominerais, representados pela Formação Barra Velha na Bacia de Santos e pela Formação Macabu na Bacia de Campos.

Cronoestratigrafia (GTS-2012)		Litoestratigrafia		Inconformidades		
		Santos	Campos			
MESOZOICO	CRETÁCEO	CRETÁCEO INFERIOR				
		Aptiano	Alagoas	Ariri	Retiro	
		Barremiano	Jiquiá	Barra Velha	Macabu	Intra-Alagoas
		Hauteriviano	Buracica	Itapema	Coqueiros	Pré-Alagoas
			Aratu	Piçarras	Atafona	Topo do Rifte Inferior
				Camboriú	Cabiúnas	Topo Camboriú

Figura 1. Coluna estratigráfica no Cretáceo Inferior das bacias de Campos e Santos, modificada de Wright e Barnett (2020).

Durante o Aptiano, altos estruturais isolaram as bacias do tipo rifte do contato com a água do mar, possibilitando a deposição de carbonatos fluvial-deltaicos e lacustres. Já no Aptiano Superior, os altos estruturais entraram em subsidência, possibilitando a entrada periódica ou episódica de água do mar e a deposição amplamente difundida e espessa de evaporitos. As condições totalmente marinhas retornaram no Albiano, resultando na deposição de extensos carbonatos marinhos. A sucessão pós-Albiano registra a subida do nível do mar e a deposição de sedimentos siliciclásticos (SABATO CERARDI e GREEN, 2017).

### **Argilominerais no pré-sal**

Os argilominerais no pré-sal são descritos como minerais lamelares que constituem a matriz das rochas, como peloides argilosos inclusos em outros constituintes ou ainda como oólitos e/ou intraclastos de arenitos em porções retrabalhadas. São entendidos como precipitados singenéticos que compõem a matriz

das rochas carbonáticas que eventualmente também podem apresentar minerais detríticos.

As sequências do pré-sal apresentam também níveis ricos em argilominerais magnesianos, identificados por diversos autores (SOUZA *et al.*, 2018; FARIAS *et al.*, 2019; MADRUCCI *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2021 e NETTO *et al.*, 2022) como kerolita, estevensita, saponita, sepiolita, kerolita/esmectita e illita/esmectita. A dissolução desses argilominerais magnesianos tem sido associada à porosidade secundária e apresenta uma forte relação com as rochas reservatórias (TOSCA e WRIGHT, 2018; LIMA e DE ROS, 2019 e WRIGHT e BARNETT, 2020).

### **3.1.2. BACIA DE SALTA**

A Bacia de Salta compreende uma área de cerca de 150.000 km<sup>2</sup> e está localizada predominantemente na porção noroeste da Argentina, porém abrange também a parte sul da Bolívia e o oeste do Paraguai (Figura 2). Os depósitos sedimentares da Bacia de Salta são definidos pela unidade estratigráfica denominada Grupo Salta (TURNER, 1959). O preenchimento da Bacia de Salta se deu em um contexto tectônico extensional, com o desenvolvimento de um rifte intracontinental durante o Jurássico Superior ao Cretáceo Inferior, que culminou na geração de diversas sub-bacias em torno do alto estrutural de Salta-Jujuy. O preenchimento dessas sub-bacias se dá pelos sedimentos dos sub-grupos Pirgua (durante o estágio sin-rifte), Balbuena e Santa Bárbara (ambos durante o estágio pós-rifte, na fase sag) e pode chegar até 5.000 m de espessura. Os sedimentos que compõem a bacia tem origem essencialmente continental (sedimentos aluviais, fluviais, eólicos e lacustres), com um episódio de deposição carbonática marinha rasa, durante o Maastrichtiano, e se encontram associados a três ciclos de vulcanismo alcalino sinsedimentar e a um episódio de queda de cinzas piroclásticas generalizado (MARQUILLAS *et al.*, 2011).

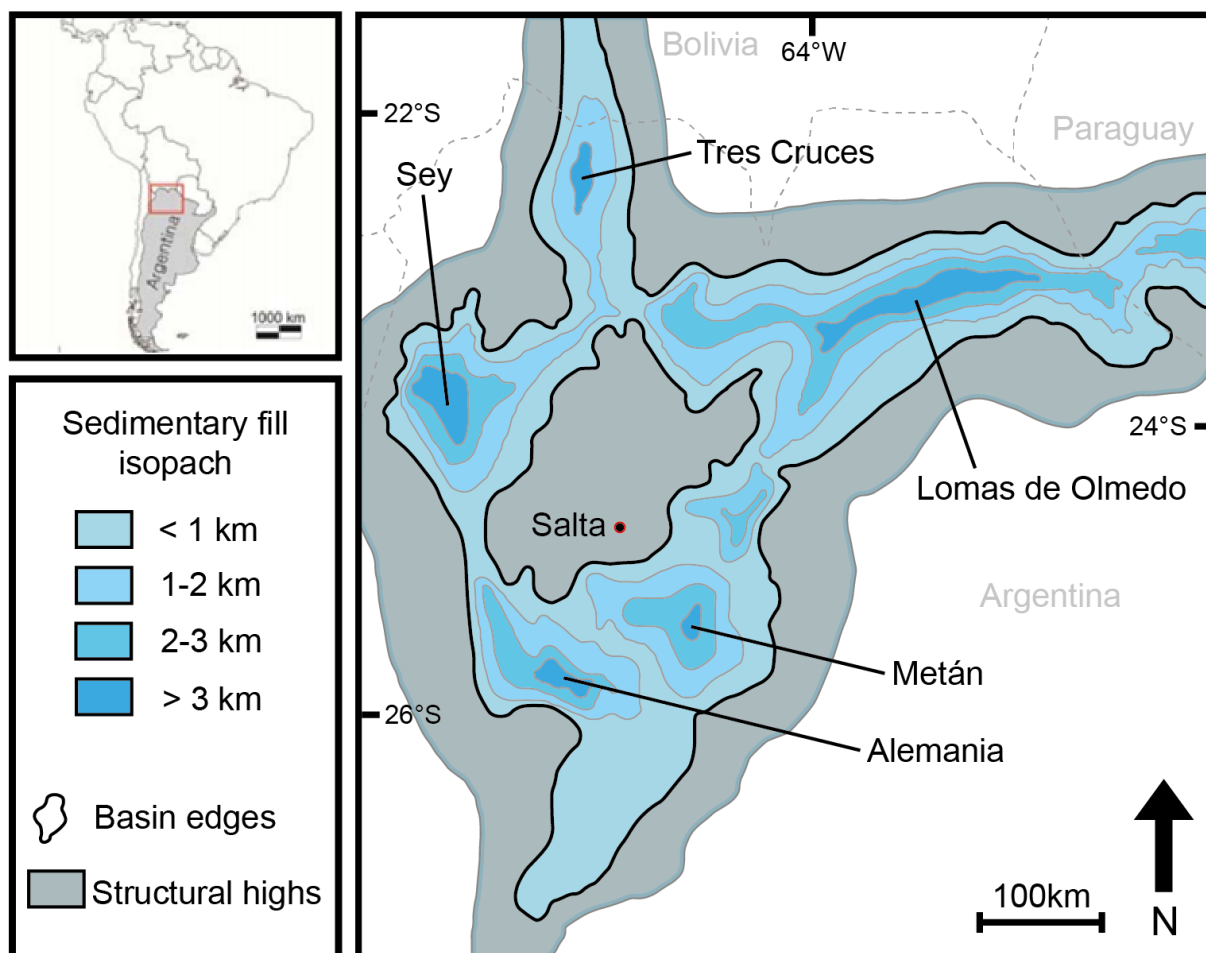


Figura 2. Mapa de localização da Bacia de Salta e de suas sub-bacias, bem como de seus altos estruturais. Modificado de Guimarães (2014) e Salfity e Marquillas (1994).

A análise paleoambiental do Grupo Salta revela uma história evolutiva controlada por fatores tectônicos e mudanças climáticas. A geração de grábens isolados que caracteriza o início do estágio sin-rifte em conjunto com a subsidência diferencial atuante na região possibilitou a formação das sub-bacias, fator que é responsável pela existência de ambientes distintos nas sub-bacias do sul e do norte. Nas sub-bacias do sul predominam depósitos de leques aluviais, fluviais e de ambiente lacustre, enquanto nas sub-bacias do norte predominam os depósitos de origem majoritariamente eólica e fluvial (MARQUILLAS *et al.*, 2005). Na Figura 3 estão expostos os principais ambientes sedimentares do Grupo Salta em conjunto com a carta estratigráfica da bacia.

Salfity e Marquillas (1994) descreveram a evolução da Bacia de Salta a partir da análise de seu empilhamento sedimentar e dos processos estruturais atuantes na época da deposição. Estes autores reconheceram duas categorias de depósitos na bacia:

- Depósitos sin-rifte: folhelhos, siltitos, arenitos e conglomerados do Sub-grupo Pirgua. Durante sua deposição, a atividade de falhas desempenhou importante papel na geração de espaço para a acomodação dos sedimentos.
- Depósitos pós-rifte: arenitos, carbonatos, margas, folhelhos e siltitos dos sub-grupos Balbuena e Santa Bárbara. Sedimentos acumulados em uma fase na qual a subsidência termal foi o principal mecanismo de controle da acomodação de sedimentos.

A fase sin-rifte da Bacia de Salta é registrada pelos depósitos do Sub-grupo Pirgua (Barremiano-Campaniano), composto pelas formações La Yesera, Las Curtiembres e Los Blanquitos. A Fm. La Yesera corresponde a sedimentos de origem fluvial do tipo entrelaçado e lacustres perenes; a Fm. Las Curtiembres compreende depósitos de origem predominantemente lacustre em sua base e eólicos no topo e a Fm. Los Blanquitos apresenta depósitos fluviais arenosos (clima semiárido) na base e depósitos flúvio-eólicos (clima árido) no topo (GÓMEZ OMIL *et al.*, 1989).

A fase sag, com o início da subsidência termal, é registrada pelo Sub-grupo Balbuena (Maastrichtiano-Seladiano) nas formações Lecho, Yacoraite e Olmedo/Tunal. A Fm. Lecho apresenta arenitos finos a grossos de origem eólica a flúvio-lacustres com uma tendência transgressiva; a Fm. Yacoraite, que será discutida em maior detalhe no próximo capítulo, corresponde a folhelhos, pelitos, calcários oolíticos e estromatolíticos e arenitos finos depositados em ambientes marinhos rasos a lacustres, dando continuidade a tendência transgressiva iniciada na formação anterior e, por fim, a Fm. Olmedo/Tunal apresenta folhelhos escuros, halita, anidrita e gipsita depositados em ambientes lacustres, salobros a lagos hipersalinos que registram uma grande mudança na dinâmica lacustre em direção ao limite com o Sub-grupo Santa Bárbara (DESCHAMPS *et al.*, 2020).

O pós-rifte na Bacia de Salta é registrado pelo Sub-Grupo Santa Bárbara (Seladiano-Bartoniano), composto pelas formações Mealla, Maiz Gordo e Lumbrera. A Fm. Mealla apresenta siltitos a arenitos grossos avermelhados em contextos flúvio-lacustres a fluvial meandrante; a Fm. Maiz Gordo arenitos grossos e calcários oolíticos e estromatolíticos de origem flúvio-lacustre e a Fm. Lumbrera apresenta pelitos e arenitos grossos de origem flúvio-lacustres, localmente com nódulos de gipsita/anidrita (MARQUILLAS *et al.*, 2005; DESCHAMPS *et al.*, 2020).

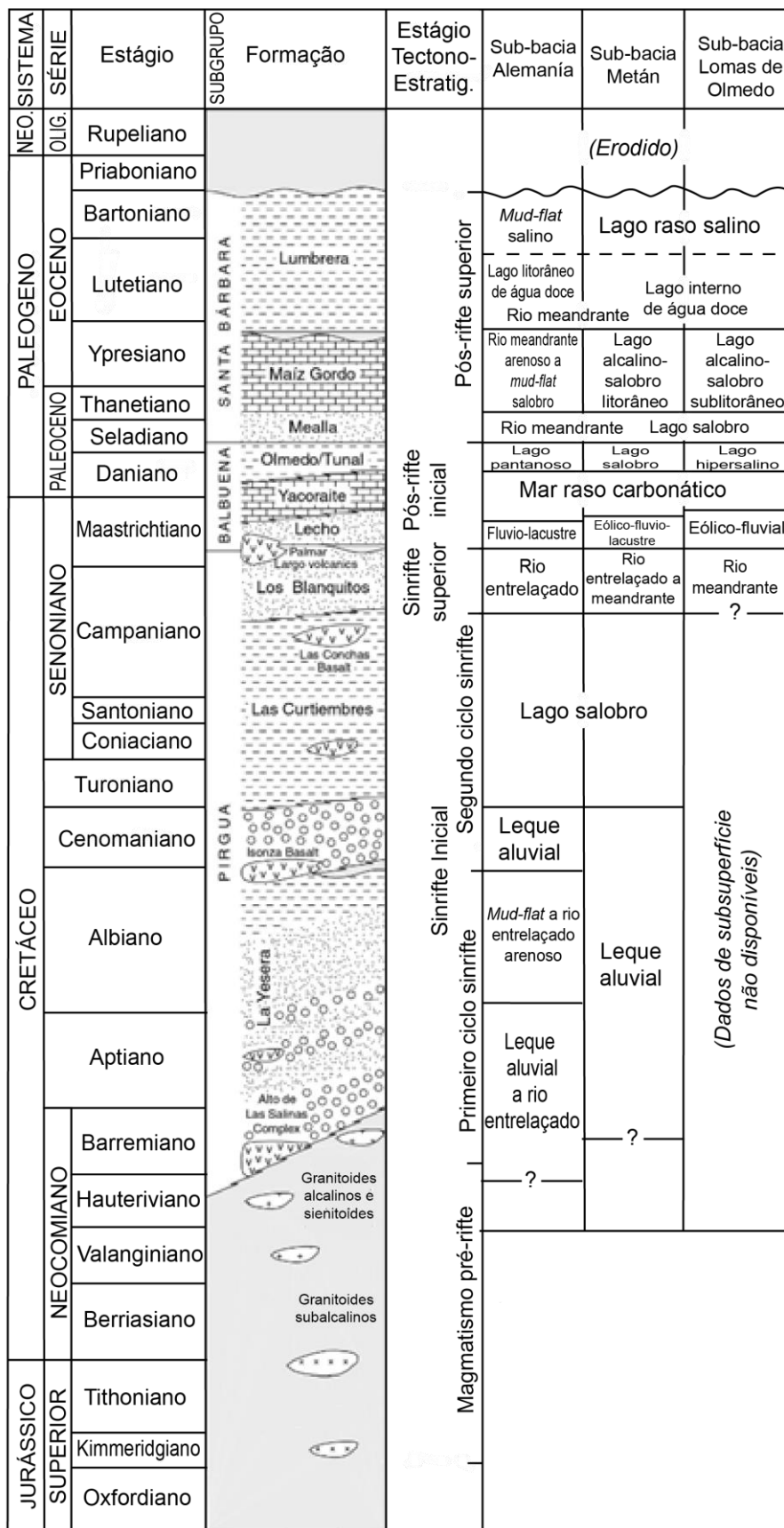


Figura 3. Carta estratigráfica do Grupo Salta, com depósitos do Neocomiano Superior ao Eoceno Superior (os campos cinzas representam hiatos), em conjunto com a distribuição espacial e temporal simplificada dos principais ambientes sedimentares do Grupo Salta. Modificado de Marquillas *et al.* (2005).



### **Formação Yacoraite**

A Formação Yacoraite (Maastrichtiano) é o objeto desse estudo e de muitos outros por se tratar da deposição de rochas carbonáticas em um ambiente predominantemente lacustre na fase sag de uma bacia do tipo rifte, bem como as rochas reservatórias do pré-sal. A Formação Yacoraite pertence ao sub-grupo Balbuena, que representa o preenchimento do estágio pós-rifte inicial na Bacia de Salta.

Durante o Maastrichtiano, dois fatores principais controlavam o preenchimento da bacia: a diminuição da subsidência tectônica e um aumento do nível relativo do mar, como registrado na América do Sul (TANKARD *et al.*, 1995; THOMAZ FILHO *et al.*, 2000). Uma extensa e rasa ingressão marinha do Atlântico instaurou um sistema carbonático coincidente com condições principalmente úmidas até o Daniano. Até o Eoceno Médio, a evolução ambiental fluvial e lacustre da bacia do sag foi controlada especialmente pela alternância de períodos temperados com períodos secos e úmidos (MARQUILLAS *et al.*, 2005).

Deschamps *et al.* (2020) identificaram por meio da análise de fácies que os perfis deposicionais e tratos de sistema que a Fm. Yacoraite apresenta dois membros finais, sendo um sistema deposicional perene balanceado na porção inferior alternando fortemente com um sistema deposicional efêmero para a porção superior. A transição de um sistema perene para efêmero indica uma mudança na dinâmica sedimentar da bacia, a qual está provavelmente ligada com o limite K-T, que induziu uma parada temporária na deposição de carbonatos e um aumento da oferta de sedimentos de origem siliciclástica. Devido ao fato de que a Formação Olmedo (sobrepota à Fm. Yacoraite) apresenta palinórfos que indicam a zona do Daniano (palinozona do *Mtchedlishvilia saltenia*) nos primeiros 10m da sua base, o limite K-T provavelmente ocorreu entre a deposição do terço superior da Fm. Yacoraite e o terço inferior da Fm. Olmedo (MARQUILLAS *et al.*, 2011).

Marquillas *et al.* (2011) apresentam idades de U/Pb em zircões de duas camadas de cinzas da Fm. Yacoraite, sendo uma na base e outra no topo. Os valores obtidos foram de  $71.9 \pm 0.4$  Ma and  $68.4 \pm 0.7$  Ma, respectivamente. Já Pimentel *et al.* (2012) que também obtiveram idades de U/Pb para a Fm. Yacoraite, apresentaram dois valores:  $63.4 \pm 0.9$  Ma para um tufo na base e  $60.3 \pm 2.1$  Ma para um tufo intercalado com folhelho no topo, sugerindo que toda a sequência foi depositada em um intervalo de tempo de  $3.1 \pm 2.3$  Ma.

Um estudo realizado por Marquillas *et al.* (2007) acerca dos isótopos de carbono e oxigênio nos carbonatos Maastrichtianos-Danianos da Fm. Yacoraite indicou condições marinhas rasas na deposição, além de que os quatro membros selecionados correspondem a diferentes ambientes sedimentares e são caracterizados por diferentes valores para isótopos estáveis e geoquímica. As principais características identificadas para os membros Amblayo, Güemes, Alemania e Juramento, da base para o topo, se encontram sintetizados a seguir, bem como o diagrama  $\delta^{18}\text{O} \times \delta^{13}\text{C}$  para as amostras de cada membro (Figura 4).

**Membro Amblayo:** é composto por calcários dolomíticos de alta energia e calcários com valores isotópicos positivos ( $+2\text{‰} \delta^{13}\text{C}$ ,  $+2\text{‰} \delta^{18}\text{O}$ ). O topo do membro revela uma mudança isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-5\text{‰}$ ) e  $\delta^{18}\text{O}$  ( $-10\text{‰}$ ), provavelmente relacionada a uma queda do nível do mar. É o membro mais espesso e mais extensamente distribuído na bacia.

**Membro Güemes:** compreende arenitos cinzas a esbranquiçados e marrons avermelhados com níveis menores de calcários. Possui calcários isotopicamente negativos ( $-2\text{‰} \delta^{13}\text{C}$ ,  $-1\text{‰} \delta^{18}\text{O}$ ), controlados principalmente pela mistura de águas, diminuição da atividade orgânica e mudanças composicionais nos carbonatos. Os calcários isotopicamente mais leves são calcíticos, com uma contribuição terrígena maior e composição geoquímica diferente (Si-Mn-Fe-Na alto, Ca-Mg-Sr baixo). Essas mudanças isotópicas e litológicas estão relacionadas à transição Cretáceo-Paleógeno.

**Membro Alemania:** composto por calcários dolomíticos cinzas, pelitos e folhelhos verdes, representa um retorno às condições marinhas e mostra um aumento gradual dos valores isotópicos, atingindo valores semelhantes aos do Membro Amblayo.

**Membro Juramento:** nível fino e extensamente distribuído composto por calcários estromatolíticos cinzas, mostra variações isotópicas que podem ser correlacionadas com as duas sequências bem definidas do membro, que vão se tornando mais rasas em direção ao topo.

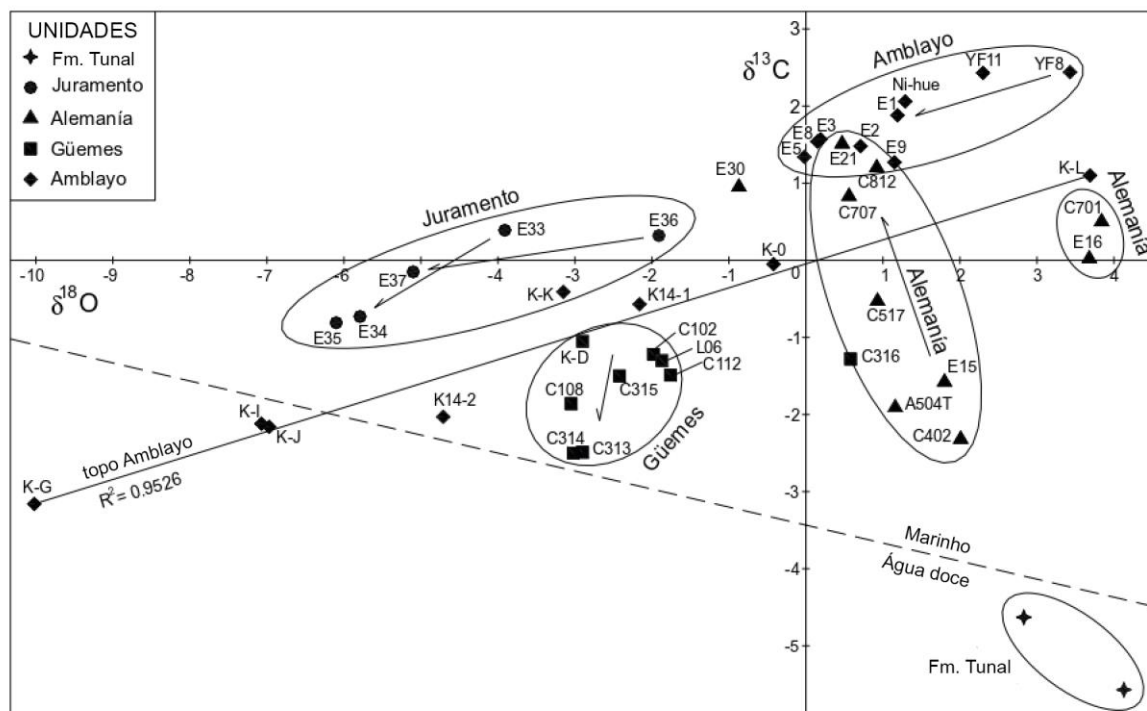


Figura 4. Diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  x  $\delta^{13}\text{C}$  em carbonatos da Fm. Yacoraite na sub-bacia de Metán, com as amostras de diferentes membros discriminadas. Os campos indicam a tendência principal para cada membro e as amostras da Fm. Tunal (sobreposta à Fm. Yacoraite) também estão plotados. Modificado de Marquillas *et al.* (2007).

### Argilominerais da Formação Yacoraite

Gomes *et al.* (2020) apresentaram um estudo acerca dos argilominerais encontrados na Fm Yacoraite, bem como sua relação com as condições climáticas atuantes na deposição dos sedimentos. Os autores interpretam que a precipitação de argilominerais magnesianos autigênicos é controlada apenas pela química da água do lago ou sujeita a um grau de influência biológica. O estudo identifica camadas mistas de illita/esmectita, camadas mistas de clorita/esmectita, illita e clorita e separa os argilominerais em 4 grupos:

- **Grupo 1 – Esmectita:** possui textura lamelar e geralmente está acompanhada de dolomita romboédrica. Ocorre também como finas camadas “encapando” cristais de dolomita, ou em camadas de dolomita e Mg-esmectita intercaladas com camadas de calcita. Sua precipitação pode estar relacionada à atividade microbiana, já que a ocorrência dos argilominerais desse grupo se dá associada a microbialitos, bem como de cristais de dolomita, mineral que é comumente relacionado a atividade microbial.

- **Grupo 2 – Esmectita, illita e illita/esmectita:** possui textura maciça e ocorrem em associação com grãos siliciclásticos detríticos de K-feldspato,

plagioclásio, quartzo e micas com intraclastos calcíticos. O argilomineral predominante neste grupo é a esmectita. Os padrões de reflexão das esmectitas desse grupo são harmônicos e indicam boa cristalinidade, o que sugere origem sindeposicional ou diagenética inicial ao invés de origem detrítica.

- **Grupo 3 – Camadas mistas aleatórias de illita/esmectita com alta expansividade:** acompanhados também de illita, clorita e clorita/esmectita. As características morfológicas dos picos de reflexão dos argilominerais do grupo 3 sugerem uma origem essencialmente detrítica.

- **Grupo 4 – Illita/esmectita, clorita e camadas mistas regulares de clorita/esmectita:** As camadas mistas de clorita/esmectita apresentam variações muito pequenas nos valores de espaçamento interplanar para as reflexões em 001, refletindo homogeneidade nas propriedades das camadas mistas e sugerindo condições paleo-ambientais uniformes na formação dos argilominerais do grupo 4.

### 3.2. ARGILOMINERAIS

Os termos argila e argilomineral foram muito utilizados de maneira ambígua ao longo do último século, de modo que Guggenheim e Martin (1995, 1996) propuseram uma definição atualizada a fim de padronizar as nomenclaturas. O termo argilomineral se refere a filossilicatos, independentemente do tamanho da partícula, enquanto o termo argila se refere a qualquer material de granulometria fina (tamanho argila).

De acordo com Guggenheim *et al.* (2006), a estrutura básica de um argilomineral se dá pelo arranjo de planos, definidos como o conjunto de átomos dispostos em duas dimensões. A composição desses planos forma uma folha, que pode ser tetraédrica (T) ou octaédrica (M), dependendo do número de coordenação dos cátions. A intercalação entre as folhas conforme o eixo c forma camadas, que podem ser do tipo 1:1, ou seja, razão de uma folha tetraédrica para uma folha octaédrica (T-M), ou 2:1, constituídas pelo arranjo folha tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T-M-T). O espaço entre as camadas é chamado de intercamada, que pode ou não ser ocupado por um cátion, sendo que, quando há material intercamada, significa que há deficiência de carga na folha tetraédrica ou octaédrica. A representação gráfica dos conceitos apresentados acima se encontra exemplificada na Figura 5.

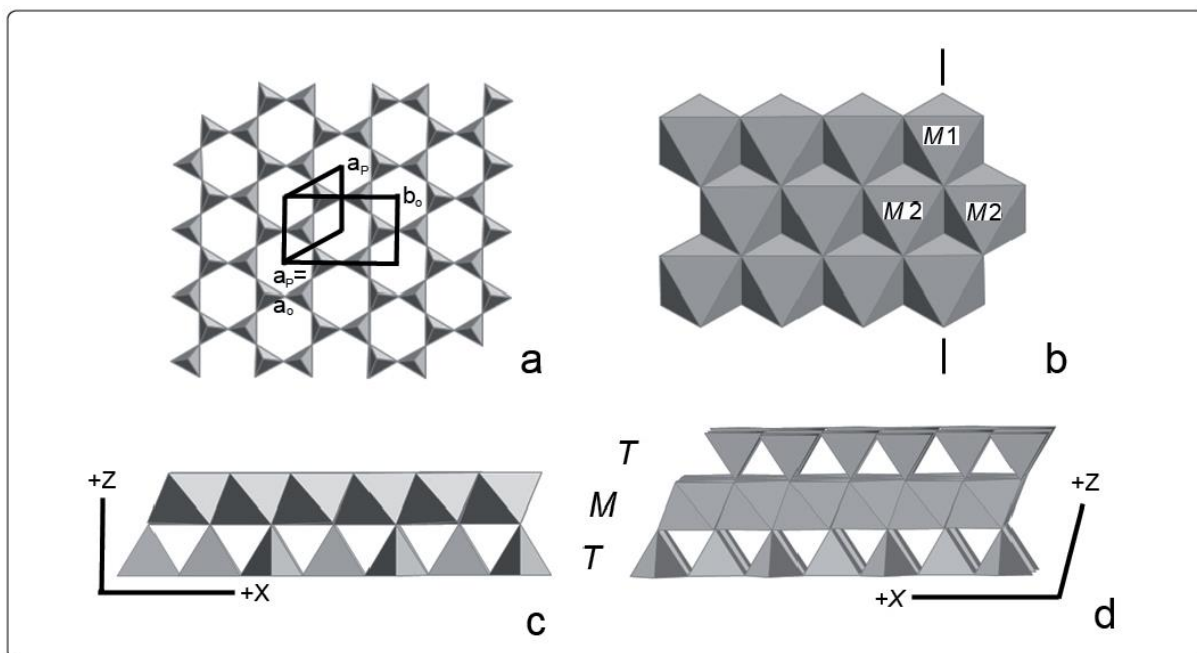


Figura 5. Estrutura básica de um argilomineral. (A) Folha tetraédrica, composta por tetraedros ligados por seus cantos, formando uma rede do tipo hexagonal em duas dimensões; (B) folha octaédrica, com os octaedros ligados pelo compartilhamento das bordas; (C) camada 1:1, formada pela combinação de uma camada tetraédrica com uma camada octaédrica e (D) camada 2:1, formada pela combinação de camada tetraédrica-octaédrica-tetraédrica. Extraído de Guggenheim (2015).

A classificação dos filossilicatos (Quadro 1) pode ser feita a partir do tipo de intercalação de folhas na estrutura (podendo ser 1:1 ou 2:1), os grupos de acordo com a carga por unidade da fórmula e os subgrupos de acordo com a presença de variedades trioctaédricas ou dioctaédricas. A composição química determina as diferenças entre as espécies. Os principais grupos de argilominerais oriundos dessa classificação são:

- Serpentina-caulinita, o único grupo com camadas 1:1, ou seja, T-M;
- Talco-pirofilita, 2:1 de camada neutra;
- Micas, não são argilominerais, mas possuem estrutura 2:1 + cátion na intercâmara e podem ser verdadeiras, com déficit de carga ou quebradiças. As ilitas se enquadram nesse grupo pela estrutura semelhante às micas;
  - Esmeclitas, 2:1 de baixa carga e vermiculitas, 2:1 de alta carga e
  - Cloritas 2:1 + folha octaédrica (T-M-T+M).

A estrutura básica de cada grupo citado acima se encontra representada na Figura 6, com os valores aproximados da carga entre as camadas ( $x$ ) e as distâncias camada a camada, dadas em Å.

Quadro 1. Classificação de filossilicatos hidratados planares. 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, cronstedtdita, nepouita, kellyita, fraipontita, brindleyita
			Diocetaédrico	Caulinita, dickita, nacrita, halloysita (planar)
			Di, triocetaédrico	Odinita
2 1	Nenhum (x ~ 0)	Talco-pirofilita	Triocetaédrico	Talco, willemseita, kerolita, pimelita
			Diocetaédrico	Pirofilita, ferripirofilita
	Cátions Trocáveis hidratados (x ~ 0,3-0,6)	Esmectita	Triocetaédrico	Saponita, hectorita, sauconita, estevensita, swinefordita
			Diocetaédrico	Montmorilonita, beidelita, nontronita, volkonskoita
	Cátions Trocáveis hidratados (x ~ 0,6-0,9)	Vermiculita	Triocetaédrico	Vermiculita triocetaédrica
			Diocetaédrico	Vermiculita diocetaédrica
	Cátions monovalentes não hidratados (≥50% monovalentes, x ~ 0,85-1,0 para diocetaédricas)	Mica verdadeira (flexível)	Triocetaédrico	Annita, flogopita, lepidolita, aspidolita
			Diocetaédrico	Muscovita, celadonita, paragonita
	Cátions mono ou divalentes não hidratados (x ~ 0,6-0,85)	Mica com deficiência na intercamada	Triocetaédrico	Ilita, glauconita, brammalita
			Diocetaédrico	Wonesita <sup>3</sup>
	Cátions divalentes não hidratados (≥50% divalentes, x ~ 0,8-2,0)	Mica quebradiça	Triocetaédrico	Clintonita, kinishitalita, bityita, anandita
			Diocetaédrico	Margarita, chernykhita
	Camada de hidróxido (x = variável)	Clorita	Triocetaédrico	Clinocloro, chamosita, pennantila, nimita, baileycloro
			Diocetaédrico	Donbasita
Di, triocetaédrico			Cookeita, sudoita	
Tri, diocetaédrico			Nenhuma	
2 1	Interestratificado regular (x = variável)	Variável	Triocetaédrico	Corrensita, aliettita, hidrobiotita, kulkeita
			Diocetaédrico	Rectorita, tosudita, brinrobertsita
1 1, 2 1			Triocetaédrico	Dozyita

<sup>1</sup> x é a carga da camada p.f.u., dada como um número positivo<sup>2</sup> não é uma lista exaustiva de espécies<sup>3</sup> carga da camada pode ser <0,6, mas é uma exceção

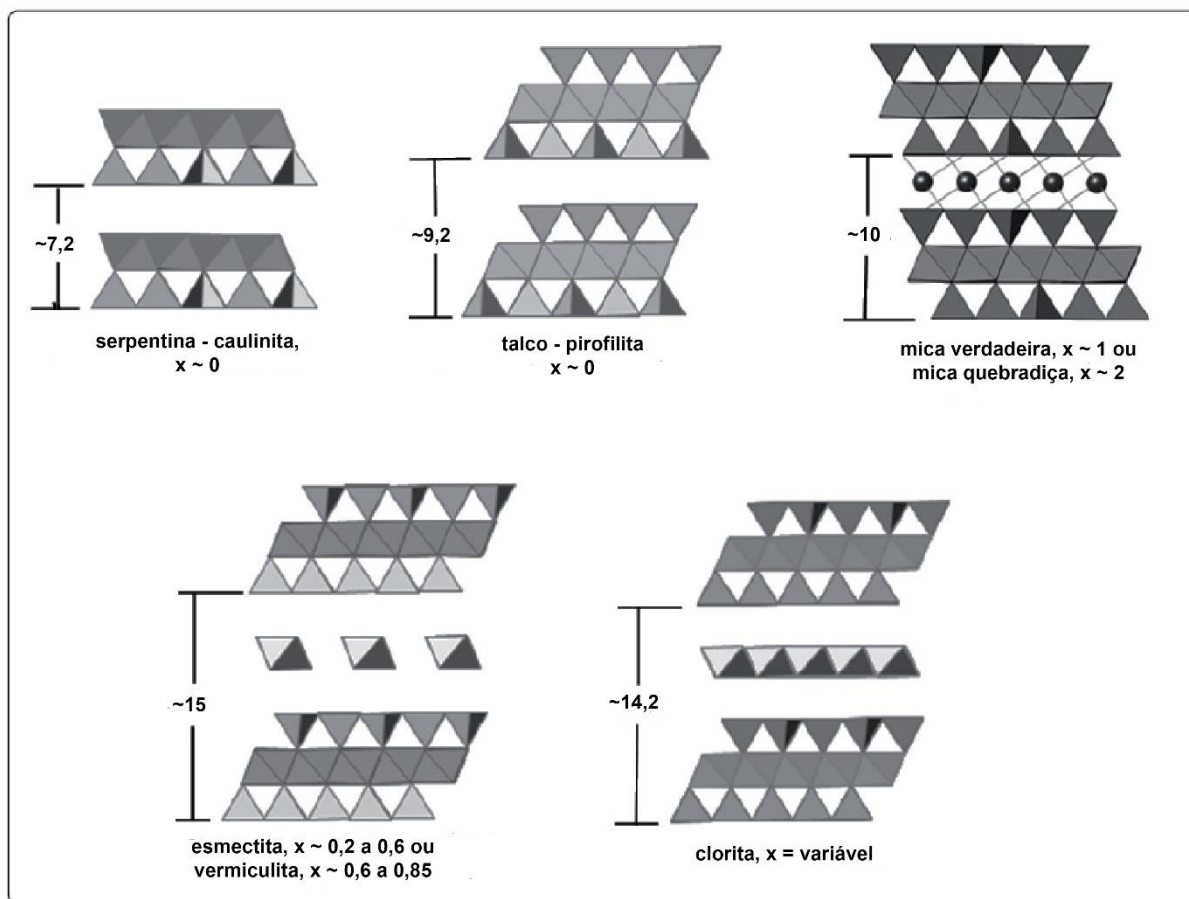


Figura 6. Os cinco grupos básicos de filossilicatos com base na configuração de camadas (1:1 e 2:1), configurações tri e dioctaédricas além da carga entre as camadas (x). As distâncias camada a camada são dadas em Å e são úteis na identificação do grupo por difratometria de raios X. Modificado de Guggenheim (2015).

### 3.2.1. ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS

Os argilominerais magnesianos são filossilicatos ricos em magnésio, sendo eles o talco, kerolita, esmectitas trioctaédricas (saponita, hectorita e estevensita) e argilominerais fibrosos (sepiolita e paligorskita). O conteúdo de MgO nesses minerais varia entre 21 a 32% do peso, exceto para a paligorskita, que apresenta valores relativamente baixos, variando de 10 a 14% do peso (POZO e CALVO, 2018). De acordo com a geoquímica, os argilominerais magnesianos podem conter Al, como a saponita e a paligorskita, ou não conter Al, como é o caso da kerolita (talco), estevensita e sepiolita. As fórmulas químicas dos principais argilominerais magnesianos se encontram expostas no Quadro 2.

O talco é um mineral geralmente associado a contextos metamórficos e hidrotermais que possui uma estrutura T-M-T sem cátions na intercamada, já que não há déficit de carga para compensar devido ao preenchimento total de  $\text{Si}^{+4}$  no tetraedro

e  $Mg^{+2}$  no octaedro. Possui espessura da célula unitária entre de 9,2 a 9,4 Å e frequentemente apresenta substituição de Mg por Fe (VELDE, 1995).

Quadro 2. Fórmulas químicas dos principais argilominerais magnesianos.  $M^+$  representa os cátions intercadas ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) que equilibram a carga negativa gerada pela substituição isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na folha tetraédrica. O símbolo quadrado indica vacância na folha octaédrica da estevensita. 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	$(Mg,Al,Fe^{3+})_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$
Sepiolita (Loughlinita)	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
	$Na_4Mg_6Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Conteúdo comum de MgO em análises químicas em % de peso: saponita entre 24 e 26%, estevensita entre 24 e 28%, kerolita entre 29 e 32%, sepiolita entre 21 e 24% e paligorsquita entre 10 e 14%.

A kerolita possui estrutura semelhante ao talco, sendo a presença de água e a estrutura altamente desorganizada os fatores que a diferem do talco. A presença da água confere às kerolitas um espaçamento basal maior que o do talco, sendo de aproximadamente 9,6 Å. Quando impregnada com etilenoglicol, a kerolita expande discretamente, enquanto o talco não expande. Comumente ocorre em perfis de intemperismo e é provavelmente derivada de um gel não cristalino (GUGGENHEIM, 2015).

As esmectitas constituem um grupo formado por minerais com estrutura 2:1 de baixa carga, possibilitando a absorção de íons hidratados, característica que lhes confere a propriedade de expansão. A presença de cátions hidratados em sua estrutura faz com que seu espaçamento basal seja maior que 10 Å, valor esperado para uma estrutura T-M-T de carga neutra. Caso possuam uma camada de água, o espaçamento é de ~12,5 Å e ~15 Å no caso de duas camadas de água (Figura 7). Quando tratadas com etilenoglicol, as estruturas das esmectitas expandem para cerca de 17 Å. As esmectitas podem ser dioctaédricas (beidelita, montmorilonita e



nontronita) ou trioctaédricas (saponita, hectorina e estevensita), sendo as últimas as espécies de interesse nesse capítulo.

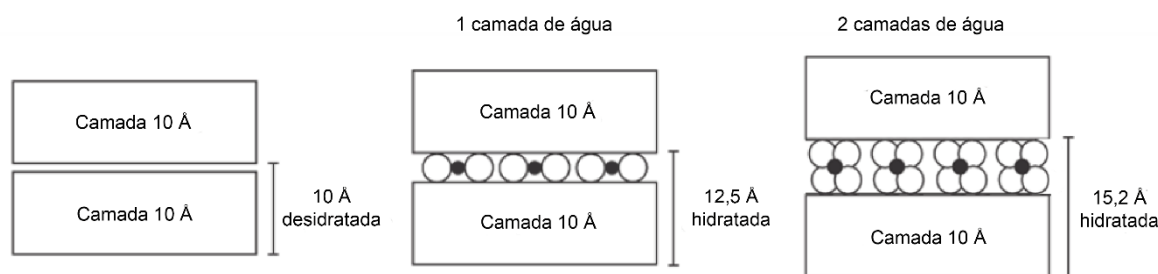


Figura 7. Espaçamento basal para estruturas do tipo 2:1 sem camada de água e com 1 e 2 camadas de água. Modificado de Velde (1995).

A saponita é definida pelo desequilíbrio de carga em grande parte causado pelas substituições isomórficas na folha octaédrica, pela introdução de íons divalentes e pela presença de vacâncias que diminuem o saldo positivo de carga, necessitando de uma compensação na intercamada. Já a hectorina é caracterizada por ser rica em  $Mg^{+2}$  e  $Li^{+}$  no octaedro, causando uma deficiência de carga que é compensada pela presença de um cátion hidratado na intercamada. Por fim, a estevensita é definida pela folha octaédrica rica em  $Mg^{+2}$  porém com vacâncias gerando desequilíbrio de cargas que deve ser compensado pela presença de um cátion na intercamada, pelos tetraedros formados apenas por  $Si^{+4}$  e pela presença de pouco ou nenhum  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+2}$  (GUGGENHEIM, 2015 e VELDE, 1995).

A sepiolita e a paligorsquita são argilominerais magnesianos de estrutura 2:1, porém o diferencial deles com relação aos grupos supracitados é que apresentam uma estrutura sem continuidade lateral, onde alguns tetraedros se encontram invertidos de forma sequencial, formando “fitas”. Para a paligorsquita, as fitas formam duas cadeias hexagonais, enquanto a sepiolita apresenta três cadeias, diferença que reflete na composição da célula unitária, sendo que a primeira possui 12 Å de largura e a segunda possui 10,5 Å. Além disso a paligorsquita possui uma quantidade bem maior de  $Al^{+3}$ , enquanto a sepiolita praticamente não apresenta  $Al^{+3}$  e é composta quase que exclusivamente por  $Si^{+4}$  e  $Mg^{+2}$  nos tetraedros e octaedros, respectivamente (VELDE, 1995).

Os argilominerais magnesianos ocorrem em ambientes deposicionais marinhos, continentais e hidrotermais, sendo os ambientes evaporíticos os mais favoráveis para sua formação, especialmente quando as rochas fonte são

enriquecidas em minerais ferromagnesianos. Os principais fatores que controlam a formação de argilominerais magnesianos são a alcalinidade (pH), pressão parcial de CO<sub>2</sub> e salinidade (POZO e CALVO, 2018). O Quadro 3 apresenta diferentes condições de salinidade e pH, além da influência da razão Mg/Si para a formação de argilominerais magnesianos.

Quadro 3. Influência da razão Mg/Si, salinidade e pH na formação experimental de argilominerais magnesianos comuns. Modificado de Pozo e Calvo (2018).

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

### **Camadas Mistras / Interestratificados**

Camadas mistas ou interestratificados são os termos utilizados quando um mesmo cristal de argilomineral é formado por um composto de duas ou mais estruturas básicas diferentes, sendo essas estruturas básicas correspondentes a espécies minerais distintas. A interestratificação pode ser regular, com as espécies minerais em proporções iguais alternando camadas regularmente, ou irregular, quando as camadas não estão limitadas a duas espécies na mesma proporção e dispostas de maneira regular (GUGGENHEIM, 2015). A Figura 8 corresponde a uma representação esquemática da alternância de camadas nessas espécies minerais.

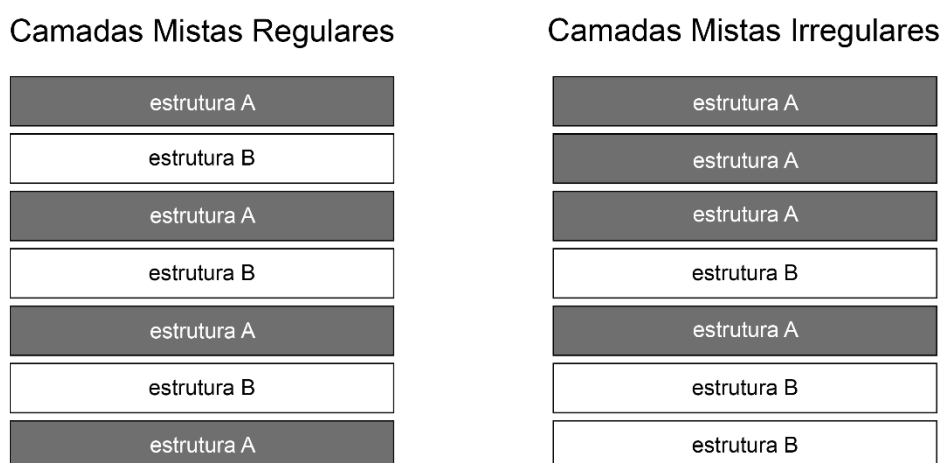


Figura 8. Exemplos de camadas mistas regulares e irregulares, com tipos de camada unitária A e B. Modificado de Velde (1995).

A formação de camadas mistas regulares geralmente está relacionada com condições de alta energia ou temperatura, como de alteração hidrotermal ou dos

limites superiores da diagênese. Nesses casos, as camadas mistas regulares aparentam ser fases próprias e não relacionadas com a transição de outras fases minerais. Já a formação de camadas mistas irregulares aparenta estar relacionada com a transição entre dois minerais distintos, como a mudança de fases de um dos componentes (comumente esmectitas) para outro, de 10 Å para 14 Å. Essa mudança de fases pode ser causada por uma mudança de parâmetro químico, como o intemperismo, ou por mudança de temperatura, como na diagênese (VELDE, 1995).

Quanto a nomenclatura dessas fases minerais, Guggenheim *et al.* (2006) sintetizaram que apenas as camadas mistas regulares, com os tipos de camadas, suas proporções relativas e composições químicas bem documentadas receberiam um nome próprio (Quadro 4). Para as camadas mistas aleatórias, a nomenclatura adotada deve ser a dos grupos que os compõem (ilita/esmectita, clorita/esmectita, mica/clorita...).

Quadro 4. Filossilicatos interestratificados regularmente. Modificado de Guggenheim *et al.* (2006).

Tipo de Camadas	Grupo das camadas	Caráter octaédrico	Espécie
1 1	-	-	-
2 1	pirofilita-esmectita	dioctaédrico-dioctaédrico	Brinrobertsita
	talco-esmectita	trioctaédrico-trioctaédrico	Aliettita
	talco-esmectita	trioctaédrico-trioctaédrico	Kulkeíta
	mica-esmectita	dioctaédrico-dioctaédrico	Rectorita
	biotita-vermiculita	trioctaédrico-trioctaédrico	Hidrobiotita
	clorita-esmectita	trioctaédrico-trioctaédrico	Corrensita de baixa carga
	clorita-vermiculita	trioctaédrico-trioctaédrico	Corrensita de alta carga
	clorita-esmectita	dioctaédrico em média	Tosudita
1 1 e 2 1	serpentina-clorita	trioctaédrico-trioctaédrico	Dozyíta

Para identificar camadas mistas por meio da difratometria de raios X é necessário observar a simetria, posição e intensidade dos picos nos padrões de difração, uma vez que a descrição completa de um interestratificado deve identificar os tipos de camadas envolvidas, a proporção de cada uma delas e o tipo de ordem ou falta de no empilhamento das camadas (MOORE e REYNOLDS JR, 1989; GALÁN e APARICIO, 2015). A proporção entre as espécies minerais presentes em um interestratificado é difícil de mensurar, sendo necessário decompor padrões de difração de raios X, uma vez que os  $d_{001}$  de cada espécie envolvida se sobrepõem de acordo com a proporção de cada uma delas.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. SELEÇÃO DE AMOSTRAS**

Foram selecionadas 35 amostras da Bacia de Salta pelos pesquisadores da PETROBRAS de maneira que fossem contempladas amostras com conteúdo considerável de argilominerais e que representassem o maior número possível de fácies descritas na bibliografia da região. Estão indicadas 17 das 35 amostras selecionadas na Figura 9.

Embora a localização exata das amostras utilizadas neste trabalho não tenha sido fornecida, foi estabelecido que elas provêm da região do Dique Cabra Corral, na Argentina. Essa região foi selecionada devido à sua relevância geológica e à presença da Formação Yacoraite, objeto de estudo deste trabalho. A falta de informações precisas sobre a localização exata das amostras não compromete a validade e a relevância dos resultados obtidos. As análises e interpretações realizadas nesta pesquisa foram baseadas nas características mineralógicas e geoquímicas das amostras, associadas ao contexto geológico geral da região do Dique Cabra Corral. É importante ressaltar que a ausência da localização exata das amostras não invalida os resultados e conclusões alcançados neste estudo, pois o foco principal foi o entendimento da natureza dos argilominerais presentes na Formação Yacoraite e dos processos envolvidos em sua formação.

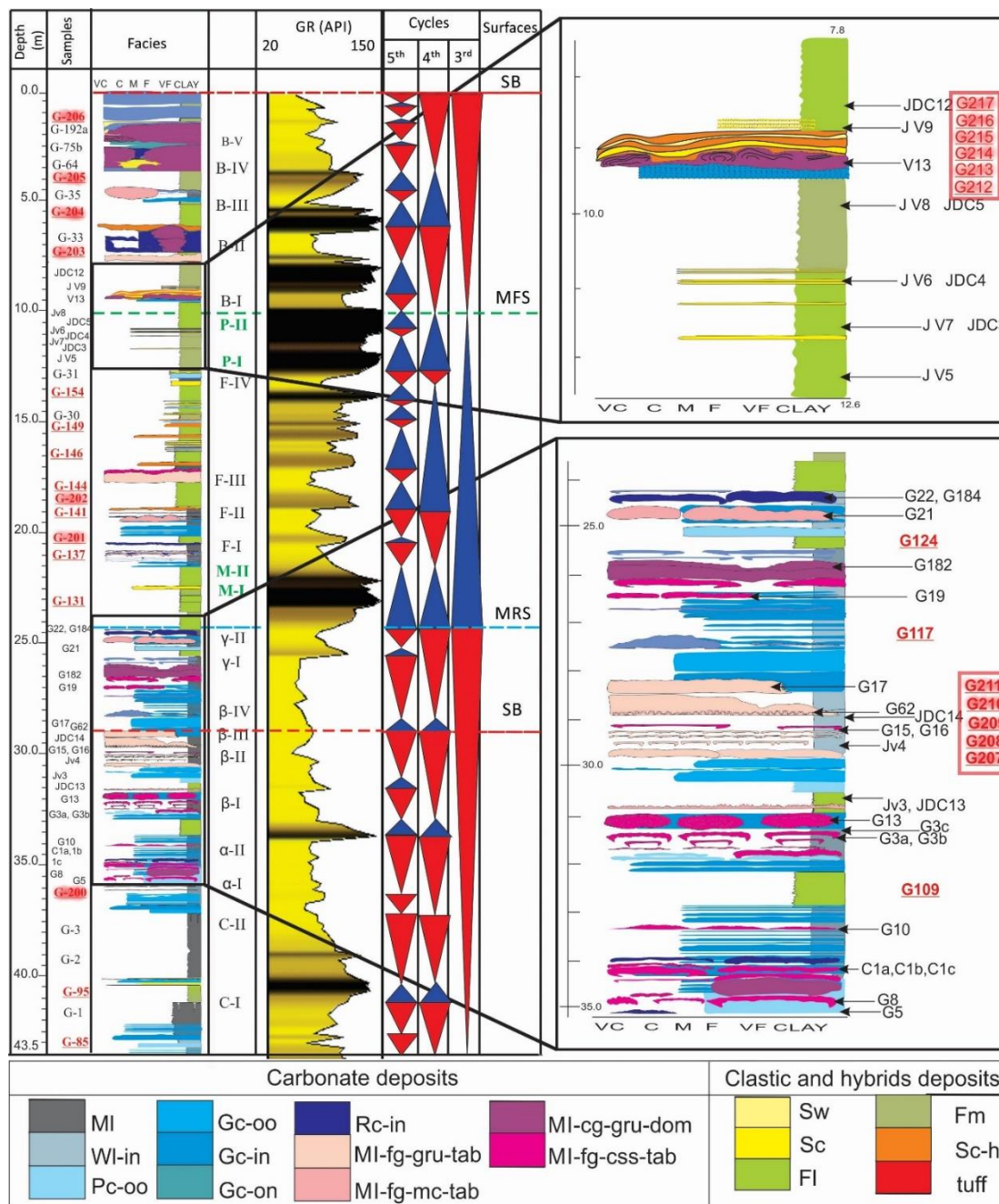


Figura 9. Coluna estratigráfica cedida pela Petrobras com 17 das 35 amostras destacadas em vermelho.

## 4.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Já na UFRGS, as amostras foram fotografadas, descritas macroscopicamente e selecionadas para corte e confecção de lâminas delgadas. Foram encaminhadas 22 das 35 amostras para o laboratório comercial Petrografia BR, onde foram confeccionadas as lâminas delgadas. Dentre entre as amostras selecionadas, duas deram origem a duas lâminas cada, totalizando 24 lâminas delgadas.

### 4.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A utilização da técnica de difratometria de raios X é de suma importância no que diz respeito ao estudo dos argilominerais já que permite, por meio da determinação das distâncias interplanares, a identificação de espécies minerais que não são distinguíveis a olho nu ou por meio da microscopia óptica. Além da identificação de materiais cristalinos, a utilização da difração de raios X também permite determinar orientações preferenciais, medir o tamanho de partículas, estudar deformações e aleatoriedades na estrutura, dentre outras aplicações no estudo de estruturas cristalinas (WARREN, 1941).

Para este trabalho, as análises foram realizadas em dois difratômetros Siemens (BRUKER AXS) modelo D-5000 sendo um deles  $\theta$ - $\theta$  e o outro  $\theta$ - $2\theta$ , ambos equipados com monocromador de grafite no feixe secundário e tubo anódico fixo, operando a 40 kV e 30 mA (CuK $\alpha$  radiação = 1,5406 Å), do Laboratório de Difratometria de Raios X – IGEO-CPGq-UFRGS. Fendas de divergência e anti-espalhamento de 1 e 0,2 mm, respectivamente foram usadas no detector. Foram realizados três tipos de análises distintas, sendo que os intervalos angulares e passos para cada uma delas foram os seguintes:

(I) rocha total (pó), analisadas de 2 a 72° $2\theta$  em passos de 0,02°, 1s de contagem por passo;

(II) fração argila (< 2 $\mu$ m), analisadas de 2 a 28° $2\theta$  em passos de 0,02°, 2s e 3s de contagem por passo (natural/calcinada e saturada com etilenoglicol, respectivamente) e;

(III) parâmetro "b" (reflexão 060), analisada de 58 a 64° $2\theta$  em passos de 0,02°, 20s de contagem por passo.

As análises de rochas total foram realizadas com a amostra cominuída a granulometria de 200 mesh e preparada com o pó disposto em um suporte de amostra de forma não orientada. As composições mineralógicas destas amostras foram semiquantificadas a partir do método *Reference Intensity Ratio* (RIR), onde as intensidades dos picos de difração (I) são escalonadas e divididas (I/I<sub>c</sub>) pelas intensidades dos picos de difração de um dado padrão (I<sub>c</sub>, onde c = coríndon). O *background* dos difratogramas é extraído para melhor precisão das medidas das intensidades dos picos dos padrões.

Para as análises da fração argilosa, as amostras foram desagregadas e diluídas em 250ml de água deionizada e colocadas por 12 horas no agitador orbital e posteriormente dispersadas no ultrassom de ponteira por 10 minutos. As amostras foram inicialmente decantadas para obtenção da fração granulométrica menor que 4 $\mu$ m, segundo a Lei de Stokes. Após este procedimento o material (<2 $\mu$ m) foi obtido a partir de centrifugação (17min 38s com 500 rotações por minuto) e posteriormente concentrado (20min com 12000rpm). O material concentrado foi então depositado em 3 lâminas de vidro por amostra, sendo uma para análise da amostra seca ao ar (AD), uma para saturação em etilenoglicol (EG) e uma para aquecimento (H) a 550°C durante 2 horas.

Foi aplicada a metodologia proposta por Christidis e Koutsopoulou (2013) para diferenciação de esmectitas trioctaédricas (saponita, estevensita e hectorina) a partir da saturação com etilenoglicol na amostra calcinada. Esse método se faz necessário já que as esmectitas possuem heterogeneidades composicionais e estruturais, principalmente no que diz respeito a localização da carga (octaedro ou tetraedro) e a magnitude da carga das camadas, sendo a difração de raios X uma técnica importante para a determinação desses parâmetros. A aplicação da metodologia proposta por Christidis e Koutsopoulou (2013) se encontra resumida no fluxograma a seguir.

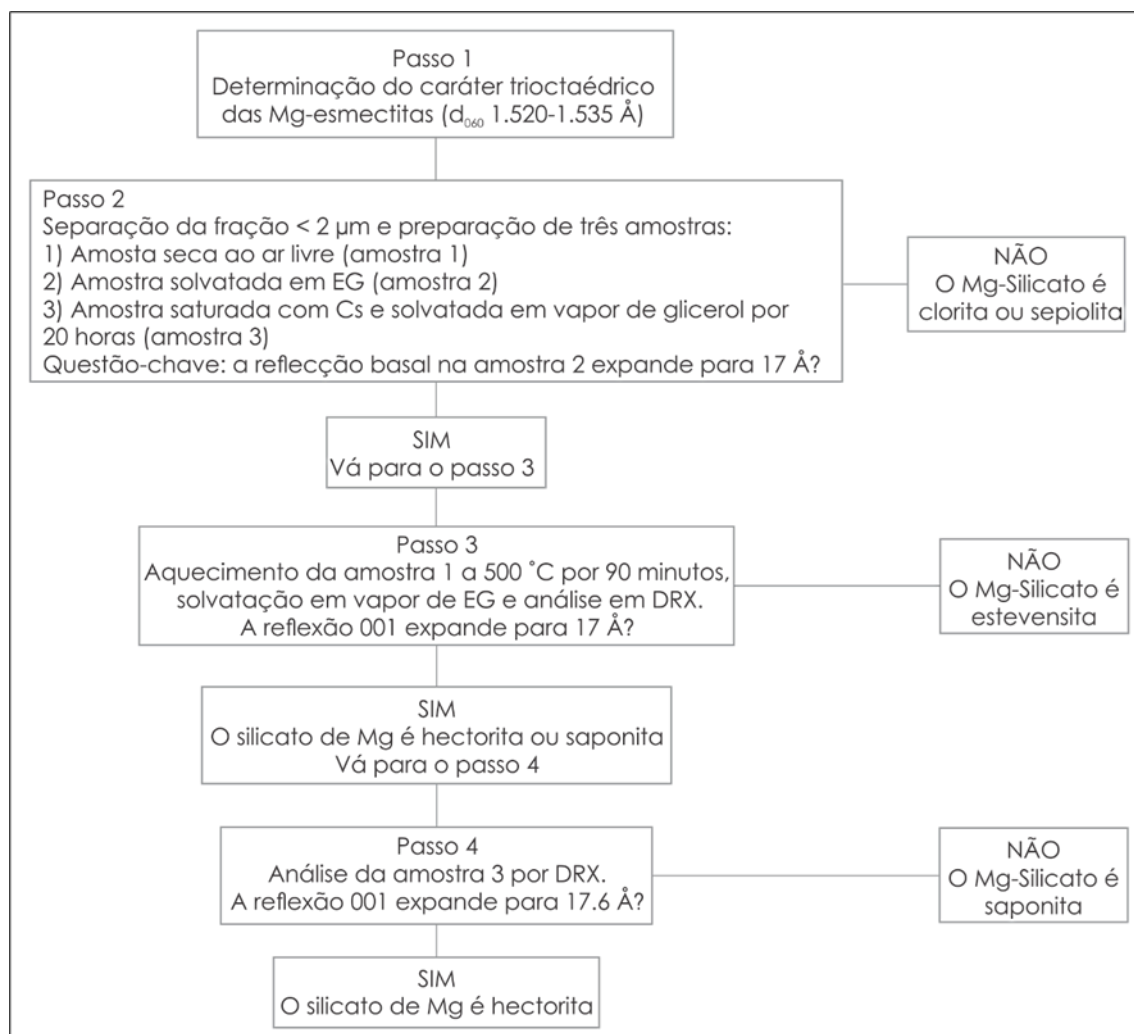


Figura 10. Fluxograma esquemático para a diferenciação de esmectitas trioctaédricas. Modificado de Christidis e Koutsopoulou (2013).

O parâmetro "b" para argilominerais foi analisado em amostras selecionadas por reflexão (060) após um cuidadoso processo de desorientação das partículas utilizando uma peneira 63  $\mu\text{m}$  com uma escova delicada fazendo com que estas partículas caíssem no suporte de amostras de forma desorientada ("castelo de cartas"). A interpretação e o processamento dos difratogramas e dados semiquantitativos foram realizados com os softwares EVA e X'Pert HighScore Plus.

Algumas das reflexões de raios X  $d_{001}$  que apresentaram picos largos e/ou com FWHM (*Full Width at Half Maximum*) próximos aos valores limites usados para a identificação de mica, illita e camadas mistas de I/S dentro do pico, segundo Meunier e Velde (2004), foram submetidas a decomposição em curvas de componentes elementares de forma gaussiana, utilizando o *software* DECOMPXR (LANSON e BESSON, 1992). Após a decomposição, cada reflexão individual de raios X  $d_{001}$  foi



identificada e comparada com simulações realizadas pelo software Newmod1 (REYNOLDS, 1985). Esse *software* também foi empregado para estimar a porcentagem de camadas de illita, com base no deslocamento da posição das reflexões  $d_{001}$  após a saturação com etilenoglicol na fração  $< 2\mu\text{m}$ . Parâmetros estruturais como os valores de FWHM foram considerados indicadores das condições atuantes durante sua formação ou alteração. Esses procedimentos permitem uma análise mais precisa e detalhada das características das reflexões de raios X e proporcionam uma melhor compreensão das propriedades dos argilominerais estudados.

#### **4.4. MICROSCOPIA ÓPTICA**

As seções petrográficas finas (100  $\mu\text{m}$ ) confeccionadas foram observadas e descritas em microscópio polarizado de luz transmitida modelo Olympus BX51TRF do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do IGEO-UFRGS. Para a descrição das amostras, foi utilizada a classificação proposta por Terra *et al.* (2010) em conjunto com as observações feitas por Gomes *et al.* (2020) para as amostras da Formação Yacoraite.

#### **4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Imagens de elétrons retroespalhados (*backscattered* - BSE) e análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo Jeol JSM-6610-LV, equipado com um detector de EDS Bruker XFLASH 5030 no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do CPGq-IGEO-UFRGS. Quatro lâminas polidas foram metalizadas com Carbono (C) para posterior estudo textural e de química mineral a uma tensão de 15 keV e corrente de 10 nA.

#### **4.6. QUÍMICA MINERAL**

Análises quantitativas de química mineral em argilominerais foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq, do IGEO-UFRGS. Os dados quantitativos foram produzidos em uma microsonda eletrônica Cameca SXFive equipada com cinco espectrômetros WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), detector de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), microscópio óptico com luz refletida e transmitida (natural e polarizada), imagens eletrônicas a partir de elétrons secundários e retroespalhados e catodoluminescência.

As análises pontuais em argilominerais foram realizadas com tensão de 15 kV, corrente de 15 nA e diâmetro do feixe de 5µm. Os padrões utilizados foram: sanidina para Si, Al e K, albita para Na, wollastonita para Ca, hematita para Fe, olivina para Mg, rodonita para Mn, rutilo para Ti e fluorita para F. Os tempos de contagens foram de 10s para Si e Mg, 30 s para F, e 20 s para os demais elementos. O tempo de contagem no background foi de metade do tempo do pico para todos os elementos. Os cristais utilizados foram o TAP, para Si, Mg, Al, Na e F; o PET, para Ca, Ti e K; e o LIF, para Fe e Mn. A correção de matriz utilizada nas análises quantitativas foi a PAP (POUCHOU e PICHOU, 1991) e o software utilizado nesta correção, bem como nos processamentos das imagens eletrônicas foi o PeakSight versão 5.1 da Cameca.

## **5. RESULTADOS OBTIDOS**

### **5.1. RECONHECIMENTO INICIAL DAS AMOSTRAS – DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA**

O reconhecimento inicial das amostras por descrição macroscópica com auxílio de lupa possibilitou a identificação de dois padrões gerais de amostras:

- **Amostras siliciclásticas:** grupo formado por 16 amostras de cor cinza esverdeada a marrom acinzentado com laminação milimétrica incipiente ou estrutura maciça, aspecto argiloso e brilho micáceo. São formadas por componentes de origem majoritariamente siliciclástica, principalmente quartzo, feldspatos e micas, contendo pouco ou nenhum carbonato. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo são apresentadas na Figura 11.

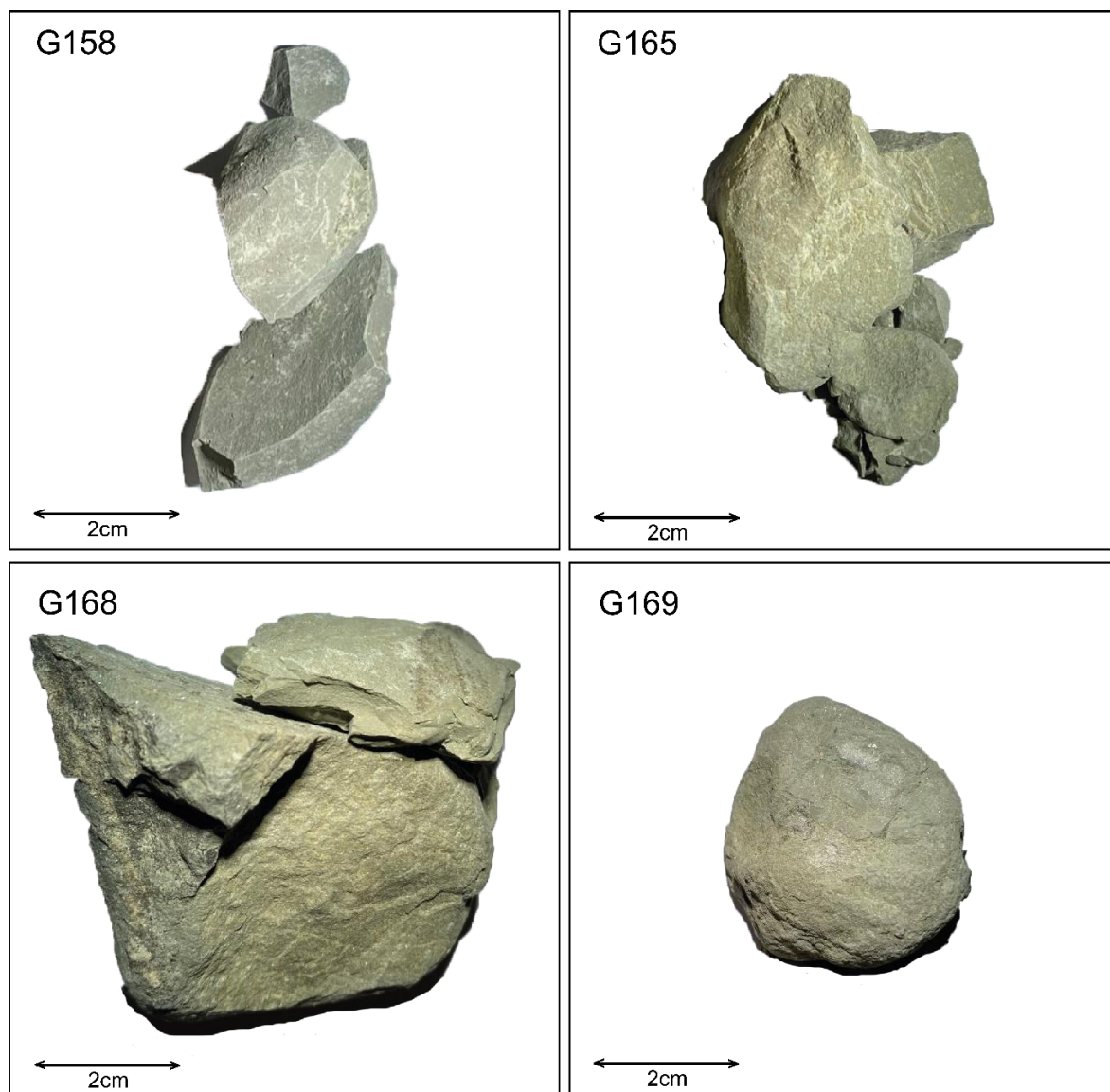


Figura 11. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo formado por amostras majoritariamente siliciclásticas.

- **Amostras carbonáticas:** grupo formado por 19 amostras de coloração bege esverdeado a marrom claro com laminação milimétrica a centimétrica bem definida, formadas majoritariamente por componentes carbonáticos, principalmente calcita, porém acompanhada por quantidade menor ou igual de outros componentes siliciclásticos. Neste grupo também estão inclusas amostras de microbialitos, com estrutura tabular, lenticular ou dômica, além de grãos aloquímicos milimétricos de oólitos, intraclastos e fragmentos de ostracodes. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo são apresentadas na Figura 12.

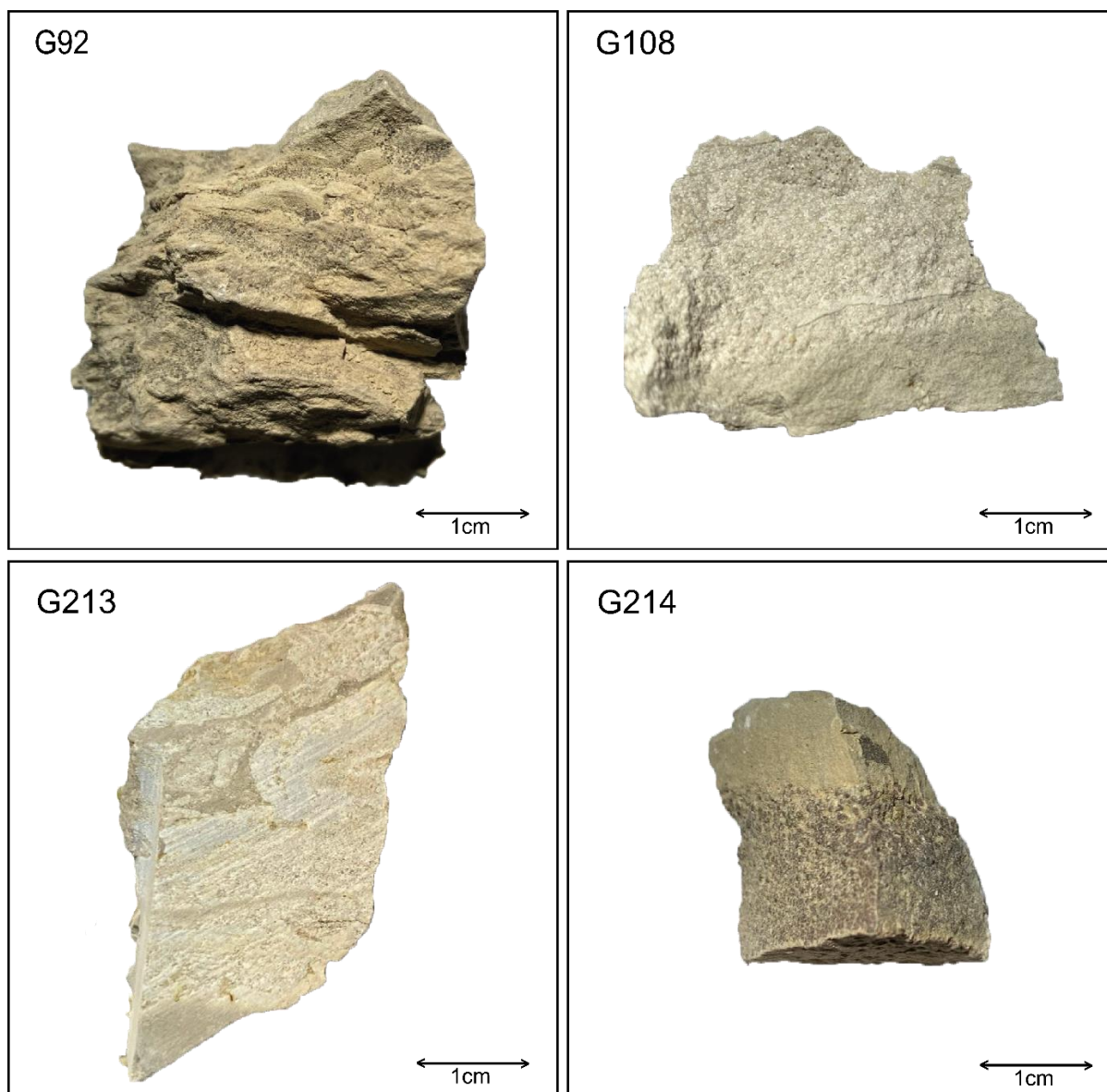


Figura 12. Fotos macroscópicas de amostras representativas do grupo formado por amostras majoritariamente carbonáticas.

## 5.2. IDENTIFICAÇÃO MINERAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

### Análises de Rocha Total

As análises de rocha total possibilitaram a identificação das assembleias minerais presentes, bem como uma estimativa semiquantitativa de suas proporções. Os minerais que mais comumente compõem as amostras são: calcita, que ocorre em diferentes proporções, correspondendo a mais de 33% nas amostras classificadas como carbonáticas, porém também em quantidades menores nas amostras siliciclásticas; dolomita, geralmente nas amostras carbonáticas e em menor quantidade que a calcita; quartzo, plagioclásio e feldspato potássico como componentes siliciclásticos e em proporções variadas, porém o quartzo predomina

com relação aos feldspatos; filossilicatos do grupo das esmectitas, mica/ilita (que mesmo constituindo grupos minerais diferentes possuem padrões semelhantes na difração) e clorita em algumas amostras e, por fim, analcima como representante do grupo das zeolitas. Esses dados se encontram resumidos no Quadro 5 e dispostos no Quadro 6.

Os grupos identificados no capítulo anterior (amostras majoritariamente carbonáticas ou siliciclásticas) se confirmam nas análises por difração de raios X, sendo a assembleia formada por quartzo + feldspatos + mica/ilita a mineralogia encontrada para as amostras siliciclásticas, podendo conter carbonatos, esmectita e analcima em menor quantidade, e a assembleia formada por calcita (+ dolomita) + esmectita a mineralogia principal para as amostras carbonáticas, podendo conter quartzo, feldspatos, mica/ilita e analcima em quantidades menores. As Figura 13 e Figura 14 exibem difratogramas representativos para as amostras siliciclásticas e carbonáticas, respectivamente.

Quadro 5. Dados semiquantitativos sintetizados para as análises de rocha total das 35 amostras analisadas.

	<b>mín</b>	<b>mediana</b>	<b>máx</b>
<b>CALCITA</b>	1%	18%	80%
<b>DOLOMITA</b>	1%	11%	48%
<b>QUARTZO</b>	4%	16%	78%
<b>PLAGIOCLÁSIO</b>	4%	22%	36%
<b>FELDSPATO</b>	11%	15%	40%
<b>ANALCIMA</b>	1%	4%	18%
<b>ESMECTITA</b>	1%	10%	37%
<b>MICA/ILITA</b>	4%	18%	61%
<b>CLORITA</b>	4%	6%	8%

Quadro 6. Dados semiquantitativos dos minerais identificados em cada uma das 35 amostras analisadas.

AMOSTRA	CALCITA	DOLOMITA	QUARTZO	PLAGIOCLÁSIO	FELDSPATO	ANALCIMA	ESMECTITA	MICA/ ILITA	OUTROS
G87	38%		19%	16%	15%	4%	1%	9%	
G90	36%		12%		26%	3%		23%	
G92	42%		15%	4%	21%	8%	<1%	9%	
G94	2%		19%	17%	14%	18%	5%	18%	clorita - 8%
G108	23%	16%	24%		11%			27%	
G112	54%	3%	9%		12%		17%	6%	
G114	9%		19%	18%	17%		26%	11%	
G119	3%	18%	26%		11%		37%	5%	
G120	15%	35%	18%	11%			14%	7%	
G122	59%	2%	18%				18%	4%	
G127	27%	3%	12%		40%		7%	11%	
G152			11%	28%			23%	39%	
G158	10%		21%	18%		3%		44%	clorita - 4%
G164	9%		26%	25%				34%	clorita - 6%
G165	2%		28%	35%		2%		33%	
G168	2%		17%	20%				61%	
G169	1%	1%	16%	26%				56%	
G177	23%	15%	16%	29%		4%	<1%	14%	
G200	39%	4%	11%	13%			22%	11%	
G202	6%	14%	17%	29%		12%	8%	14%	
G203	2%		14%	20%	20%	<1%	<1%	43%	
G204			18%	36%			22%	24%	
G205	2%		16%	25%			6%	51%	
G206	1%		78%	10%		1%	3%	7%	
G207	80%	6%	5%				9%		
G208	75%	5%	4%				17%		
G209	58%	7%	9%				19%	6%	
G210	30%	30%	19%				14%	8%	
G211	22%	48%	4%				26%		
G212	1%		14%	29%				56%	
G213	18%	27%	10%	23%		4%		19%	
G214	18%	32%	7%	22%		1%		19%	
G215	35%	8%	13%	21%	18%	1%		4%	
G216	7%	13%	9%	12%	19%		1%	39%	
G217	6%	3%	8%	24%			4%	54%	

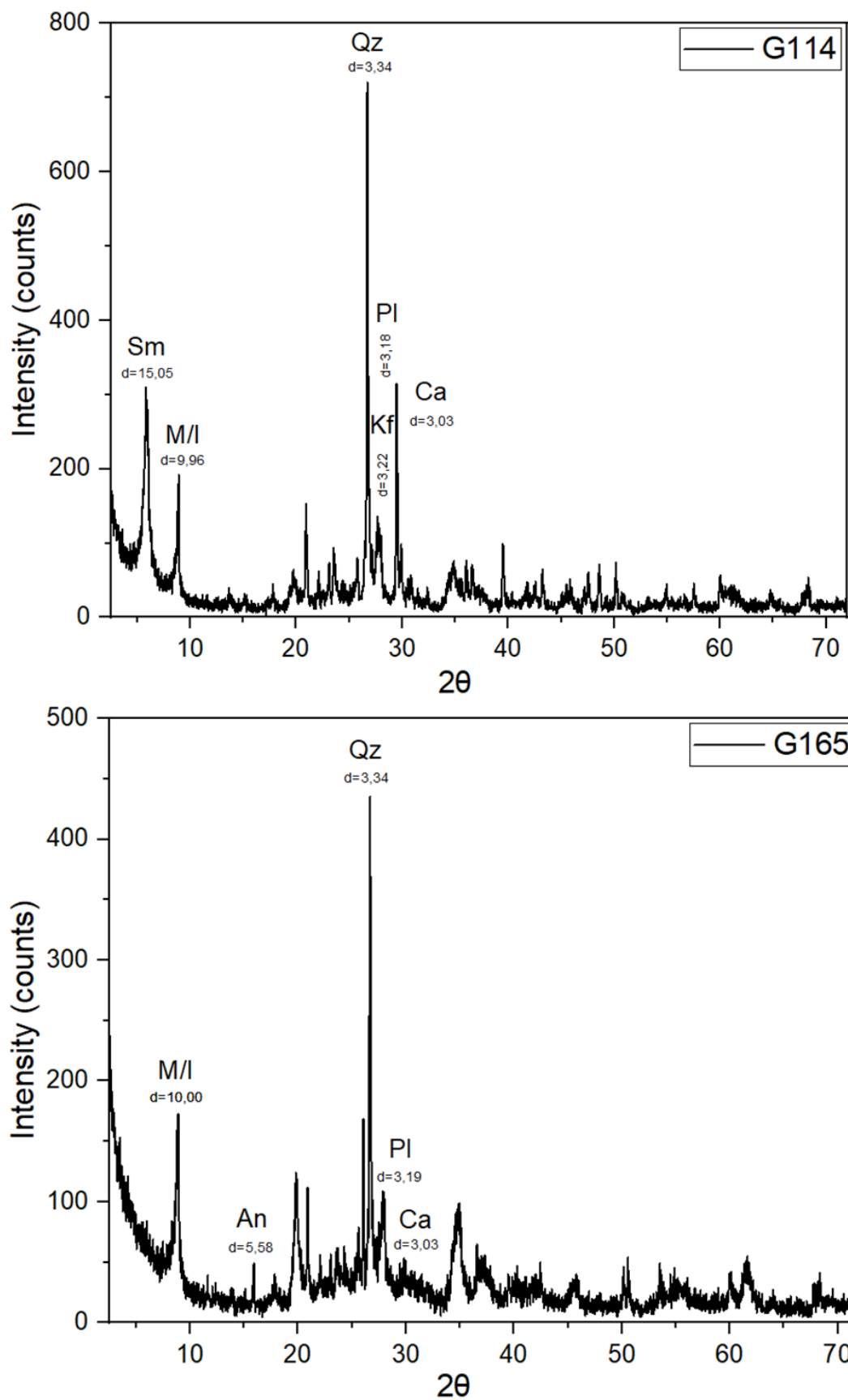


Figura 13. Difratogramas das amostras G114 e G165, de composição majoritariamente siliciclástica, tendo quartzo (Qz), feldspatos (Kf e PI) e mica/ilita (M/I) como principais constituintes, porém com a presença de esmectita (Sm), calcita (Ca) e analcima (An).

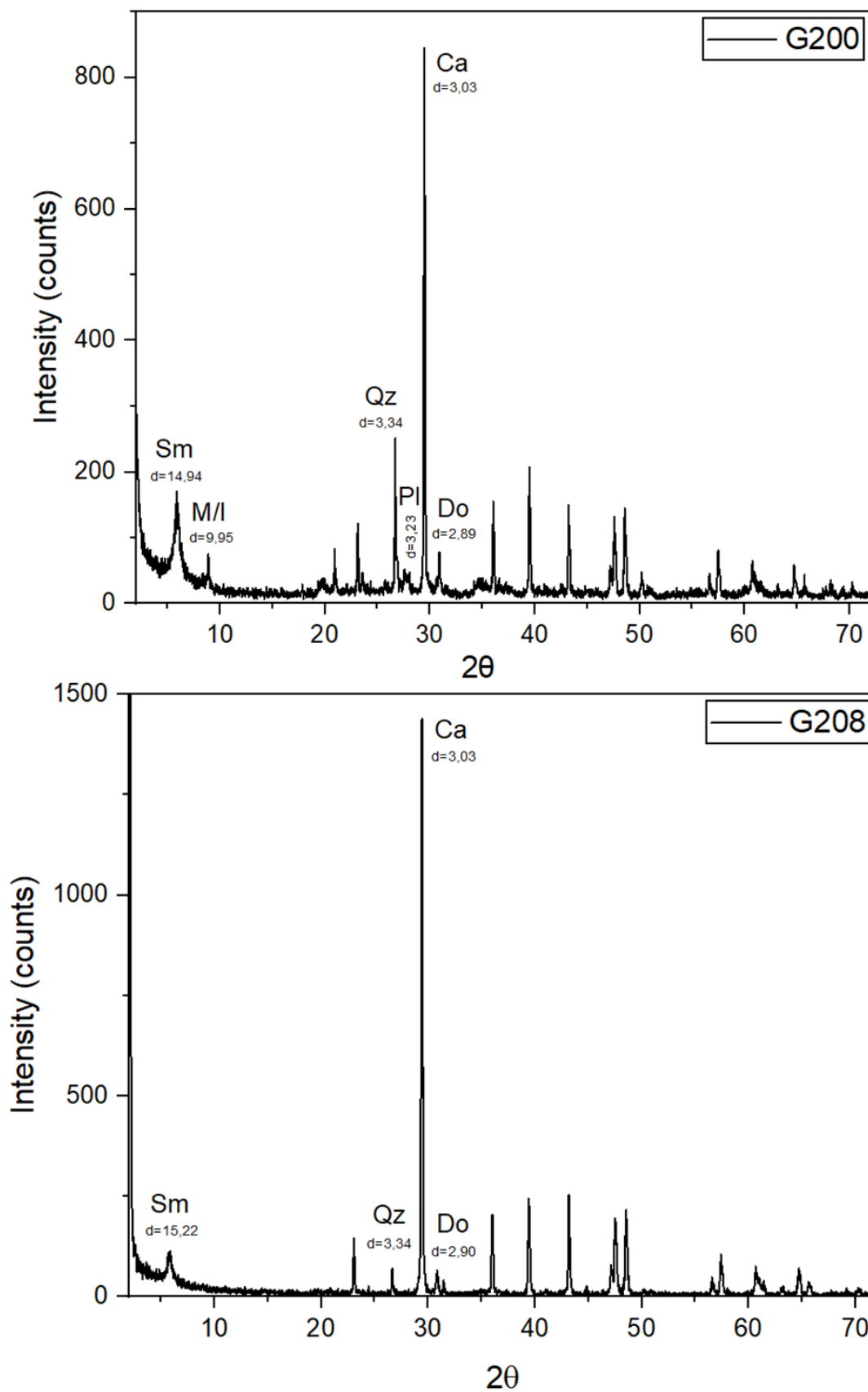


Figura 14. Difractogramas das amostras G200 e G208, de composição majoritariamente carbonática, tendo calcita (Ca), dolomita (Do) e esmectita (Sm) como principais constituintes, porém com a presença de minerais siliciclásticos como quartzo (Qz), plagioclásio (PI) e mica/ilita (M/I).



## Análises de Amostra Orientada

Após a realização das análises de difração de raios X em amostras orientadas, foi possível categorizá-las em 6 grupos distintos com relação aos argilominerais identificados. Cada grupo será discutido de acordo com seu argilomineral principal e a mica/ilita que é identificada em todos os grupos é abordada individualmente no Grupo 6. Os grupos identificados são apresentados a seguir.

**Grupo 1 – Estevensitas bem formadas + Mica/ilita:** As amostras que constituem esse grupo apresentam a reflexão principal para a amostra natural em cerca de 15Å com alta cristalinidade e número de contagens. Nas análises de amostra glicolada, a reflexão principal se expande para cerca de 16Å. Já na análise da amostra calcinada a 550°C, não ocorrem picos e eles não voltam a aparecer na análise glicolada da calcinada, o que, segundo o método de Christidis e Koutsopoulou (2013), configura a presença de estevensita. O grupo é composto pelas amostras G87, G92, G94 e G127, que correspondem às fácies sedimentares Microbialito Lenticular, Pelito Arenoso Laminado e Pelito Arenoso Maciço e está exemplificado na Figura 15.

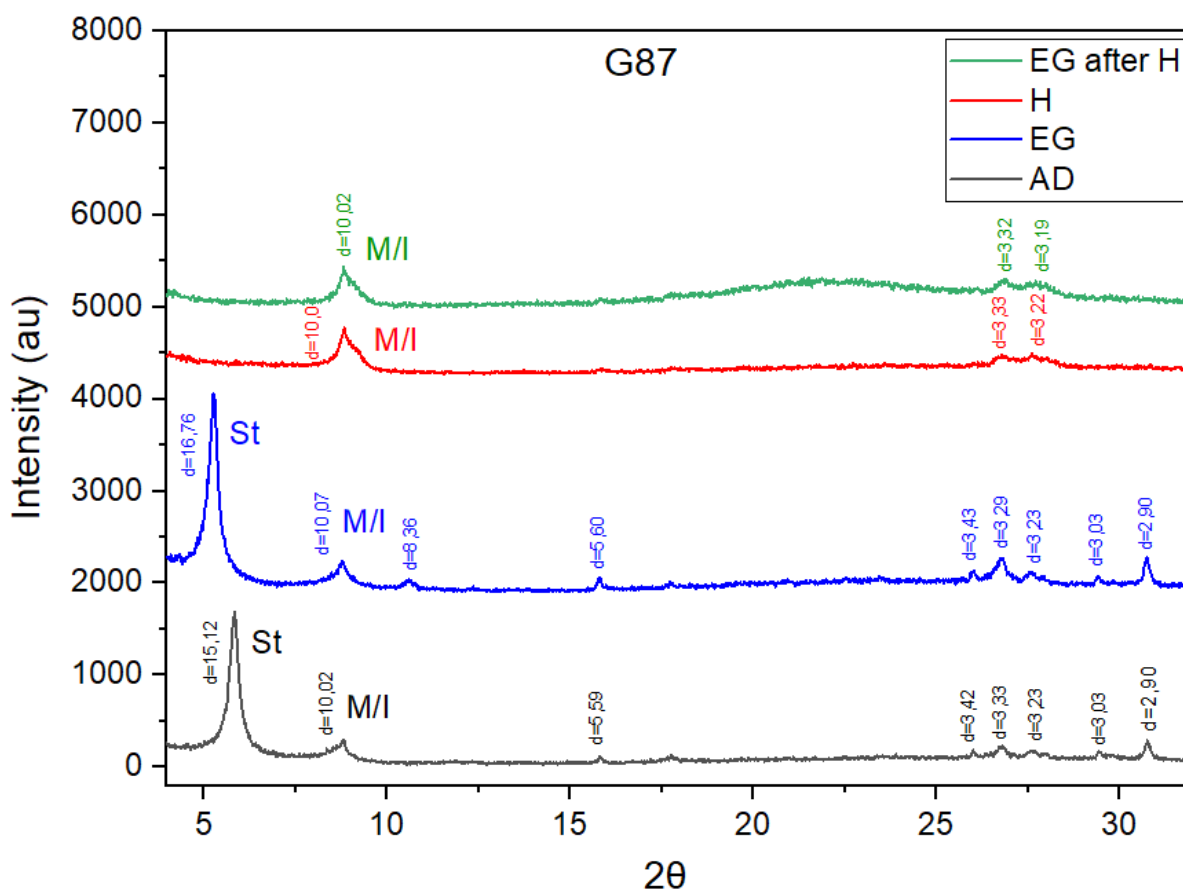


Figura 15. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG *after H* –

*ethylene glycol after heating*) de fração < 2 $\mu$ m da amostra G87, pertencente ao Grupo 1. Se encontram identificadas as fases minerais estevensita (St) e mica/ilita (M/I).

**Grupo 2 – Estevensitas mal formadas + Mica/Ilita:** As amostras que constituem esse grupo possuem estevensitas cuja cristalinidade não é tão alta quanto às do Grupo 1, apresentando picos de reflexão principal mais arredondados, largos e com número de contagens mais baixo, porém em posições semelhantes às do Grupo 1 (~15Å). O grupo é composto pelas amostras G90, G108, G177, G203, G204, G205, G206, G213 e G214, pertencentes às fácies sedimentares Pelito Arenoso Laminado, *Packestone* Oolítico e Microbialito Tabular e está exemplificado na Figura 16.

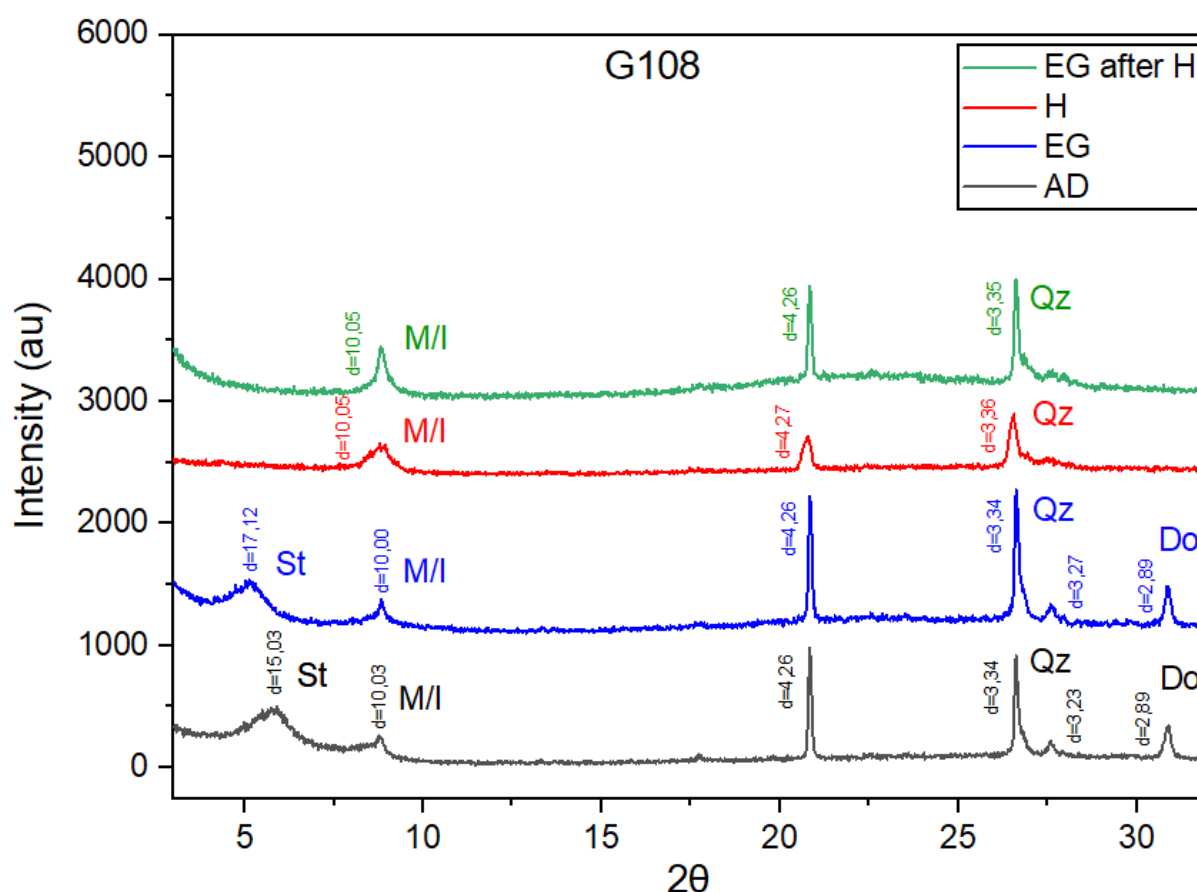


Figura 16. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – *ethylene glycol after heating*) de fração < 2 $\mu$ m da amostra G108, pertencente ao Grupo 2. Se encontram identificadas as fases minerais estevensita (St), mica/ilita (M/I), quartzo (Qz) e dolomita (Do).

**Grupo 3 – Saponitas + Mica/Ilita:** As amostras que compõem este grupo apresentam argilominerais semelhantes aos do Grupo 1, com picos de reflexão

posicionados em cerca de 15 Å na análise das amostras naturais, exibindo cristalinidade e número de contagens elevados. No entanto, o que diferencia os argilominerais deste grupo em relação aos dos Grupos 1 e 3 é o reaparecimento do pico em torno de 17 Å na análise glicolada da amostra calcinada. De acordo com o método de Christidis e Koutsopoulou (2013), esse comportamento indica a presença de hectorita ou saponita, que requerem a saturação em Cs para uma distinção adequada. O grupo é composto pelas amostras G112, G114, G119, G120, G122, G200, G207, G208, G209, G210 e G211 que correspondem às fácies sedimentares Pelito Arenoso Laminado, Packestone Oolítico, Grainstone Oolítico e Microbialito Tabular e está exemplificado na Figura 17.

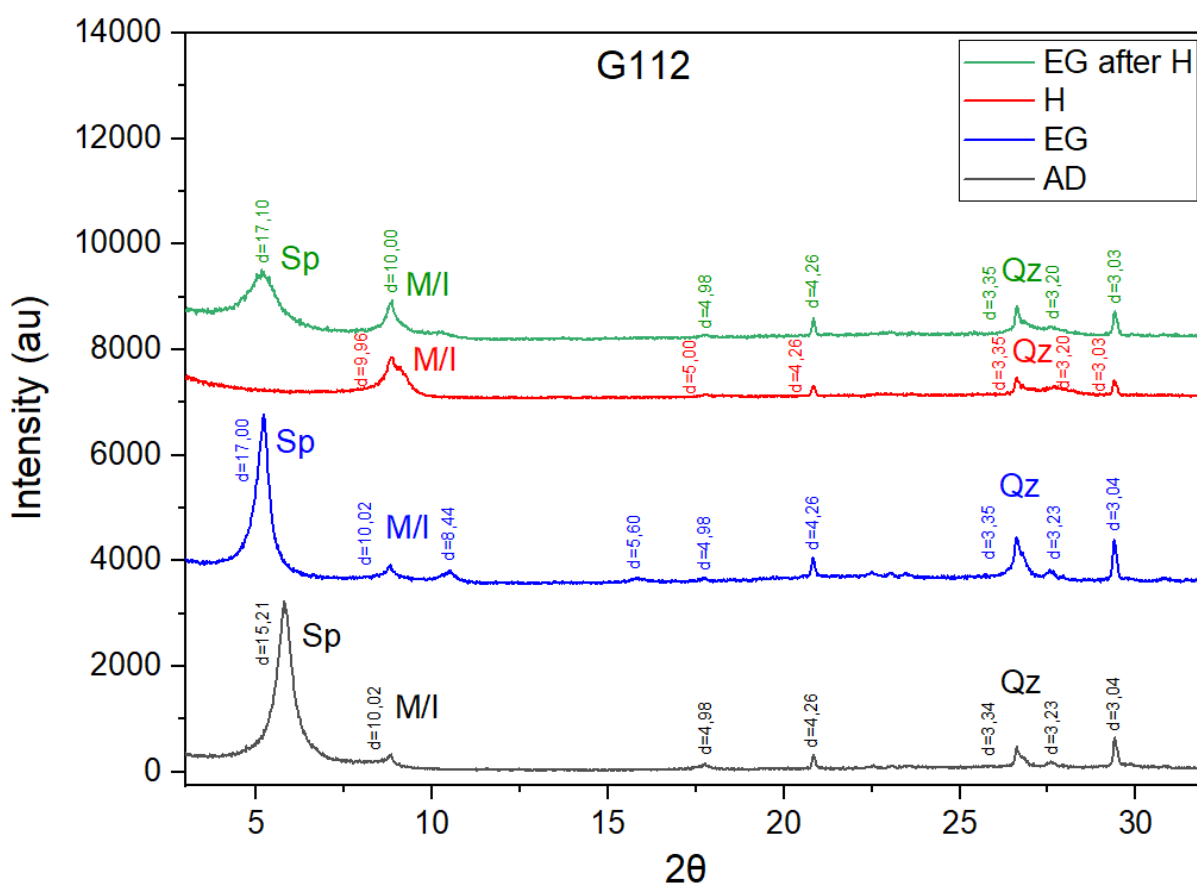


Figura 17. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – *ethylene glycol after heating*) de fração < 2µm da amostra G112, pertencente ao Grupo 3. Se encontram identificadas as fases minerais saponita (Sp), mica/ililita (M/I) e quartzo (Qz).

**Grupo 4 – Clorita + Mica/Illita:** O grupo é constituído pela amostra G169, que corresponde à fácies sedimentar Pelito Arenoso Maciço. Na análise da amostra

natural, é observado um pico de reflexão com baixa cristalinidade e contagens limitadas em cerca de 14Å. Esse pico de reflexão não está presente na análise da amostra glicolada, porém reaparece na mesma posição ao passar por calcinação a 550°C e permanece na análise da amostra glicolada após calcinação. Esse comportamento é característico do grupo das cloritas. Os difratogramas da amostra estão exibidos na Figura 18.

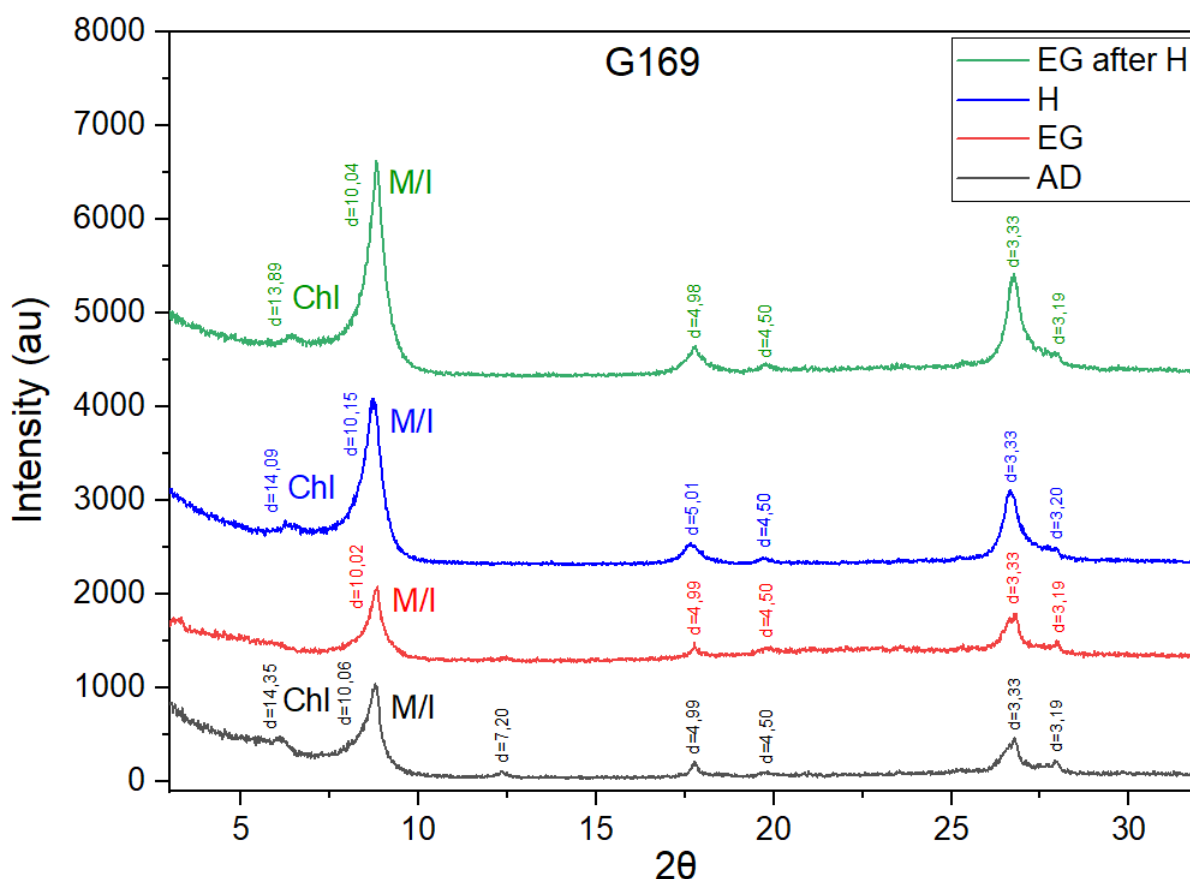


Figura 18. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG *after H* – *ethylene glycol after heating*) de fração < 2µm da amostra G169, pertencente ao Grupo 4. Se encontram identificadas as fases minerais clorita (Chl) e mica/ilita (M/I).

**Grupo 5 – Corrensite + Mica/ilita:** O grupo é constituído pela amostra G202, que exibe um argilomineral com pico de reflexão com cristalinidade e número de contagens relativamente altos na posição de cerca de 14Å. Este pico não sofre expansão na análise de amostra glicolada. No entanto, durante as análises da amostra calcinada a 550°C e da amostra glicolada da calcinada, o pico de reflexão se divide em duas partes, posicionadas em 13,8 e 11,9Å. Esse comportamento é

característico da corrensitita, mineral interestratificado de esmectita/clorita. Os padrões de difração da amostra estão representados na Figura 19.

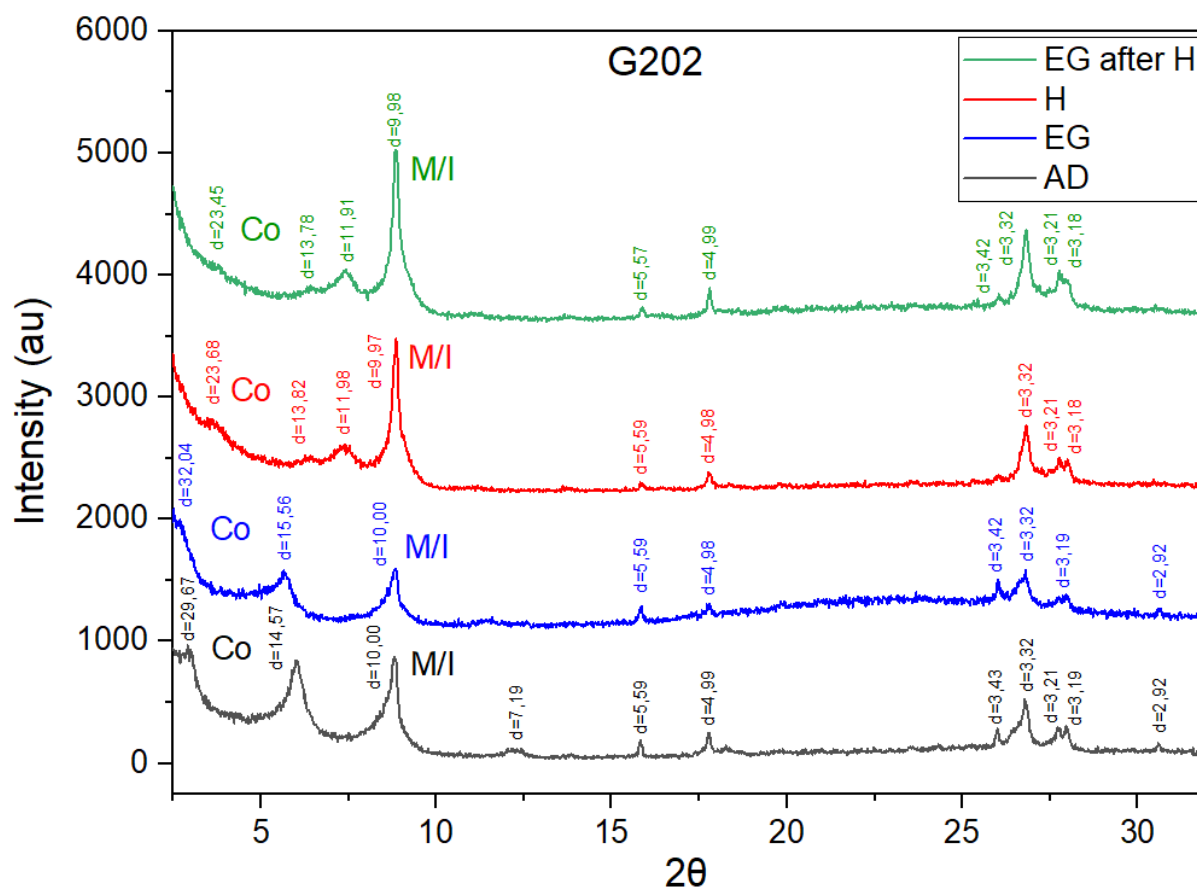


Figura 19. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – *ethylene glycol after heating*) de fração < 2 $\mu$ m da amostra G202, pertencente ao Grupo 5. Se encontram identificadas as fases minerais corrensitita (Co) e mica/ilita (M/I).

**Grupo 6 – Mica/ilita:** Amostras que apresentaram apenas mica/ilita nas análises orientadas. Seu pico de reflexão principal em cerca de 10Å é assimétrico, indicando que possivelmente ocorre uma sobreposição de reflexões que podem representar minerais como mica, ilita e camadas mistas de I/S. Serão apresentadas nesse capítulo decomposições de curvas com essas características. O Grupo 6 é composto pelas amostras G152, G158, G164, G165, G168, G169, G212, G215, G216 e G217 que correspondem principalmente à fácies sedimentar dos Pelitos Arenosos Maciços, com uma representante dos *Packstones* Oolíticos. Contudo, a reflexão característica de mica/ilita foi identificada em todos os outros grupos, estando presente em todas as fácies sedimentares descritas acompanhando os argilominerais

dos outros grupos. Os difratogramas exemplificando as amostras do Grupo 6 estão dispostos na Figura 20.

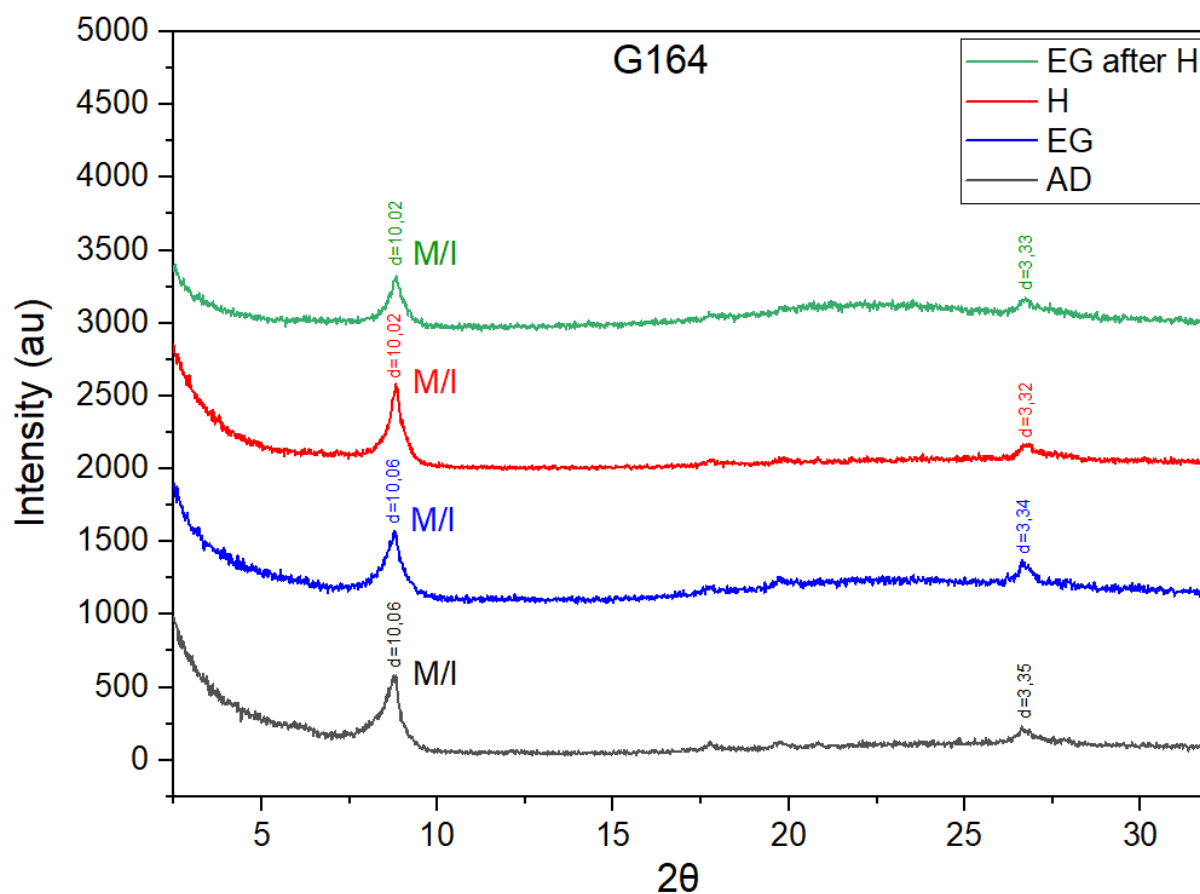


Figura 20. Empilhamento dos difratogramas de amostra natural (AD – *air dried*), glicolada (EG – *ethylene glycol*), aquecida a 550°C (H – *heated*) e glicolada após aquecimento a 550°C (EG after H – *ethylene glycol after heating*) de fração < 2µm da amostra G152, pertencente ao Grupo 6. Se encontram identificadas as fases minerais mica/ilita (M/I).

### Análise do parâmetro b – Reflexão 060

Para as análises do parâmetro b, foram selecionadas 6 amostras de forma a privilegiar as que já tivessem sido analisadas por outra técnica, a fim de cruzar os dados obtidos. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 21 e descritos resumidamente a seguir.

Foram identificados três argilominerais distintos que podem ocorrer em diferentes combinações nas amostras analisadas, sendo as seguintes siglas atribuídas a eles:

**Smc1 – Esmectita Trioctaédrica:** Os sítios octaédricos são completamente preenchidos por íons de coordenação 2, como Fe e Mg, apresentando reflexão característica entre 1,53 e 1,54 Å;

**Smc2 – Esmectita com Al/Vacância:** Nesses minerais, os sítios octaédricos não são preenchidos completamente por Fe e Mg, podendo apresentar Al ou vacância em seu interior, conferindo um caráter dioctaédrico para essas esmectitas. Apresenta reflexão característica entre 1,52 e 1,53Å;

**III – Iilita:** Apesar de muito semelhantes às muscovitas, as iilitas costumam apresentar discretamente mais Fe e Mg e menor carga na intercâmara do que as micas, tendo uma reflexão característica do parâmetro b entre 1,50 e 1,51Å, diferentemente das muscovitas, que podem chegar a 1,52Å.

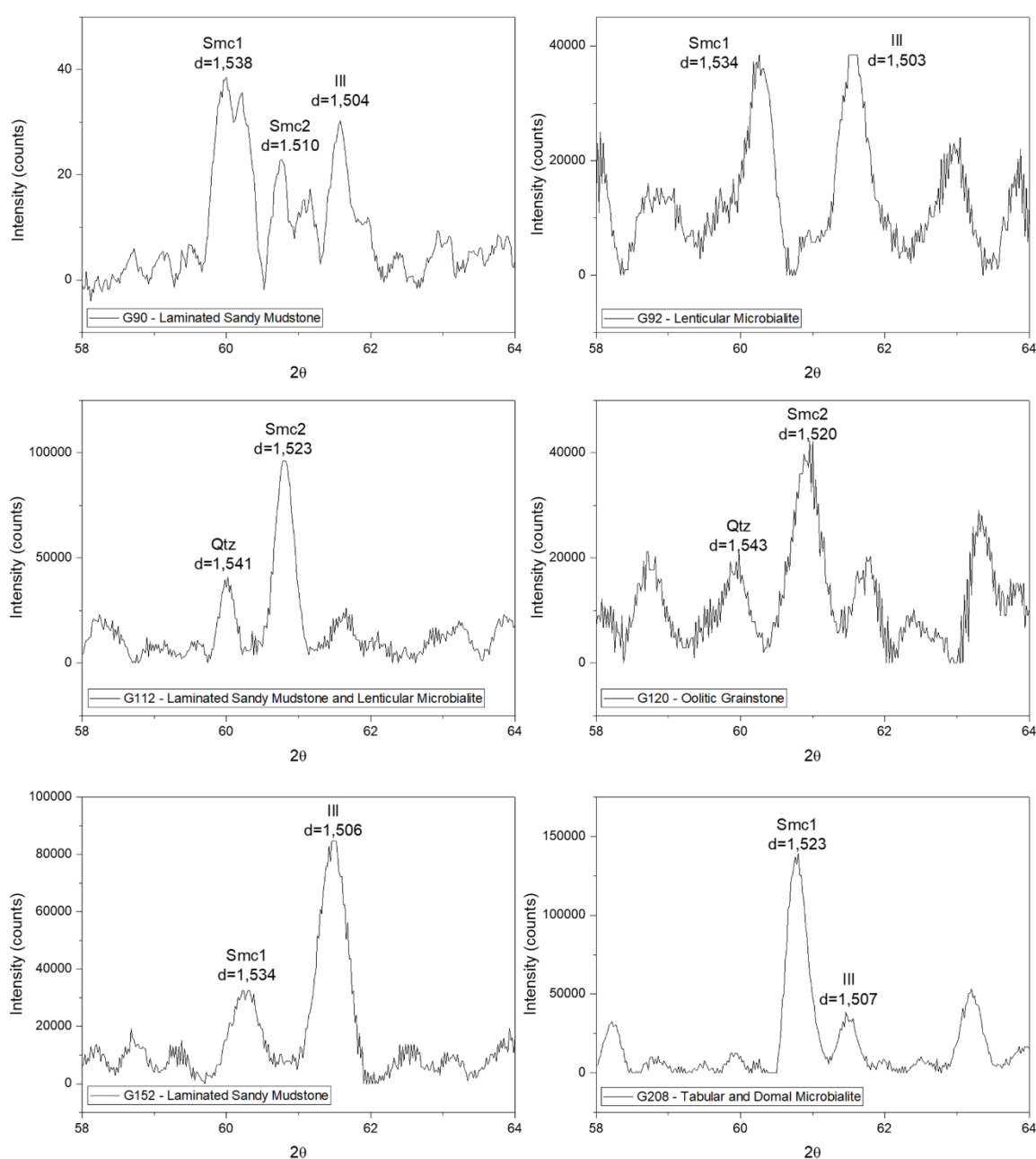


Figura 21. Difratogramas referentes ao parâmetro b (reflexão 060) de 6 amostras, sendo possível identificar três argilominerais distintos, como esmectita trioctaédrica (Smc1), esmectita dioctaédrica (Smc2) e illita (Ill), além de outros minerais subordinados, como o quartzo.

### **Decomposição de Curvas**

A identificação de picos de reflexão em torno de 10Å com morfologias assimétrica e bases amplas indica a possibilidade de sobreposição de curvas de reflexão. Além disso, ao comparar os difratogramas da amostra natural com os da amostra glicolada, diferenças evidentes na morfologia do pico de reflexão sugerem a presença de um componente de argilomineral expansivo. Para confirmar essa hipótese, a decomposição das curvas de difração em torno de 10Å foi realizada para duas amostras, tanto para análises de amostra natural quanto glicolada (Figura 22).

Através da decomposição da amostra G112, correspondente às fácies Pelito Arenoso Maciço e Microbialito Lenticular, foi possível identificar o perfil a sobreposição de curvas relacionadas a três minerais distintos: mica, illita e camadas mistas de I/S com aproximadamente 92% de illita na sequência de empilhamento. Por sua vez, a decomposição da amostra G114, correspondente à fácies sedimentar Microbialito Tabular, revelou a presença de quatro minerais: mica, illita e duas camadas mistas de I/S, uma com aproximadamente 86% de illita e outra com cerca de 95%.



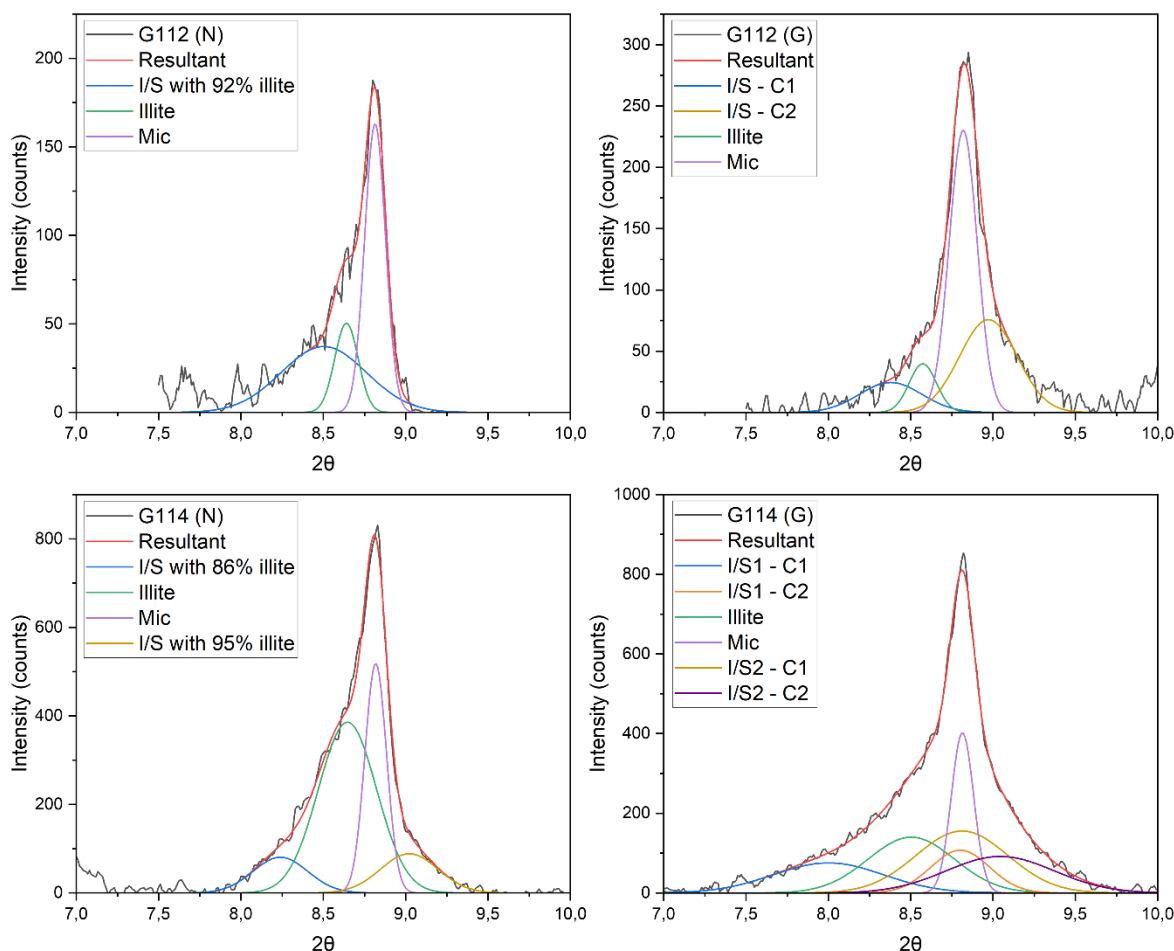


Figura 22. Decomposição das reflexões em  $10\text{\AA}$  das amostras G112 e G114, sendo a coluna da esquerda correspondente às análises de amostra natural e a coluna da direita correspondente às análises de amostra glicolada.

### 5.3. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA DAS AMOSTRAS – MICROSCÓPIO ÓPTICO E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Os depósitos na seção sag da Bacia de Salta são litologicamente muito variáveis, com mudanças sistemáticas na abundância de grãos extra e intrabacinais. Os constituintes extrabacinais são grãos siliciclásticos finos (tamanho silte a areia fina), enquanto os constituintes intrabacinais incluem partículas carbonáticas, como oólitos, oncolitos, peloides, intraclastos e fragmentos de ostracodes, além de microbialitos *in situ*. Esses constituintes são combinados em diferentes proporções, dando origem a 3 grupos distintos que seguem a classificação proposta por Gomes *et al.* (2020), os quais podem ser predominantemente siliciclásticos (mais de 2/3 de grãos siliciclásticos), predominantemente carbonáticos (mais de 2/3 de grãos carbonáticos) ou híbridos (entre 1/3 e 2/3 de grãos siliciclásticos). A partir deste agrupamento e da classificação proposta por Terra *et al.* (2010), as amostras foram

categorizadas em 7 fácies sedimentares diferentes, sendo elas dispostas resumidamente no Quadro 7 e discutidas mais detalhadamente a seguir.

Quadro 7. Classificação das fácies sedimentares descritas nas lâminas delgadas.

FÁCIES	CLASSIFICAÇÃO	AMOSTRAS	DESCRIÇÃO
Pelito Arenoso Laminado	siliciclástica e híbrida	G90, G108, G112 B, G119, G127, G152, G214	Pelito siliciclástico cinza com laminação milimétrica formado por quartzo, feldspatos e micas, além de grãos de calcita e cimento carbonático. Presença de fragmentos carbonáticos (ostracodes, oólitos, oncolitos e intraclastos) frequentemente argilizados. Analcima, pirita e óxidos como minerais traço. Laminação marcada por micas e óxidos. Argilomineral marrom maciço, birrefringência baixa.
Pelito Arenoso Maciço	siliciclástica e híbrida	G94, G158 A e B, G164, G165, G168, G169	Pelito siliciclástico maciço cinza formado por quartzo, feldspatos, mica e calcita. Presença de fragmentos carbonáticos (ostracodes, oólitos, oncolitos e intraclastos) frequentemente argilizados. Analcima, pirita e óxidos como minerais traço. Argilomineral marrom maciço, birrefringência baixa. Fraturas de ressecamento.
Packstone Oolítico/Oncolítico	carbonática e híbrida	G108, G119, G214, G215	Packstone formado por oólitos, oncolitos e peloides bem selecionados, além de esferulitos e intraclastos pelíticos. Contatos côncavo-convexos entre os aloquímicos. Interstício dos aloquímicos formado por grãos de quartzo, feldspatos e micas em matriz calcítica, podendo apresentar micrita e romboedros de dolomita. Frequentemente dolomitizados e acompanhado de mudstones laminados.
Grainstone Oolítico/Oncolítico	carbonática e híbrida	G120, G211	Grainstone formado por oólitos, oncolitos e peloides em matriz carbonática com grãos esparsos de quartzo, feldspatos e micas. Rocha grão-suportada mas com presença de matriz. Contatos entre os aloquímicos são côncavo-convexos, às vezes suturados. Dissolução e dolomitização de grãos aloquímicos gerando porosidade secundária. Argilomineral bege maciço com birrefringência baixa, localmente com hábito lamelar.
Microbialito Lenticular	carbonática e híbrida	G92, G112 A	Sobreposição de lentes carbonáticas com conteúdo variável de grãos siliciclásticos em seu interior. Lentes formadas por calcita, oólitos, oncolitos, peloides e esferulitos e matriz de quartzo, feldspatos e micas. Presença de romboedros de dolomita e argilomineral marrom maciço com birrefringência baixa por entre os grãos aloquímicos.
Microbialito Tabular	carbonática e híbrida	G114, G122, G208, G213	Intercalação milimétrica a centimétrica de camadas tabulares formadas por oólitos, oncolitos e peloides, calcita radial e cristais de dolomita romboédrica intercaladas com pelitos arenosos laminados. Matriz formada por calcita microcristalina e grãos de quartzo, feldspato e mica. Os cristais de calcita podem estar dolomitizados e circundados por argilominerais marrons, de hábito lamelar e birrefringência baixa.
Microbialito Dômico	carbonática e híbrida	G208, G209	Microbialitos de forma dômica e de cor bege constituídos majoritariamente por calcita, que pode ocorrer como esferulitos, crostas radiais, cristais individuais e cimento microcristalino. Presença de grãos de dolomita, quartzo e muscovita esparsos e em pequenas quantidades e de dimensões variando entre 0,02 e 0,1mm.

## FÁCIES SILICILCLÁSTICAS E HÍBRIDAS

### *Pelito Arenoso Laminado*

Formada por *mudstones* siliciclásticos de cor predominantemente cinza com laminação milimétrica formado por quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, mica (biotita e muscovita), além de grãos de calcita e cimento carbonático constituindo a matriz dos grãos siliciclásticos. Os grãos siliciclásticos são geralmente angulosos e possuem dimensões entre 0,02 e 0,1mm, chegando a tamanho areia fina. A laminação é marcada pelo alinhamento dos grãos de mica e pelos óxidos (Figura 23 – A e B). Presença de fragmentos aloquímicos como ostracodes, oólitos, oncolitos e intraclastos frequentemente argilizados e com dimensões entre 0,005 e 0,2mm. Como minerais traço estão presentes a analcima, pirita e óxidos. O argilomineral presente nas lâminas deste grupo é de cor marrom e textura muito fina, possui estrutura maciça e birrefringência baixa (Figura 23 – C). Os grãos de calcita, além de argilização, também podem apresentar grãos detríticos como quartzo e feldspatos em seu interior. Esta fácies ocorre comumente associada à fácies carbonáticas, como os *Grainstones* e *Packstones* Oolíticos e aos Microbialitos (Figura 23 – D).

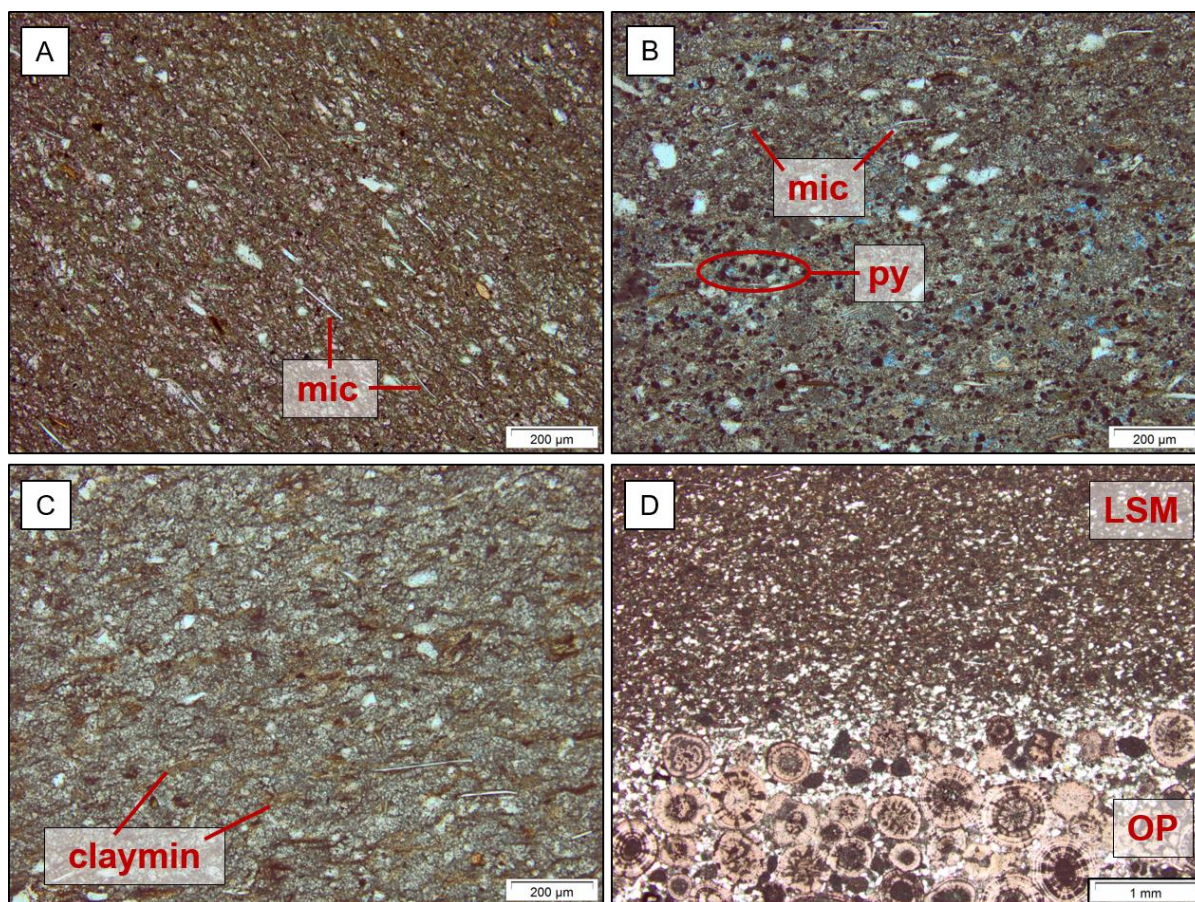


Figura 23. Amostras representativas do grupo dos Pelitos Arenosos Laminados. (A) Amostra G90, laminação marcada pelo alinhamento dos grãos de mica (*mic* = mica); (B) amostra G119, grãos de

pirita (*py = pyrite*) também marcando a laminação; (C) amostra G112B, argilomineral marrom (*claymin = claymineral*) por entre os grãos siliciclásticos e (D) amostra G108, comum associação da fácies dos Pelitos Arenosos Laminados (*LSM = Laminated Sandy Mudstones*) com outras fácies carbonáticas, no caso, com um *Packestone* Oolítico (*OP = Oolitic Packestone*). Todas as fotos foram tiradas à luz natural.

### **Pelito Arenoso Maciço**

Formada por *mudstones* siliciclásticos de cor cinza a marrom claro com estrutura maciça formado por grãos de quartzo, feldspato potássico, plagioclásio e mica (biotita e muscovita), além de calcita em pequena quantidade, de até 5% (Figura 24 – A e D). Presença de fragmentos carbonáticos como ostracodes, oólitos, oncolitos e intraclastos, que se encontram frequentemente argilizados (Figura 24 – B). Como minerais traço ocorrem analcima, pirita e óxidos. O argilomineral presente nas amostras desse grupo possui cor marrom, textura maciça e birrefringência baixa (Figura 24 – C). Em algumas amostras estão presentes fraturas de ressecamento.

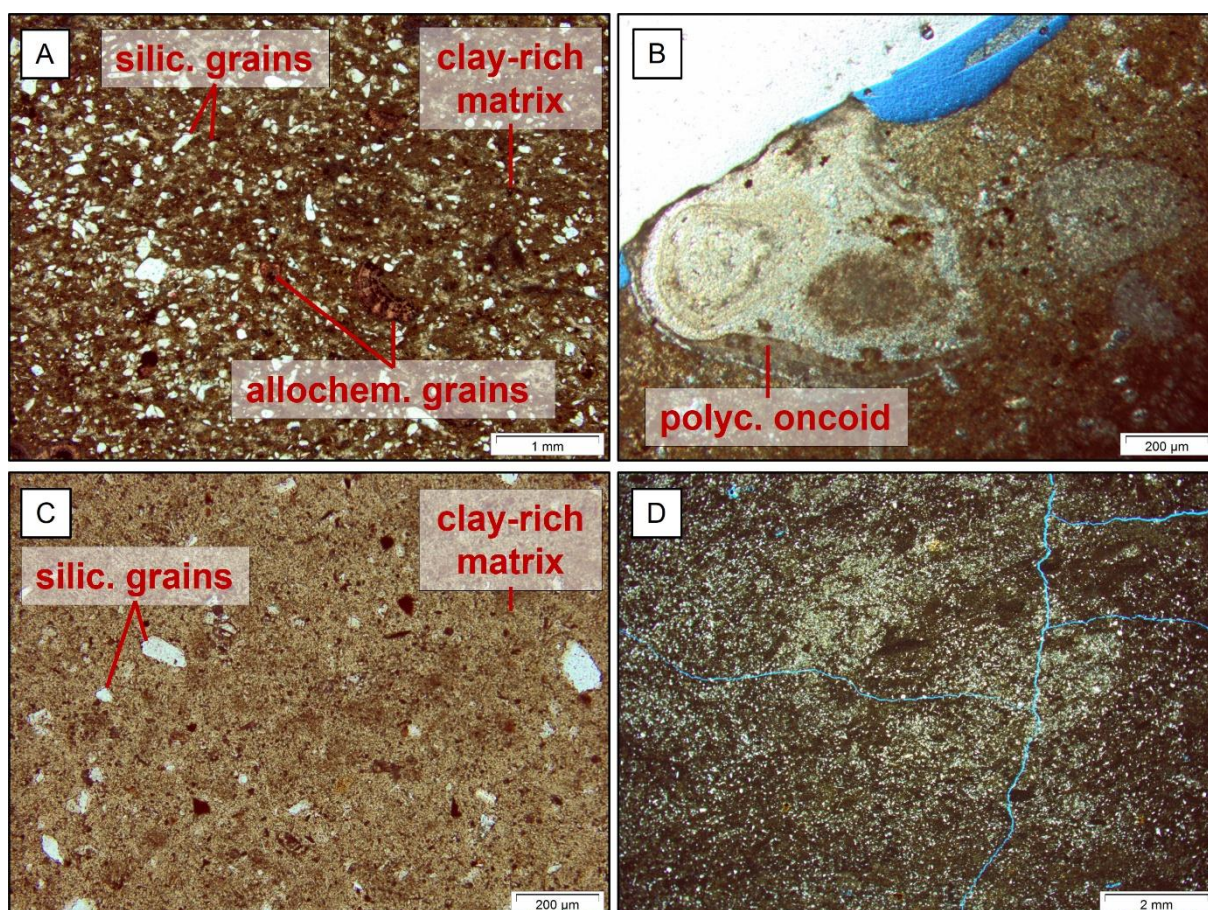


Figura 24. Amostras representantes do grupo dos Pelitos Arenosos Maciços. (A) Amostra G94 representando o aspecto geral das rochas deste grupo, formadas por grãos siliciclásticos (*silic. grains = siliciclastic grains*), fragmentos de grãos aloquímicos (*allochem. grains = allochemical grains*) e matriz argilizada (*clay-rich matrix*); (B) amostra G158B com oncolito policomposto (*polyc. oncolid = polycomposite oncolid*) em meio aos grãos siliciclásticos; (C) amostra G164 com grãos siliciclásticos angulosos (*silic. grains*) e matriz argilizada (*clay-rich matrix*) e (D) amostra G169 mostrando a estrutura maciça e grãos siliciclásticos bem seleccionados. Todas as fotos foram tiradas à luz natural.

## FÁCIES CARBONÁTICAS

### *Packestone Oolítico*

Formada majoritariamente por oólitos, oncolitos e peloides bem selecionados de dimensões entre 0,2 e 0,8mm, podendo apresentar também esferulitos e intraclastos pelíticos (Figura 25 – A). O contato entre os grãos aloquímicos pode ser do tipo côncavo-convexo ou suturado (Figura 25 – B) e seus interstícios são preenchidos por grãos angulosos de quartzo e feldspatos, além de lamelas de micas em matriz calcítica (Figura 25 – D), podendo apresentar micrita e romboedros de dolomita. Os grãos siliciclásticos, apesar de angulosos, são bem selecionados e possuem tamanho de cerca de 0,05mm. Os *packestones* oolíticos frequentemente se encontram dolomitizados, acompanhados de níveis argilosos (Figura 25 – C) e associados a *mudstones* laminados.

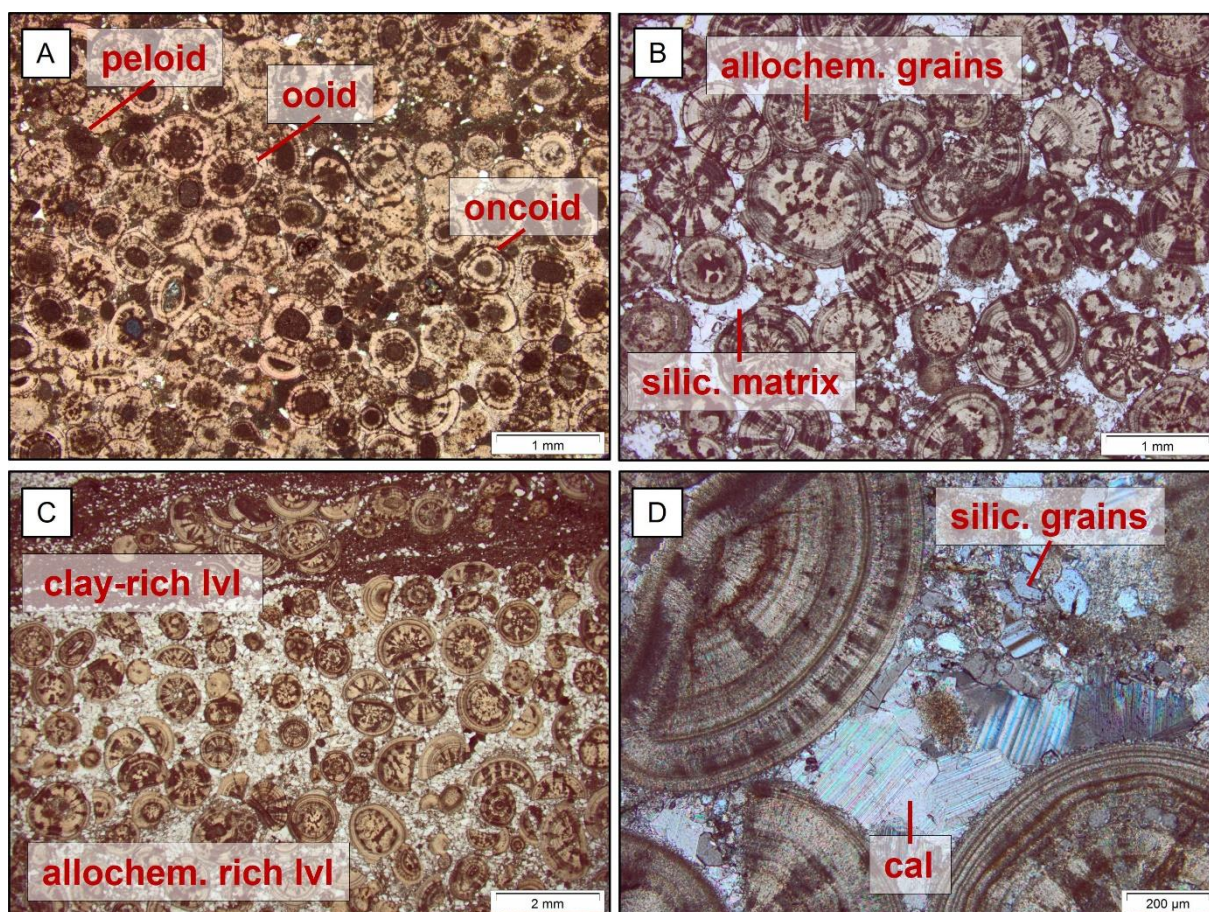


Figura 25. Amostras representantes do grupo dos *Packestones* Oolíticos. (A) Amostra G108 retratando o aspecto geral das rochas deste grupo, formadas por grãos aloquímicos como oólitos (*ooid*), oncolitos (*oncoid*) e peloides (*peloid*) bem selecionados e com contatos côncavo-convexos e suturados entre si; (B) amostra G214 com grãos aloquímicos (*allochem. grains*) em matriz formada por grãos de quartzo, feldspatos e micas (*silic. matrix = siliciclastic matrix*); (C) amostra G215 mostrando uma associação comum entre níveis ricos em aloquímicos (*allochem. rich lvl = allochemical rich level*) e níveis argilosos (*clay-rich lvl = clay-rich level*) (D) amostra G215 exibindo o interstício entre os grãos aloquímicos

formado por cristais de calcita (*cal = calcite*) e grãos detríticos (*silic. grains*). As fotos A, B e C foram tiradas à luz natural, enquanto a foto D foi tirada à nicóis cruzados.

### **Grainstone Oolítico**

Formada por oólitos, oncolitos e peloides em matriz carbonática com grãos esparsos de quartzo, feldspatos e micas (Figura 26 – A, B e D). Os grãos aloquímicos possuem dimensões entre 0,3 a 1mm, enquanto os grãos siliciclásticos são angulosos e de dimensões entre 0,05 a 0,1mm. Os contatos entre os grãos aloquímicos são côncavo-convexos e, às vezes, suturados. Por mais que haja presença de matriz, a rocha é grão-suportada (Figura 26 – C). Presença de porosidade secundária gerada pela dissolução dos peloides e oólitos calcíticos, que foram submetidos a processo de dolomitização. O argilomineral presente nas amostras desse grupo é de cor marrom, possui hábito maciço e localmente hábito lamelar, com cores de birrefringência de primeira ordem. Os *grainstones* oolíticos se encontram associados aos *packestones* oolíticos e aos pelitos arenosos laminados.

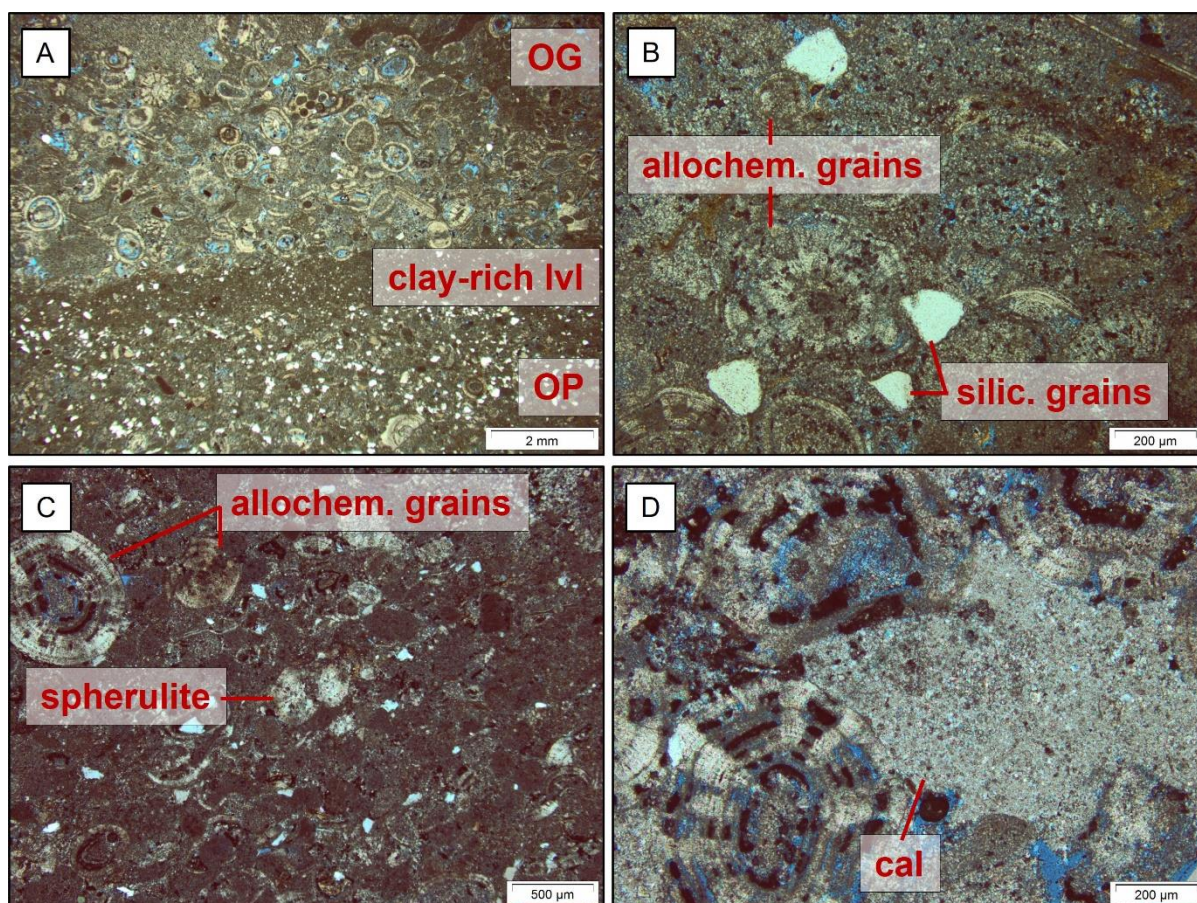


Figura 26. Amostras representativas do grupo dos *Grainstones* Oolíticos. (A) Amostra G211 com as fácies *Grainstone* Oolítico (OG = *Oolitic Grainstone*) na porção superior e *Packestone* Oolítico (OP) na porção inferior separadas por uma lente argilosa (*clay-rich lvl*); (B) amostra G211 com grãos siliciclásticos (*silic. grains*) angulosos esparsos na matriz quase ausente dos aloquímicos (*allochem. grains*); (C) amostra G120 exemplificando os grãos aloquímicos (*allochem. grains*) presentes, com destaque para um esferulito (*spherulite*) e (D) amostra G120 exibindo cristal de calcita (*cal*) na matriz

submetido a processo de alteração. As fotos A e B foram tiradas à luz natural, enquanto as fotos C e D foram tiradas à nicóis cruzados.

### ***Microbialito Lenticular***

Formada pela sobreposição de lentes carbonáticas com conteúdo variável de grãos siliciclásticos em seu interior (Figura 27 – A). O principal constituinte das lentes são cristais de calcita, mineral que pode ocorrer como cristais individuais ou como agregados lamelares de tamanho entre 0,2 e 1,2mm. Além dos cristais de calcita, ocorrem também aloquímicos como oólitos, oncolitos, peloides e esferulitos de dimensões entre 0,2 e 1mm, bem como fragmentos de bioclastos (Figura 27 – B). Na matriz dos grãos carbonáticos ocorrem grãos de quartzo, feldspatos e micas de tamanho entre 0,02 e 0,1mm. Por entre os aloquímicos ocorrem também romboedros de dolomita e lentes de argilomineral marrom maciço, com birrefringência baixa (Figura 27 – C e D).

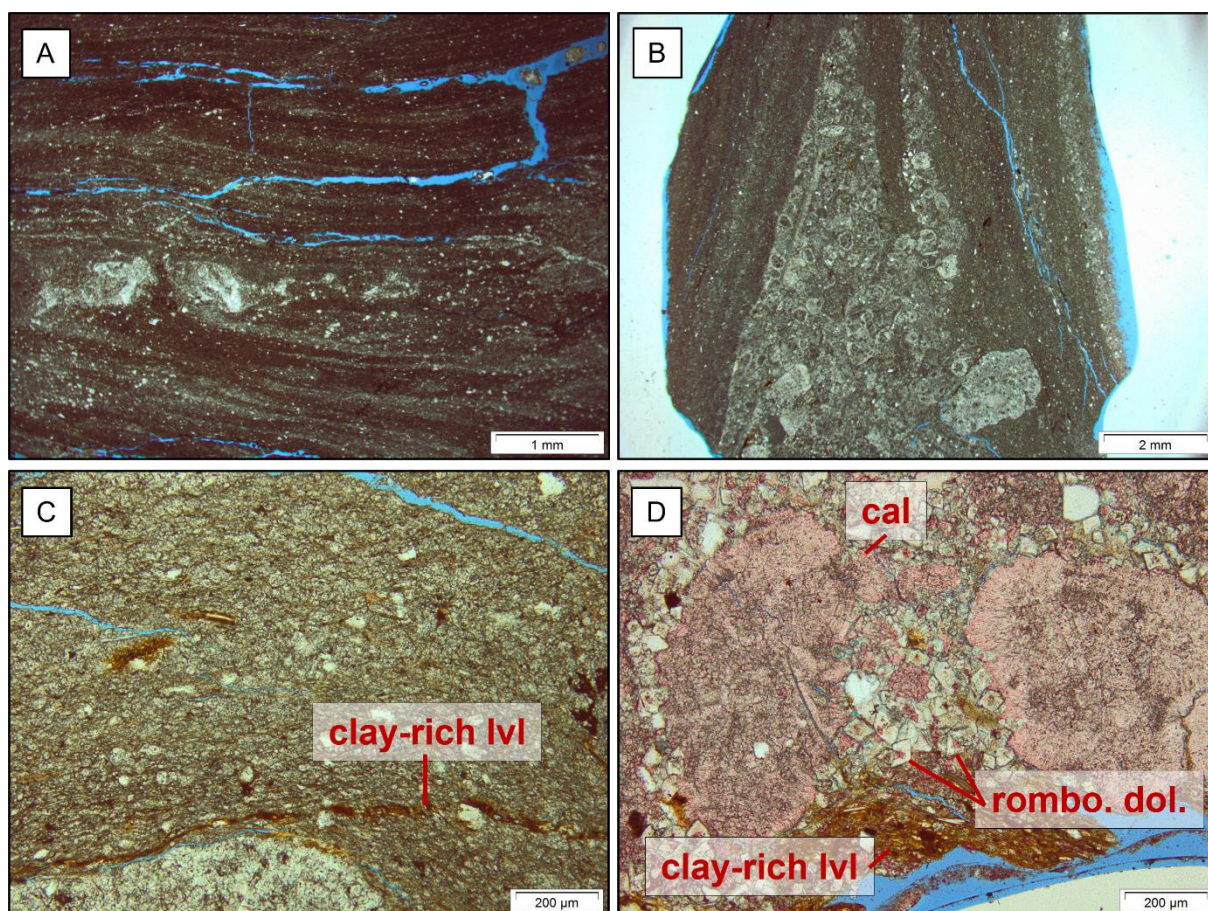


Figura 27. Amostras representantes do grupo dos Microbialitos Lenticulares. (A) e (B) Amostras G92 e G112A, respectivamente, exibindo a morfologia lenticular carbonática característica do grupo; (C) amostra G112A com lentes argilosas (*clay-rich lvl*) por entre os grãos carbonáticos e (D) amostra G112A com grãos de calcita (*cal*) em matriz formada por calcita microcristalina e romboedros de dolomita (*rombo. dol.* = *rhombohedral dolomite*), acompanhados de lente argilosa marrom (*clay-rich lvl*). Todas as fotos foram tiradas à luz natural.

### **Microbialito Tabular**

Formada por camadas tabulares de espessura milimétrica a centimétrica constituídas por grãos aloquímicos como oólitos, oncolitos e peloides, além de calcita radial e cristais de dolomita romboédrica intercaladas com pelitos arenosos laminados (Figura 28 – A e B). As camadas carbonáticas possuem grãos aloquímicos de tamanhos variados, podendo ser de 0,5 a 1mm, além de fragmentos fósseis como ostracodes (Figura 28 – C). A matriz dos grãos aloquímicos é constituída por calcita microcristalina e grãos detríticos dispersos de quartzo, feldspato e mica. Os cristais de calcita frequentemente se encontram dolomitizados. Os pelitos laminados associados são formados majoritariamente por lamelas de mica alinhadas marcando a laminação e que sucessivamente se encontram argilizadas. Os argilominerais presentes nas amostras desse grupo são de cor marrom, geralmente ocorrem circundando os cristais de calcita, possuem hábito lamelar e cores de birrefringência de primeira ordem (Figura 28 – D).

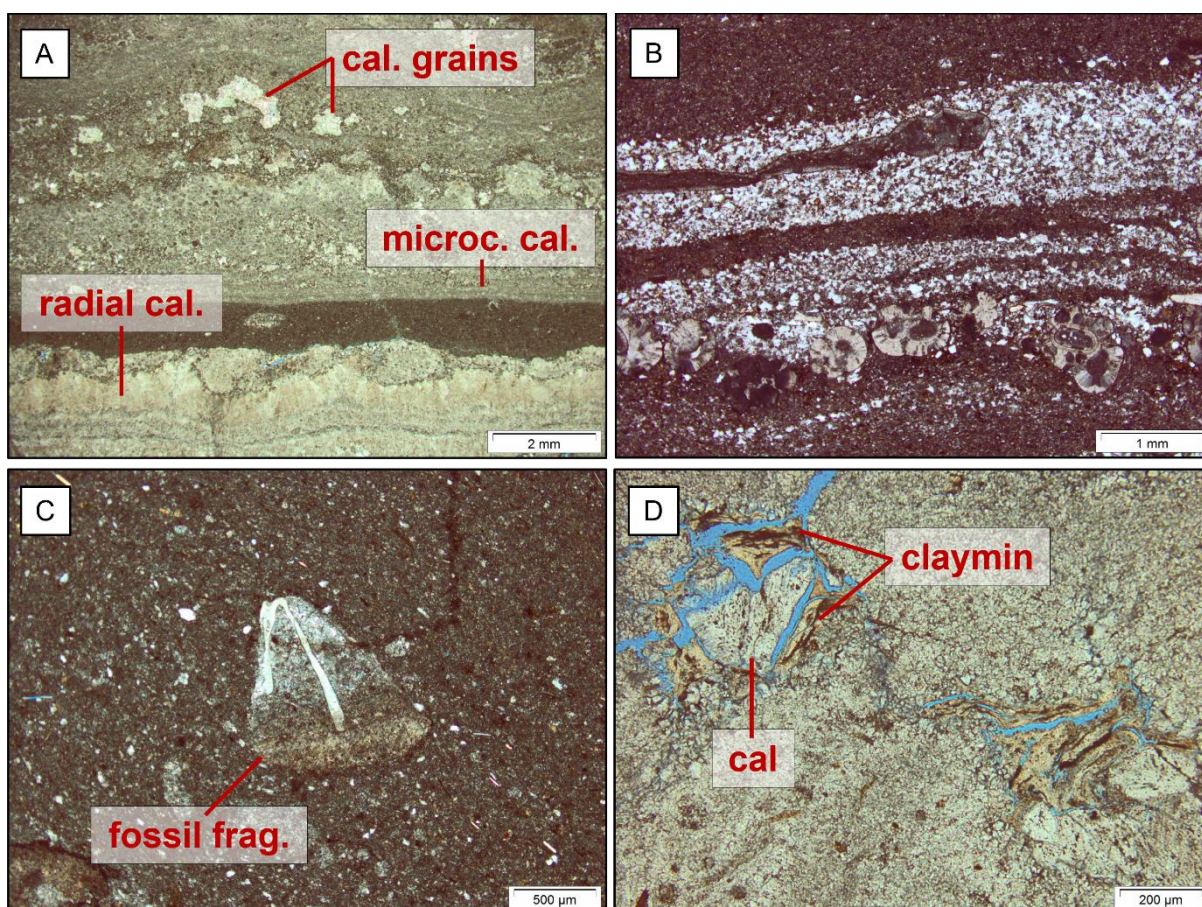


Figura 28. Amostras representantes do grupo dos Microbialitos Tabulares. (A) Amostra G208 exibindo a morfologia tabular e as diferentes ocorrências de calcita, que além de grãos (*cal. grains* = *calcite grains*), pode ocorrer de forma radial (*radial cal.* = *radial calcite*) ou microcristalina (*microc. cal.* = *microcrystalline calcite*); (B) amostra G213 exibindo alternância de tamanho dos grãos carbonáticos, além da diferença de cor dada pela quantidade de dolomita; (C) amostra G122 com fragmento fóssil



(*fossil frag.* = *fossil fragment*) e (D) amostra G208, com argilominerais tabulares (*claymin*) circundando cristais de calcita (*cal*).

### **Microbialito Dômico**

Formada por microbialitos de forma dômica (Figura 29 – A) e de cor bege constituídos majoritariamente por calcita, que ocorre de diversas formas, sendo as principais os esferulitos, as crostas radiais (Figura 29 – B), os cristais individuais e o cimento microcristalino. Presença de grãos de dolomita, quartzo e muscovita esparsos e em pequenas quantidades, com dimensão variando entre 0,02 e 0,1mm. Os argilominerais presentes nas amostras do grupo possuem cor marrom, hábito lamelar e birrefringência baixa e ocorrem circundando cristais de calcita (Figura 29 – C). Na matriz da rocha, além de grãos siliciclásticos detriticos, podem ocorrer grãos muito finos de calcita com forma arredondada e que geralmente acompanham os argilominerais laminados (Figura 29 – D).

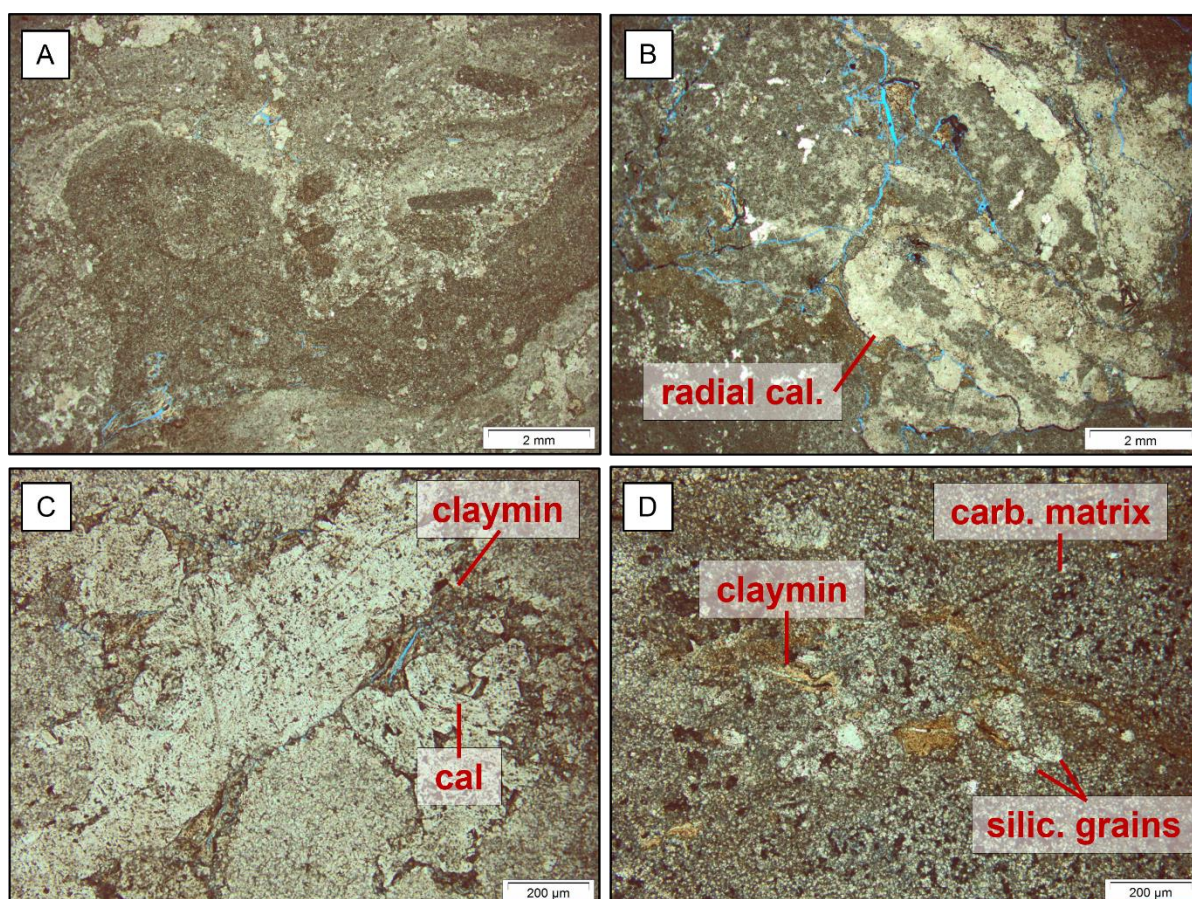


Figura 29. Amostras representantes do grupo dos Microbialitos Dômicos. (A) Amostra G208 exibindo a morfologia característica do grupo; (B) amostra G209 com crostas de calcita radial (*radial cal.*); (C) amostra G208 apresentando cristais de calcita (*cal*) circundados por argilominerais (*claymin*) e (D) amostra G209 exibindo matriz carbonática (*carb. matrix* = *carbonatic matrix*) com grãos detriticos esparsos (*silic. grains*) e argilominerais (*claymin*).

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens feitas por elétrons retroespalhados (*backscattered* - BSE) e análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura possibilitaram o detalhamento da descrição microscópica de duas amostras (G120 e G208). Neste capítulo serão apresentadas as imagens obtidas, bem como as relações texturais observadas nas duas amostras.

Para as imagens apresentadas neste capítulo, considerar a legenda a seguir:

am	Argilomineral
ba	Barita
cal	Calcita
dol	Dolomita
K-feld	K-feldspato
mica	Mica
plag	Plagioclásio
qzo	Quartzo
zr	Zircão

### Amostra G120

Em conjunto com as observações ao microscópio petrográfico, foi identificado que a amostra G120 é constituída por grãos aloquímicos como oólitos, oncolitos, peloides e intraclastos carbonáticos e o interstício dessas partículas se dá por grãos detríticos de quartzo, feldspatos e micas, além de argilominerais, calcita microcristalina e cristais romboédricos de dolomita. A amostra possui também uma lente argilosa cortando a litologia carbonática. A classificação fasciológica atribuída para a amostra é *Grainstone* Oolítico e um diagrama esquemático da lâmina delgada é apresentado na Figura 30.

Os grãos aloquímicos, predominantemente representados pelos oólitos, possuem uma alternância de camadas micrométricas de calcita e dolomita ao redor dos seus núcleos (Figura 31 – A, B e C). A alternância dessas camadas fomenta a

discussão acerca de sua origem, que poderia significar condições ambientais cíclicas na formação dos grãos ou um processo de dolomitização posterior dos grãos de calcita, já que o núcleo dessas partículas se dá majoritariamente por grãos calcíticos e, em menor quantidade, por intraclastos carbonáticos. As camadas podem apresentar processos de dissolução e presença de argilominerais por entre elas (Figura 31 – B). De acordo com as análises qualitativas de EDS, os cristais de calcita podem apresentar Sr e Mg em sua estrutura e os de dolomita podem apresentar Sr e Na.

A matriz da rocha é formada por minerais detríticos de tamanhos e composições diversas, porém os mais frequentes são os grãos de quartzo – que podem estar mais angulosos, como pequenos “cubos”, ou mais arredondados, como representados na Figura 31 – D –, feldspatos, micas e argilominerais (Figura 31 – E e F). A lente argilosa que corta a litologia oolítica é composta por grãos carbonáticos mais finos, frequentemente dolomitizados, e a interface entre as duas microfácies é exibida na Figura 31 – A.

A amostra apresenta processo de dolomitização, que ocorre tanto nos grãos aloquímicos quanto nos siliciclásticos, sendo comum observar cristais de calcita com o núcleo calcítico e as bordas dolomíticas (Figura 32 – A e B). Os argilominerais identificados possuem textura muito fina, estrutura laminada ou maciça e ocorrem na matriz dos grãos aloquímicos, podendo apresentar grãos detríticos imersos neles, além de dolomita romboédrica (Figura 32 – C).

G120

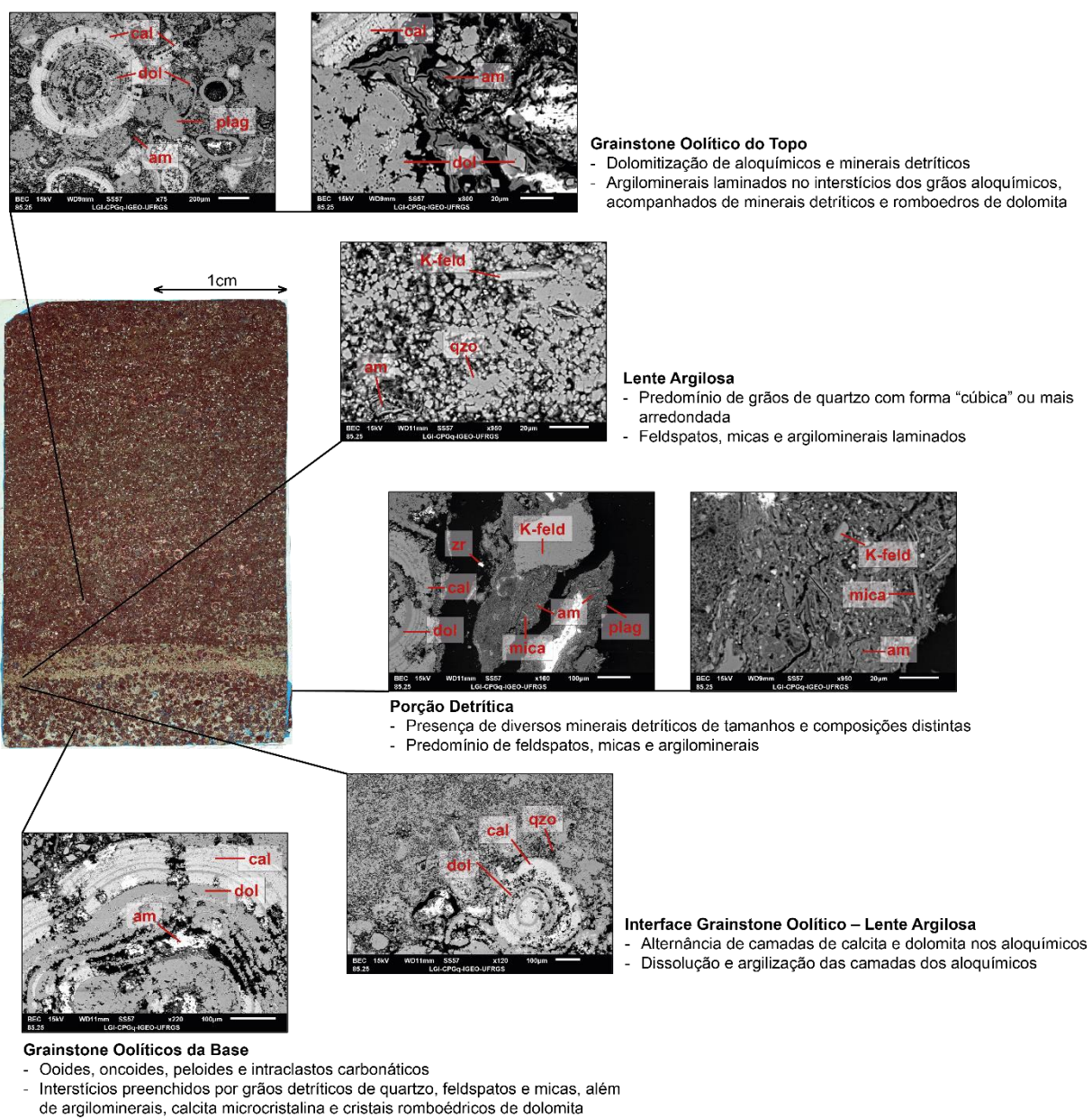


Figura 30. Diagrama esquemático da lâmina delgada da amostra G120 relacionando as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com as microfácies observadas na amostra.

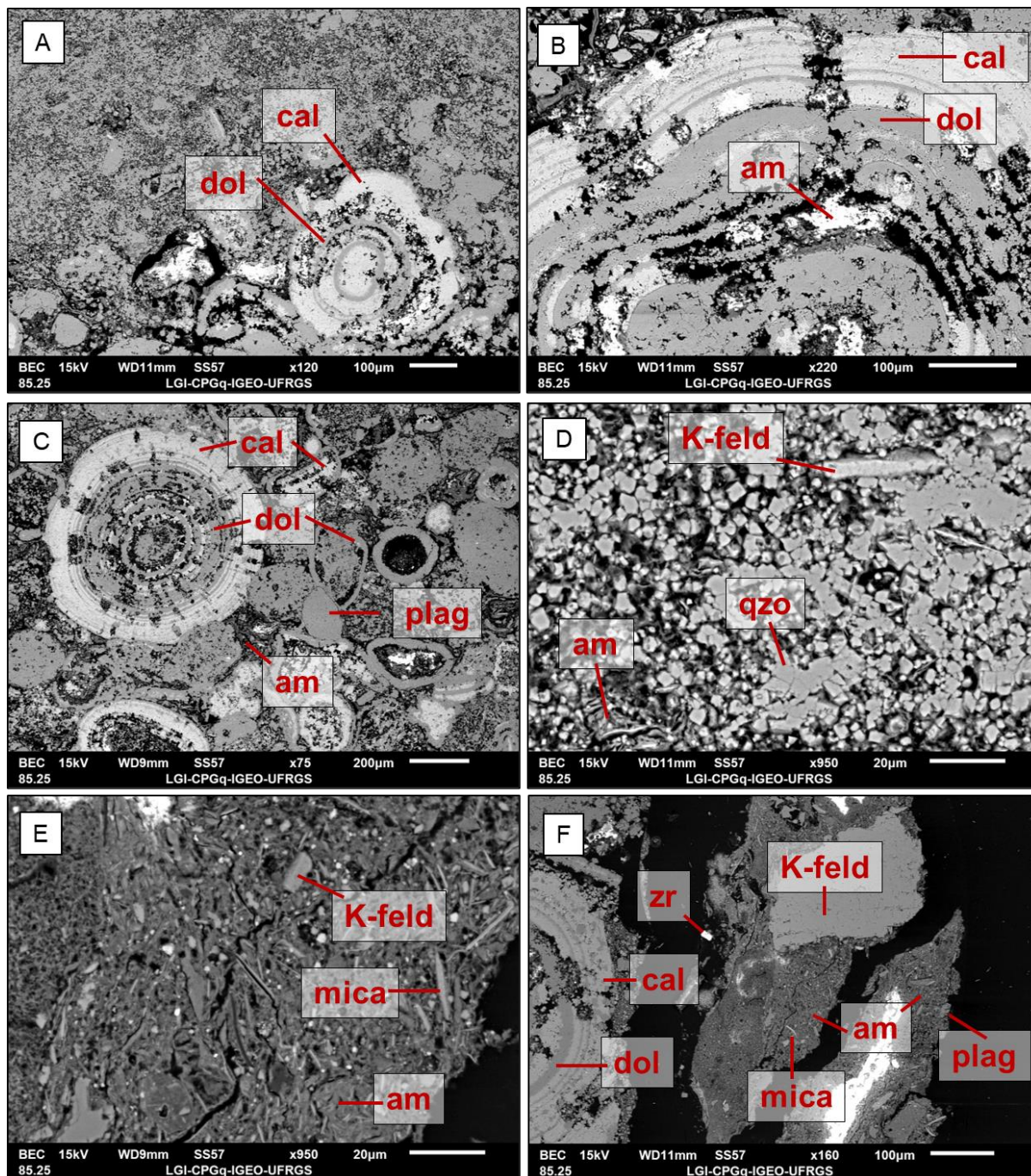


Figura 31. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para a amostra G120. (A) Interface entre a litologia oolítica e a lente argilosa, sendo possível observar a alternância de camadas de calcita e dolomita nos oólitos, além da dissolução das mesmas; (B) presença de argilominerais por entre as camadas de calcita e dolomita dos oólitos; (C) presença de dolomitização tanto nos grãos oolíticos quanto nos siliciclásticos; (D) matriz formada por grãos de quartzo ora mais angulosos, ora mais arredondados, além de feldspatos e argilominerais; (E) porção de matriz na extremidade da lâmina delgada exibindo os minerais detríticos em meio a argilominerais e (F) campo mais amplo da matriz vista na imagem anterior, exibindo minerais detríticos de tamanhos e composições diversas na matriz da rocha.

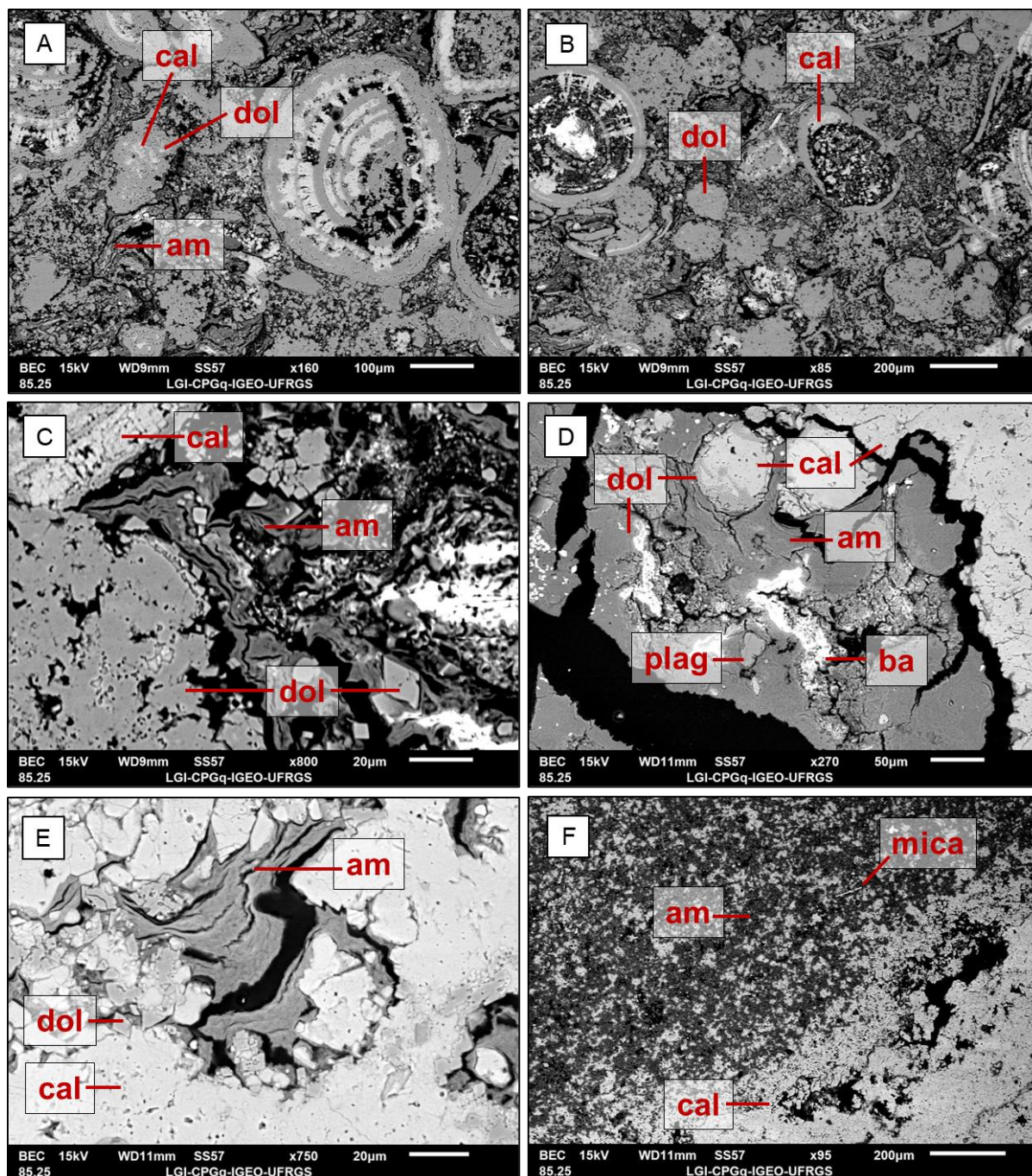


Figura 32. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G120 (A, B e C) e G208 (D, E e F). (A) Dolomitização presente tanto em grãos aloquímicos quanto siliciclásticos; (B) presença de cristais de calcita dolomitizados, com o núcleo calcítico e as bordas dolomíticas; (C) ampliação na matriz da rocha mostrando o argilomineral laminado e grãos de dolomita romboédrica imersos nele; (D) argilomineral por entre os cristais de calcita radial com grãos detriticos e dolomitização; (E) detalhe no argilomineral presente na crosta de calcita radial e (F) interface entre a crosta de calcita radial e a camada de calcita microcristalina.

### **Amostra G208**

A amostra G208, associando as descrições petrográficas com as observações feitas ao microscópio eletrônico de varredura, foi classificada como Microbialito Tabular e Microbialito Dômico, já que apresenta as duas geometrias distintas na mesma amostra de origem microbial. A amostra é constituída majoritariamente por calcita, podendo apresentar alguns grãos detríticos esparsos, além de processos de dolomitização. Os argilominerais presentes na amostra possuem hábito lamelar e geralmente ocorrem circundando cristais de calcita e podem apresentar pequenos romboedros de dolomita e grãos arredondados de quartzo. Um bloco esquemático da disposição das fácies na lâmina delgada é exposto na Figura 33.

A base da lâmina é constituída por uma crosta milimétrica de calcita radial, seguida de uma fina camada de calcita microcristalina. O conjunto dessas duas microfácies possui forma tabular e origina a classificação de Microbialito Tabular. A crosta de calcita radial apresenta processos de dolomitização na borda dos cristais de calcita, além de cavidades preenchidas por argilominerais de hábitos maciços e lamelares, barita e grãos detríticos esparsos de composição variada (Figura 32 – D e E). Já a camada de calcita microcristalina apresenta uma quantidade maior de grãos detríticos, principalmente grãos aciculares de mica e sua coloração mais escura com relação à crosta de calcita radial se dá pelo processo mais avançado de dolomitização (Figura 32 – F e Figura 34 – A).

A porção superior da lâmina, formada pelo Microbialito Dômico possui um nível de cristais maiores de calcita que apresentam barita em seu interior, além de processos de silicificação e dolomitização (Figura 34 – B e C). Os processos de dolomitização ocorrem nas bordas dos cristais e as análises químicas feitas por EDS nesses cristais apresentam quantidades variadas de MgO. Os argilominerais nessa porção da lâmina são lamelares, ocorrem circundando cristais de calcita e se encontram acompanhados de grãos arredondados de quartzo e romboedros de dolomita (Figura 34 – D, E e F). Na borda superior da lâmina delgada ocorre uma lente argilosa que apresenta grãos muito finos e arredondados de calcita, argilomineral lamelar e grãos detríticos esparsos de composição variada (Figura 35 – A e B).

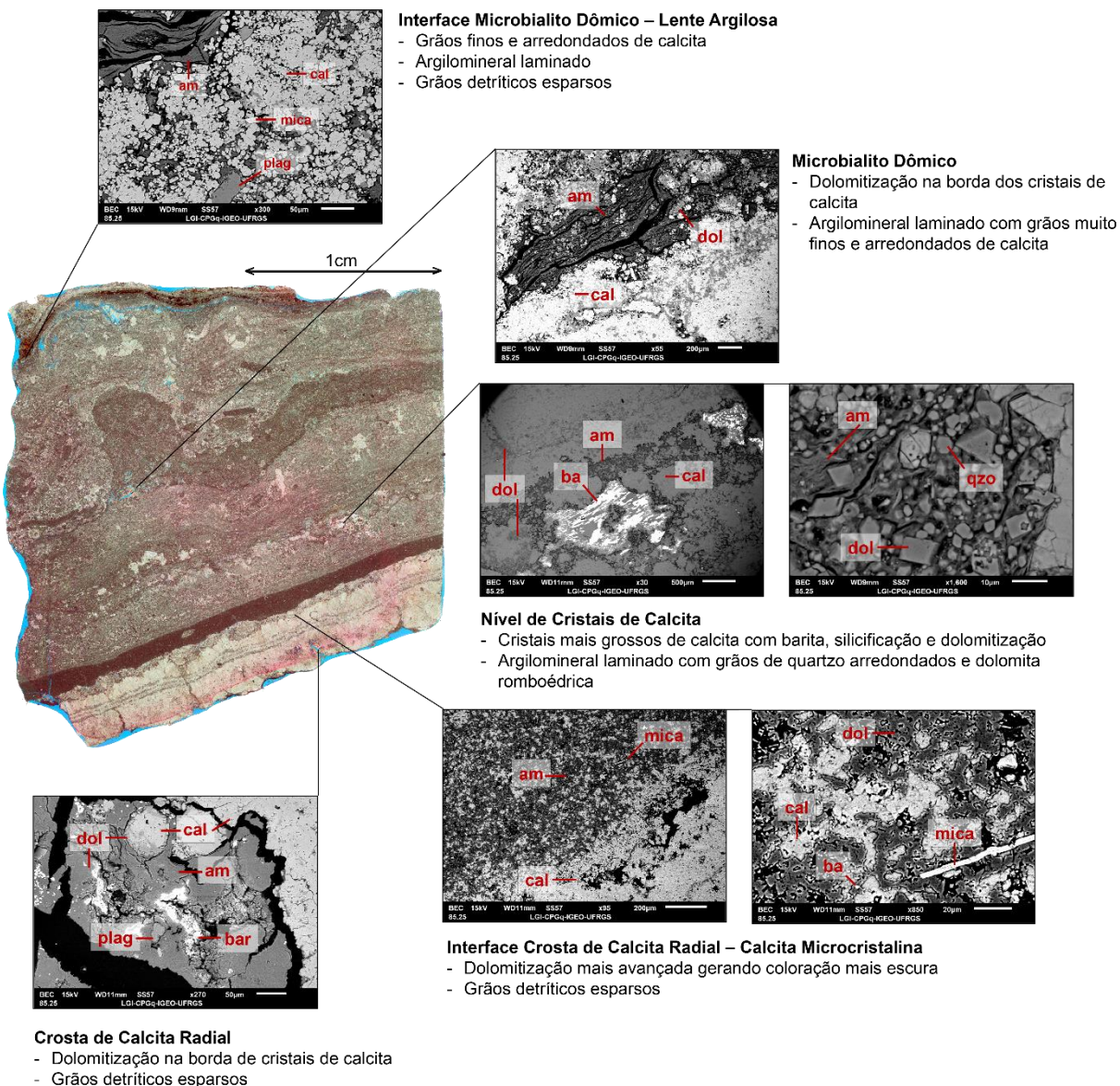


Figura 33. Diagrama esquemático da lâmina delgada da amostra G208 relacionando as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com as microfacies observadas na amostra.



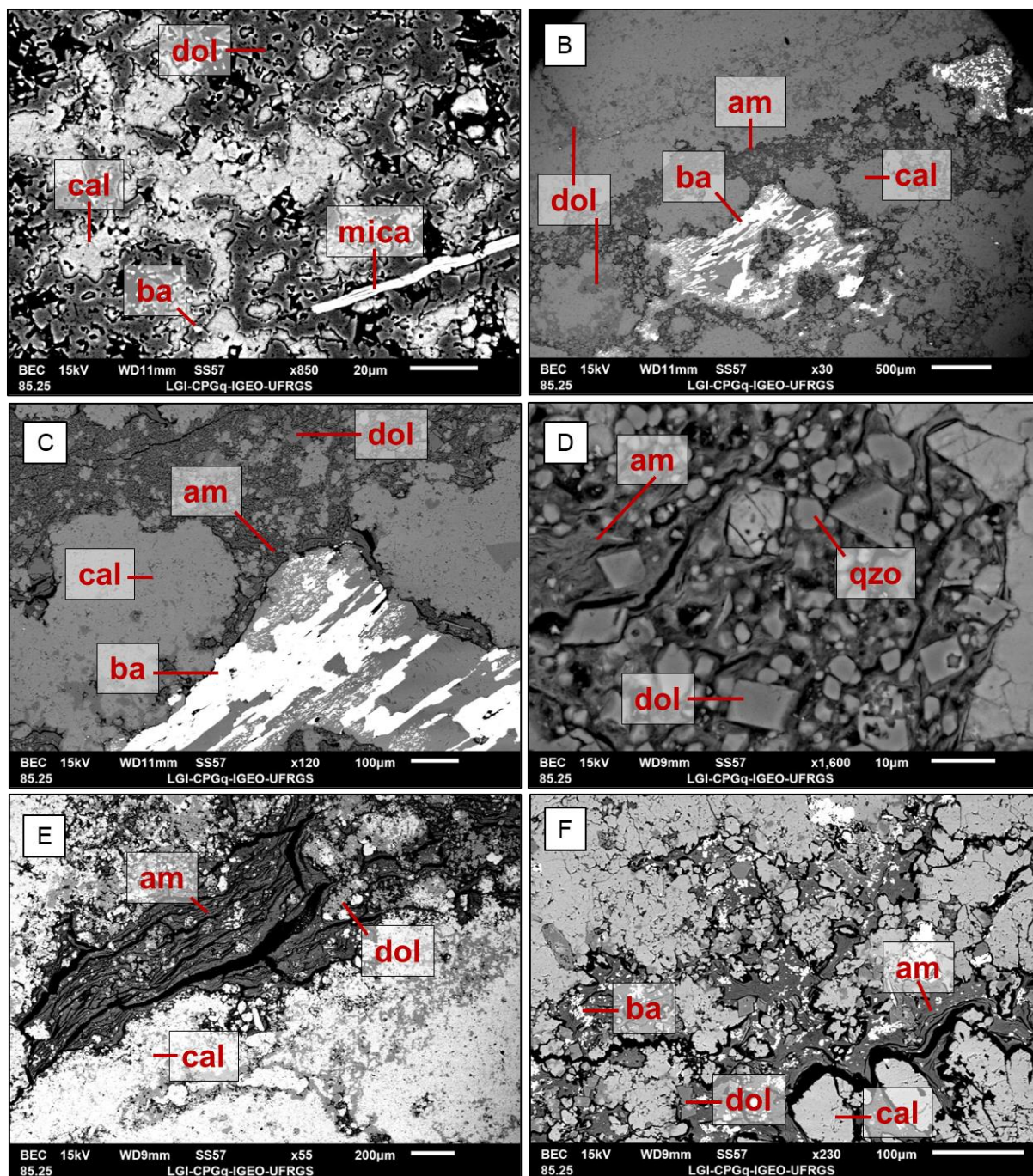


Figura 34. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G208. (A) Microfácies da calcita microcristalina, apresentando dolomitização mais avançada, que lhe confere a cor mais escura que o resto da lâmina, e grãos detríticos esparsos; (B) nível dos cristais de calcita que apresentam barita em seu interior; (C) ampliação do campo da imagem anterior; (D) ampliação no argilomineral da matriz dos grãos carbonáticos das duas imagens anteriores, com grãos arredondados de quartzo e dolomita romboédrica; (E) calcita dolomitizada e argilomineral laminado acompanhando o cristal de calcita e (F) argilominerais por entre os cristais de calcita, apresentando diversos grãos detríticos e romboedros de dolomita.

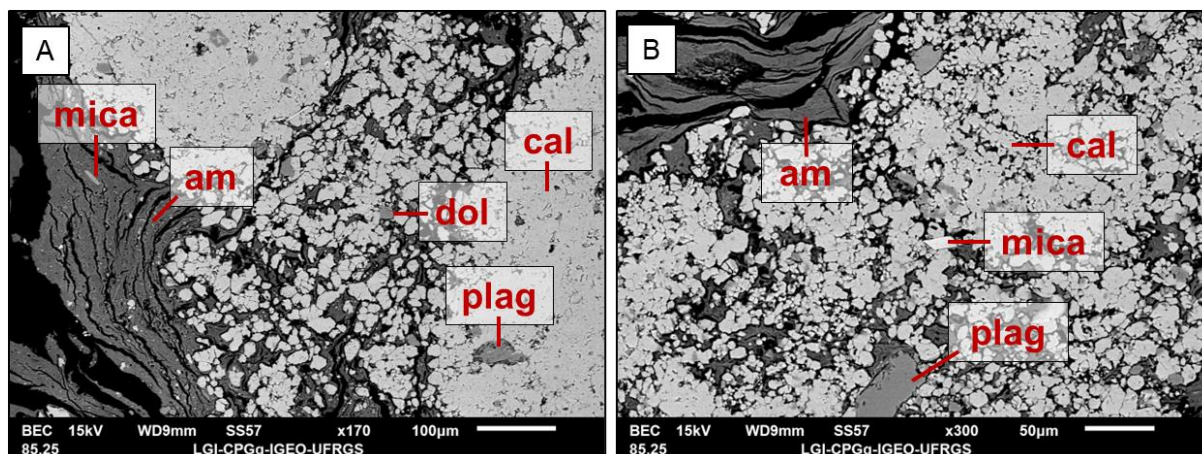


Figura 35. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados no Microscópio Eletrônico de Varredura para as amostras G208. (A) Calcita ocorrendo tanto como cristais maiores quanto como pequenos grãos arredondados por entre o argilomineral lamelar e (B) calcita como grãos finos e arredondados com grãos detríticos esparsos e acompanhada de argilomineral lamelar.

#### 5.4. QUÍMICA DE ARGILOMINERAIS – MICROSSONDA ELETRÔNICA

Foram analisadas 8 lâminas delgadas metalizadas com C (Carbono) em Microsonda Eletrônica por WDS de forma a representar o maior número possível das fácies sedimentares descritas anteriormente, com o intuito de caracterizar quimicamente os argilominerais presentes nas rochas em estudo e observar possíveis variações químicas relacionadas às variações litológicas. As análises realizadas foram filtradas, tendo sido descartados os pontos que não se encaixavam nos critérios a seguir:

- Fechamento total da análise entre 80 e 95;
- Valores de Si no tetraedro menores ou iguais a 4 e
- Soma dos cátions na intercamada menor ou igual a 1.

Após a filtragem dos dados, 112 pontos de análise foram selecionados e seus valores mínimos e máximos de óxidos e cátions calculados para a fórmula unitária com base em 11 oxigênios se encontram dispostos no Quadro 8. Os pontos de análise foram dispostos em diagramas ternários e binários exibidos nas Figura 36, Figura 37 e Figura 38, a fim de observar comportamentos químicos semelhantes. As características químicas observadas e representadas nos diagramas permitem separar os argilominerais em estudo em 4 grupos:

(I) **Esmectitas de baixa carga**, com fórmula química:  $(K_{0.02-0.15} Ca_{0.07-0.18} Na_{0-0.03}) (Mg_{1.61-2.90} Al_{0.01-0.83} Fe_{0.05-0.22} Ti_{0-0.01}) (Si_{3.62-4} Al_{0-0.38} O_{10}) (OH, F_{0.90-2.37})_2$

(II) **Esmectitas de alta carga**, com fórmula química:  $(K_{0.06-0.57} Ca_{0.04-0.26} Na_{0.01-0.15}) (Mg_{1.02-2.77} Al_{0-0.79} Fe_{0.14-0.85} Ti_{0.01-0.14} Mn_{0-0.01}) (Si_{3.08-3.91} Al_{0.09-0.92} O_{10}) (OH, F_{0.31-1.68})_2$

(III) **Illitas**, com fórmula química:  $(K_{0.44-0.76} Ca_{0.01-0.14} Na_{0.01-0.31}) (Al_{0.42-1.62} Mg_{0.36-1.45} Fe_{0.08-0.96} Ti_{0.02-0.55} Mn_{0-0.51}) (Si_{3.06-3.87} Al_{0.13-0.94} O_{10}) (OH, F_{0-1.13})_2$

(IV) **Camadas mistas de illita/esmectita**, com fórmula química:  $(K_{0.51-0.78} Ca_{0.034-0.14} Na_{0.03-0.30}) (Al_{0.37-1.27} Mg_{0.42-0.96} Fe_{0.21-0.92} Ti_{0.02-0.09} Mn_{0-0.93}) (Si_{3.06-3.84} Al_{0.16-0.94} O_{10}) (OH, F_{0.05-0.72})_2$

Quadro 8. Valores médios ( $\mu$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) em % de peso de óxidos para a química mineral determinada nos argilominerais presentes nas amostras da Formação Yacoraité. Além disso, a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos, o conteúdo de alumínio nos sítios tetraédricos (Al<sup>IV</sup>) e octaédricos (Al<sup>VI</sup>), e a carga interlamelar foram calculados com base na fórmula química unitária utilizando 11 átomos de oxigênio.

	Low Charge Smectite (n = 63)		High Charge Smectite (n = 22)		Illite (n = 10)		Illite/Smectite Mixed-Layers (n = 17)	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
SiO <sub>2</sub>	49.96	2.19	49.07	4.12	46.08	5.41	48.11	5.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.32	1.41	9.14	2.30	15.86	2.89	14.75	4.33
Tetrahedral occupation	4.00	0.00	4.00	0.00	4.00	0.00	4.00	0.00
MgO	22.94	2.05	15.25	3.33	5.03	1.32	7.79	3.36
FeO	2.30	1.63	6.21	3.37	6.80	3.53	5.86	3.12
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.23	0.61	0.63	0.87	0.34	1.29	2.38
MnO	0.01	0.04	0.05	0.05	1.29	3.90	0.46	1.69
Octahedral occupation	2.88	0.10	2.57	0.16	2.21	0.45	2.15	0.24
CaO	1.33	0.30	1.32	0.67	0.91	0.34	0.82	0.41
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.04	0.28	0.26	0.84	0.58	0.59	0.54
K <sub>2</sub> O	0.63	0.69	3.20	1.09	6.73	0.79	6.30	1.12
F	1.45	0.30	0.99	0.29	0.40	0.22	0.57	0.36
Total	83.10	1.64	86.12	2.94	84.80	1.95	86.55	3.70
Al <sup>IV</sup>	0.22	0.10	0.33	0.20	0.40	0.24	0.39	0.25
Al <sup>VI</sup>	0.17	0.13	0.48	0.17	0.79	0.46	0.91	0.28
IC	0.28	0.06	0.56	0.07	0.83	0.24	0.82	0.06

As fácies sedimentares Microbialito Dômico (amostras G208 e G209) e Grainstone Oolítico (amostra G120) exibem um comportamento químico distinto (Figura 36 – A e B), permitindo sua classificação como esmectitas de baixa carga. Esse comportamento geoquímico é caracterizado pelo alto teor de Mg, que prevalece sobre o de Fe (Figura 38 – A e E). As análises indicaram que os sítios tetraédricos são principalmente compostos por Si, com substituição mínima por Al (Figura 38 – C

e D), um fator responsável pela relação  $Al^{IV} < Al^{VI}$ . As amostras também demonstram baixo teor de K (Figura 38 – F), resultando conseqüentemente em baixa carga interlamelar ( $CI \leq 0.4$ ) (Figura 38 – B).

As fácies sedimentares Pelito Arenoso Laminado e *Packestone* Oolítico, representadas pelas amostras G90 e G214, respectivamente, foram predominantemente classificadas como ilita e camadas mistas de ilita/esmectita nos diagramas de Meunier *et al.* (1991) e Velde (1995) (Figura 36 – A e B). Essa classificação ocorre devido ao teor de Mg ser igual ou inferior ao de Fe (Figura 38 – A e E) e apresentar uma carga interlamelar extremamente alta ( $CI \sim 1$ ). As análises também indicam teor de Al relativamente alto (Figura 37 – B) nos sítios octaédricos e tetraédricos (Figura 38 – C, D e E), juntamente com valores altos de K (Figura 38 – F). Especificamente, as análises de *Packestone* Oolítico exibem teores relativamente baixos de Si (Figura 38 – A, C e D).

As fácies sedimentares de Microbialito Lenticular (amostras G92 e G112A) e Microbialito Tabular (amostras G114 e G208) apresentam uma tendência composicional que varia de esmectita de baixa carga a esmectita de alta carga, camadas mistas de ilita/esmectita e ilita (Figura 36 – A e B, Figura 37 – A e B), exibindo valores de cátions altamente variados. Notavelmente, o teor de Mg diminui (Figura 38 – E), enquanto os teores de Al, Fe e substituições tetraédricas aumentam (Figura 38 – A, C e D), conseqüentemente levando a um aumento nos cátions interlamelares (Figura 38 – F). Uma exceção a essa tendência é a amostra G208, que é classificada como Microbialito Tabular e Microbialito Dômico, demonstrando afinidade com o comportamento descrito para a fácies de Microbialito Dômico.

Essas observações destacam a complexidade da composição mineralógica e as diversas variações nos atributos geoquímicos entre as amostras. Conseqüentemente, elas fornecem insights valiosos sobre os possíveis processos e transformações que ocorrem nas formações rochosas investigadas.

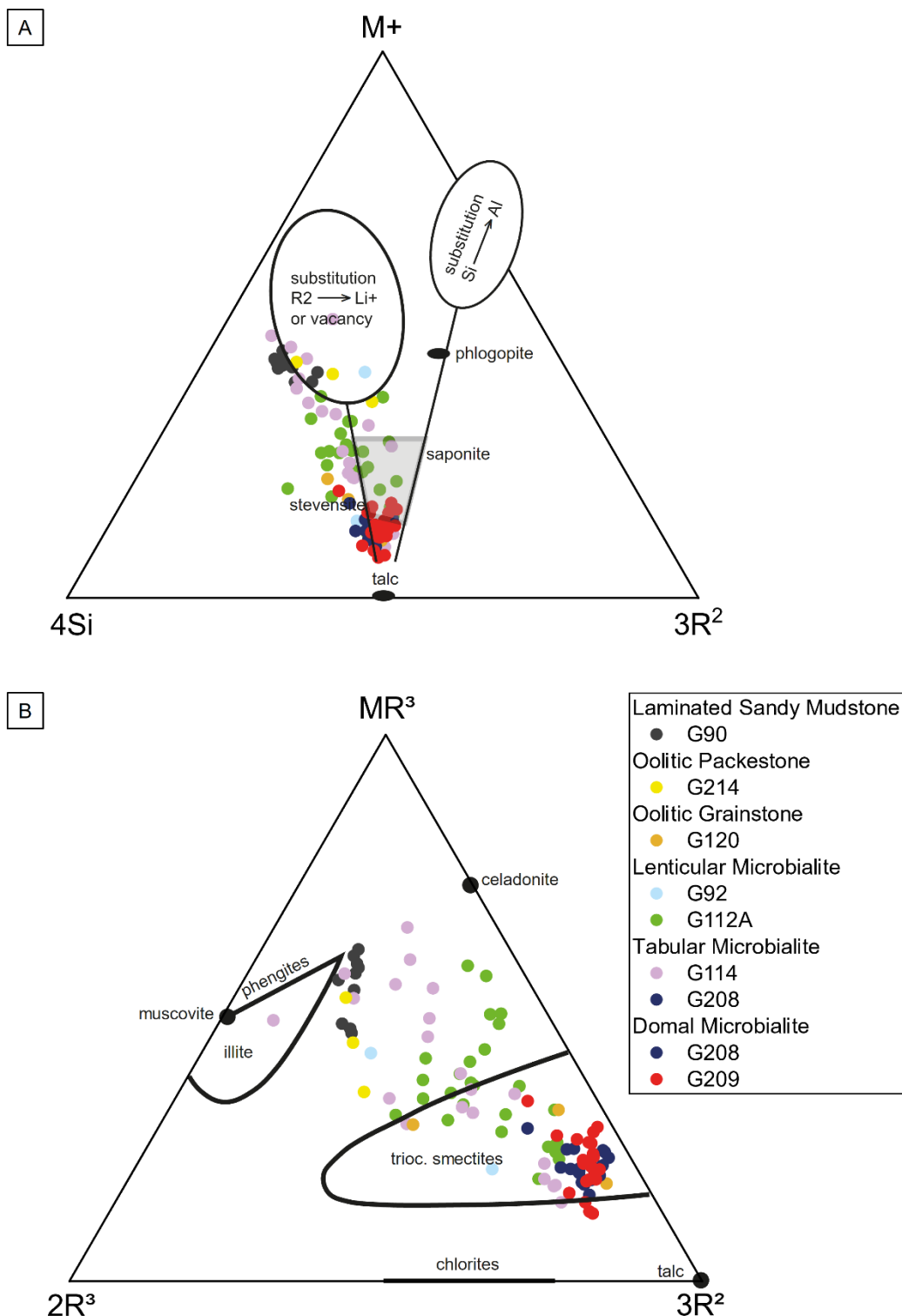


Figura 36. (A) Diagrama  $M^+ - 4Si - 3R^2$  de Meunier *et al.* (1991) onde  $M^+$  representa a carga da intercama (Na + K + 2Ca),  $4Si$  é o conteúdo máximo de Si no tetraedro ( $Si/4$ ) e (B)  $3R^2$  é representa a quantidade de cátions bivalentes na posição octaédrica ( $(Mg + Fe + Mn)/3$ ) e diagrama  $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$  de Velde (1995) onde  $MR^3 = Na + K + 2Ca$ ,  $2R^3 = (Al + Fe - MR^3)/2$  e  $3R^2 = (Mg + Fe + Mn)/3$ .

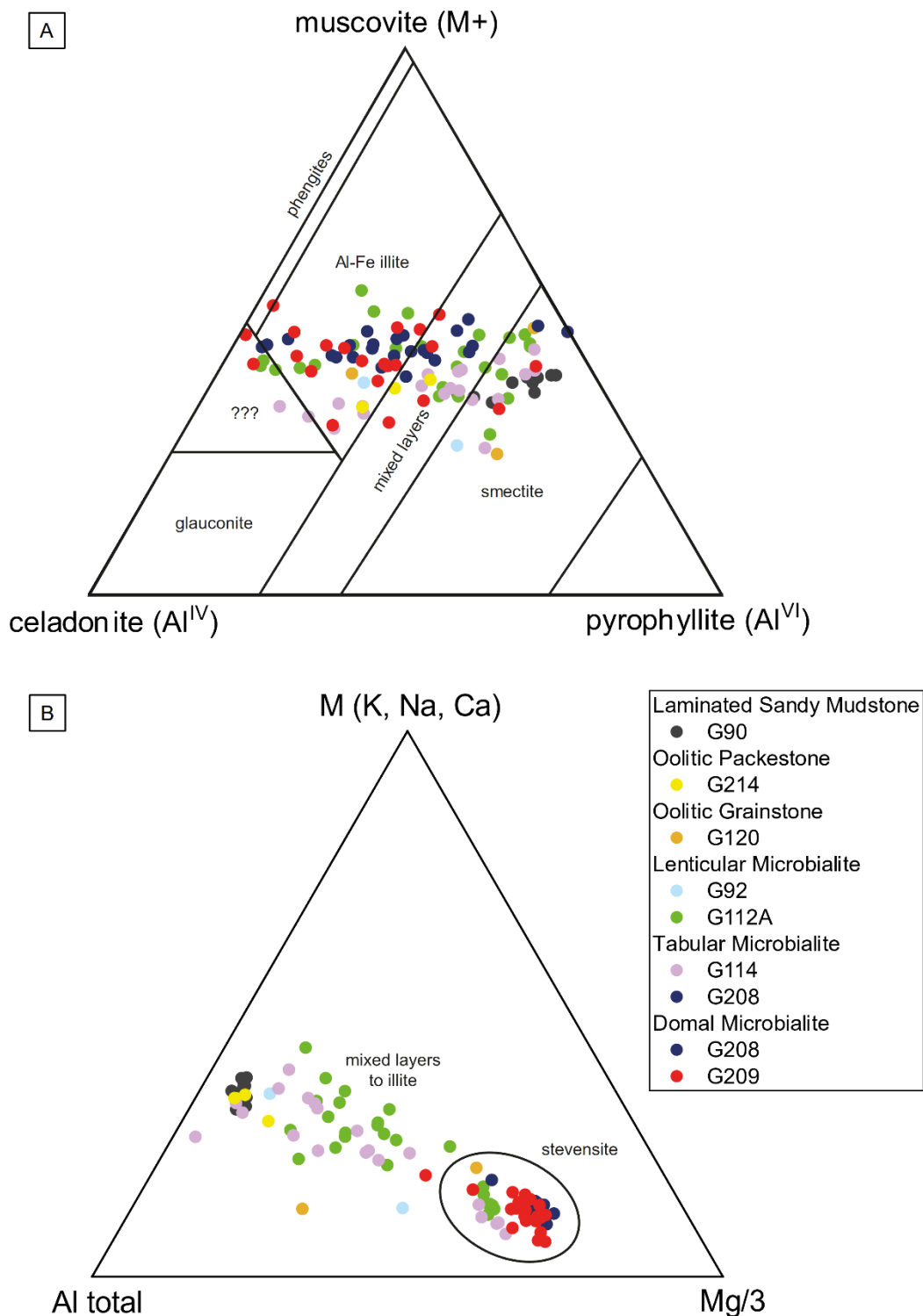


Figura 37. (A) Diagrama M+ - Al<sup>IV</sup> - Al<sup>VI</sup> de Meunier e Velde (1989) onde M+ = Na + K + 2Ca, Al<sup>IV</sup> = Al do tetraedro e Al<sup>VI</sup> = Al do octaedro e (B) diagrama M - Al total - Mg/3 onde M é a soma dos cátions intercamada (K, Na e Ca), Al total é a soma do Al no tetraedro e no octaedro (Al<sup>IV</sup> + Al<sup>VI</sup>).

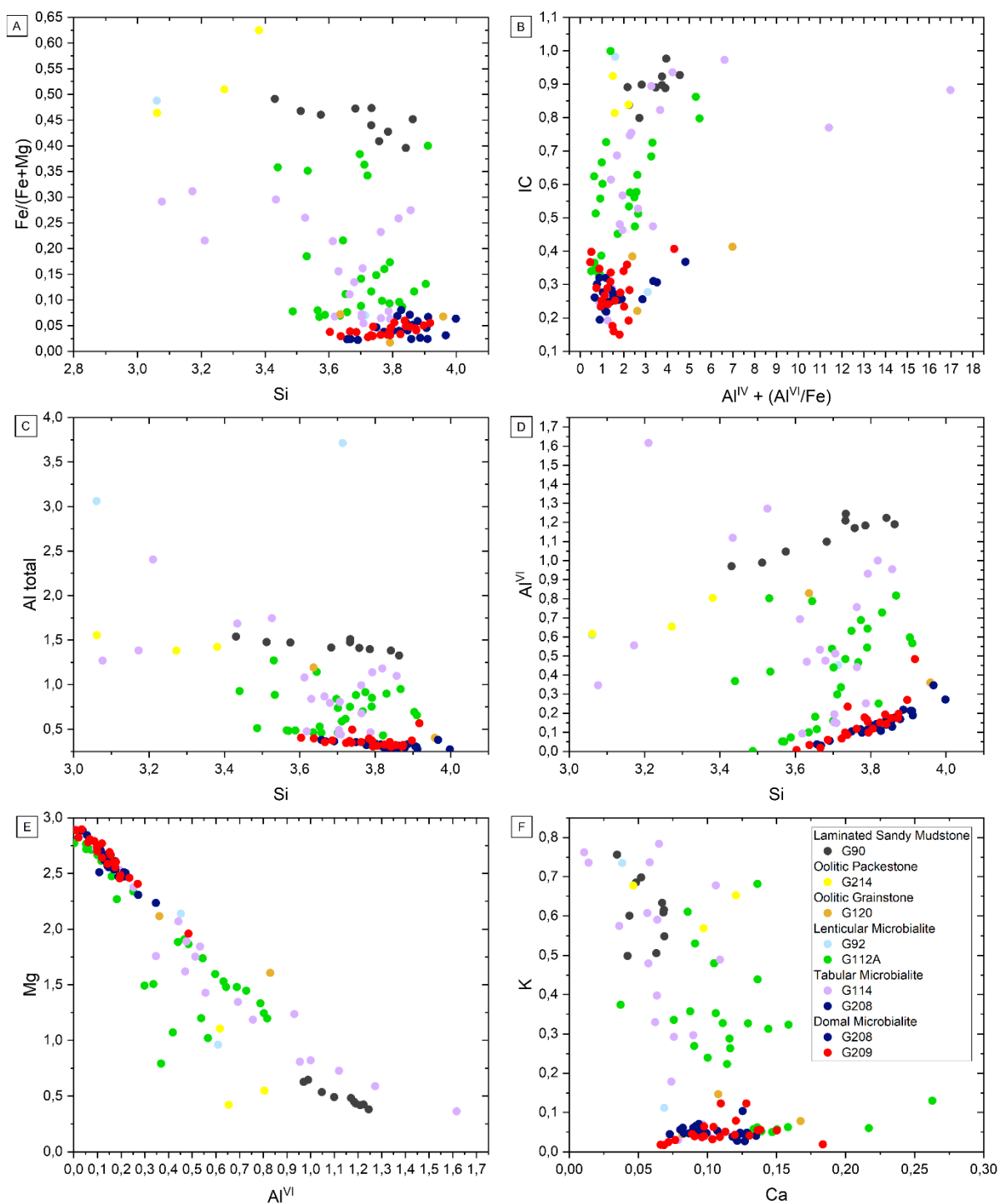


Figura 38. Diagramas binários combinando (A) Si x Fe/(Fe+Mg), (B)  $Al^{IV} + (Al^{VI}/Fe)$  x CI (Carga Interlamelar), (C) Si x Al total, (D) Si x  $Al^{IV}$ , (E)  $Al^{IV}$  x Mg e (F) Ca x K para todos os pontos de análise, identificados por amostra e sua respectiva fácies sedimentar.

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1. ASSOCIAÇÃO DE FÁCIES E O AMBIENTE LACUSTRE

A partir das descrições petrográficas macroscópicas e microscópicas foi possível identificar quatro associações de fácies possíveis:

- (I) *Grainstone* Oolítico + *Packestone* Oolítico + Pelito Arenoso Laminado;
- (II) Microbialito Lenticular + Pelito Arenoso Laminado;
- (III) Microbialito Tabular + Pelito Arenoso Laminado e
- (IV) Microbialito Dômico + Microbialito Tabular + Pelito Arenoso Laminado.

As associações de fácies observadas permitem inferir acerca das condições paleoambientais atuantes na Bacia de Salta durante a deposição da Formação Yacoraite. O aspecto mais marcante é a relação direta entre as associações descritas com as variações climáticas e de energia do sistema deposicional (MARQUILLAS *et al.*, 2005). As mudanças na entrada de material siliciclástico e deposição de carbonatos são consequência de períodos alternados de transgressão caracterizados por aumento da precipitação, levando ao aumento do nível de água do lago e subsequente influxo de sedimentos siliciclásticos. Por outro lado, períodos regressivos marcados por condições mais secas levam à redução na entrada de material siliciclástico, enquanto promovem a precipitação de carbonatos (GOMES *et al.*, 2020). Além disso, a presença de fácies carbonáticas e siliciclásticas em conjunto pode ser atribuída ao retrabalhamento dos depósitos lacustres por eventos intermitentes de entrada fluvial.

As fácies de maior granulometria podem estar relacionadas à borda do lago, onde há maior energia e menor lâmina d'água, podendo ter um aporte maior de sedimentos de origem terrígena relacionado com transporte fluvial e aluvial (GOMES *et al.*, 2020). A presença de fraturas de ressecamento em diversas fácies representa períodos de seca em que a lâmina d'água diminuiu a ponto de expor os sedimentos que eram subaquosos (DESCHAMPS *et al.*, 2020). A estrutura maciça observada em alguns pelitos arenosos pode estar associada a períodos de alta energia ou bioturbação, fazendo com que a laminação não fosse preservada (MARQUILLAS *et al.*, 2007).

A geometria dos microbialitos está associada a espessura da lâmina d'água e ao espaço de acomodação: a morfologia dômica sugere que a lâmina d'água era espessa e o espaço de acomodação eram suficientes para que o microbialito pudesse



crescer neste formato, a morfologia tabular é relacionada a um espaço de acomodação reduzido durante períodos em que a evaporação era maior que a entrada de água no lago e a morfologia lenticular indica uma sobreposição de microbialitos, possivelmente associada a um espaço de acomodação reduzido (GOMES *et al.*, 2020).

A associação (I) representa o registro de deposição em águas rasas, compreendendo fácies de alta energia durante uma fase de nível alto do lago. Nesse contexto, sedimentos de granulometria mais grossa foram depositados alternadamente com períodos de energia reduzida, permitindo o assentamento do silte em suspensão. Os *grainstones* estão associados a um litoral de alta energia, caracterizado por deposição rápida, como indicado pela presença mínima ou ausência de matriz (MARQUILLAS *et al.*, 2007). As associações (II) e (III) sugerem que a lâmina d'água não era tão espessa, e a energia no sistema era suficientemente baixa para permitir o depósito dos pelitos e a preservação da sua laminação. Essas associações diferem na maneira como os microbialitos se formaram, com a geometria lenticular da associação (II) resultando de uma sobreposição desses microbialitos. Por sua vez, a associação (IV) reflete uma alternância no espaço de acomodação, onde períodos de desenvolvimento livre dos microbialitos levaram à morfologia dômica, enquanto períodos de lâmina d'água reduzida permitiram apenas o desenvolvimento em geometria tabular. Esses períodos de alta energia, marcados pela formação de microbialitos e alta oferta de grãos siliciclásticos, se alternaram com períodos de menor energia, permitindo o assentamento de sedimentos sílticos e arenosos.

Pode-se inferir que os momentos de alta energia estão possivelmente associados à ação das ondas em ambiente litorâneo, e essas variações podem estar relacionadas a oscilações no nível do mar, resultando em períodos de incursão marinha que inundam o lago. A presença de ostracodes em Microbialitos Tabulares e de seus fragmentos em fácies como Pelitos Arenosos Laminados e Pelitos Arenosos Maciços sugere a possibilidade de retrabalhamento dos aloquímicos devido à chegada de sedimentos siliciclásticos no lago. Essa associação pode ser explicada pela possível ocorrência dos ostracodes em ambientes de borda de lago, como mencionado por Flügel e Munnecke (2010).

É importante ressaltar que, mesmo diante da impossibilidade de realizar o trabalho de campo e coletar amostras para uma análise completa das fácies e associações de fácies, foram obtidas informações relevantes para a interpretação

paleoambiental. Apesar dessas limitações, foi possível observar características importantes relacionadas às variações de energia, espessura da lâmina d'água e entrada de sedimentos siliciclásticos no sistema lacustre. Essas inferências são significativas no contexto mais amplo do arcabouço estratigráfico da bacia e se alinham com estudos anteriores, como os de Deschamps *et al.* (2020), Gomes *et al.*, 2020, Marquillas *et al.* (2005, 2006, 2007), dentre outros. A existência de informações relevantes nessas pesquisas contribui para contextualizar nossos resultados, permitindo estabelecer paralelos e identificar padrões que fortalecem as inferências feitas sobre as variações de energia do sistema e possíveis ambientes de deposição.

A variedade de grãos aloquímicos presentes nas fácies da Formação Yacoraite reflete as distintas condições ambientais que atuavam durante a deposição desses sedimentos. Especialmente, os oólitos despertam grande interesse devido à sua abundância e à observação de camadas alternadas de calcita e dolomita.

Os oólitos carbonáticos se formam em ambientes de água rasas, agitadas e saturadas em carbonato, favorecendo sua precipitação como partículas esféricas (COPPA VIGLIOCCO *et al.*, 2022). Esses grãos fornecem informações valiosas sobre a interação entre os sedimentos e a dinâmica das correntes, bem como sobre as características da água onde foram depositados, incluindo possíveis bioassinaturas quando precipitados em associação com microbialitos. O estudo de Coppa Vigliocco, Astini e Gomez (2022) sobre a diversidade de oólitos na Formação Yacoraite sugere uma alternância entre oólitos de origem lacustre e marinha, elucidando os processos construtivos e destrutivos na laminação dos oóides, bem como os mecanismos de agregação.

Quanto aos mecanismos de formação dos oólitos, Diaz e Eberli (2019) destacam que suas camadas geralmente apresentam composição calcítica ou aragonítica, mas também podem exibir uma composição bimineralica, alternando entre camadas de calcita e dolomita, como observado nas amostras da Formação Yacoraite. O mecanismo por trás da geração de oólitos bimineralicos ainda não é totalmente consensual, mas se associa com mudanças geoquímicas no ambiente local, que influenciam tanto na mineralogia quanto na estrutura desses grãos. Essas mudanças geoquímicas provavelmente envolvem a hidrodinâmica, a química da água ou até mesmo oscilações na razão de Mg/Ca na água (DIAZ & EBERLI, 2019).

## 6.2. FORMAÇÃO DE ARGILOMINERAIS

A integração dos dados obtidos com a descrição petrográfica, com a identificação mineral e com a química de argilominerais nas amostras estudadas permitiram identificar três processos formadores de argilominerais:

- (I) Formação de estevensitas e saponitas pela geração de um gel a partir da atividade microbiana durante a diagênese, sendo os grãos detríticos no lago os provedores do Al das saponitas;
- (II) Ilitização de estevensitas, processo responsável pela alteração das estevensitas para ilitas e camadas/mistas de ilita/esmectita, tendo os minerais detríticos como micas e feldspatos como fonte para o K e o Al;
- (III) Cloritização de estevensitas, responsável pela formação de cloritas e camadas mistas de clorita/esmectita (corrensita).

Os processos identificados serão discutidos em maior detalhe nas subseções a seguir.

Os argilominerais observados nas rochas da Bacia de Salta diferem dos estudados no pré-sal brasileiro no que diz respeito a composição química, já que os do pré-sal apresentam composição mais magnesianas, com uma assembleia de argilominerais que compreende kerolita, estevensita, saponita, sepiolita, kerolita/esmectita e ilita/esmectita. Já na Bacia de Salta, a assembleia que predomina compreende estevensita, saponita, ilita, corrensita, clorita e ilita/esmectita. Contudo, os processos de formação dos argilominerais ricos em potássio aparenta ser semelhante nos dois contextos geológicos, estando associados com a alteração de minerais detríticos, ainda que a proporção de minerais detríticos/minerais carbonáticos seja muito maior na Bacia de Salta, o que reflete diretamente na quantidade de minerais com conteúdo de potássio significativo em sua estrutura. Já os argilominerais magnesianos possuem processos de formação próprios nos dois contextos geológicos, sendo classificados como autigênicos.

### ***Formação de Estevensitas e Saponitas***

Com relação aos argilominerais, os termos "autigênico" e "diagenético" descrevem diferentes processos. Embora o termo autigênese englobe uma série de processos e estágios diagenéticos, os argilominerais autigênicos referem-se a minerais novos ou secundários que se formam *in situ*, no mesmo momento ou após a

formação da rocha em que estão presentes (NEUENDORF, 2005). Em contraste, os argilominerais diagenéticos formam-se muito tempo após a deposição original dos sedimentos. Os minerais diagenéticos não refletem a composição química das águas da bacia no momento da deposição dos sedimentos, mas sim a química das águas circulando nos poros após a deposição. No contexto dos argilominerais estudados, as estevensitas e saponitas evidenciaram uma cristalinidade elevada e associação mineral com carbonatos, especialmente dolomita, o que sugere uma origem autigênica para esses argilominerais. Essa origem indica que esses minerais se cristalizaram *in situ*, durante ou logo após o processo de deposição dos sedimentos, associados a formação dos microbialitos.

A deposição de argilominerais magnesianos é controlada principalmente pelo pH, salinidade e relação Si/Mg. Com base nos caminhos geoquímicos propostos por Pozo e Calvo (2018) e resumidos na Figura 39 para a formação de argilominerais magnesianos, é possível afirmar que tanto as estevensitas quanto as saponitas observadas nas amostras da Formação Yacoraite estejam relacionadas ao caminho geoquímico 2. Nesse caminho, a formação de argilominerais magnesianos com pouco ou nenhum Al ocorre diretamente na coluna d'água e/ou no fluido dos poros dos sedimentos acumulados em lagos rasos e áreas úmidas, onde a entrada de água subterrânea contendo sílica desempenha um papel significativo. O tipo de argilomineral formado é controlado pelo pH, salinidade e relação Si/Mg da água do lago. No caso específico da estevensita, as condições que propiciam sua formação são  $\text{pH} \geq 9$ , alta salinidade e diferentes proporções entre Mg e Si.

Apesar das saponitas terem um teor relativamente alto de Al, sua formação está, neste caso, atrelada ao mesmo mecanismo de formação das estevensitas. Isso ocorre porque elas também estão associadas às fácies carbonáticas e, devido à sua alta cristalinidade, são consideradas autigênicas em vez de detríticas. Portanto, o caminho geoquímico 2 parece estar conectado à entrada dos grãos detríticos no sistema lacustre, um fenômeno que provavelmente fornece o Al necessário para a formação das saponitas.

Tutolo e Tosca (2018) conduziram experimentos para quantificar a sedimentação química em um ambiente lacustre alcalino, simulando condições análogas às atuantes na deposição dos carbonatos do pré-sal. Esses experimentos indicaram que os esferulitos e argilominerais magnesianos provavelmente foram

precipitados a partir de águas com pH elevado (entre 10 e 10,5) e altas concentrações de sílica e cátions alcalinos típicos de rochas intermediárias a ácidas, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . A discrepância nas velocidades de precipitação entre carbonatos e silicatos magnesianos nessas condições ambientais resulta em oscilações na razão Mg/Ca da solução, um fator que pode estar associado à formação de oólitos biminerálicos discutida anteriormente. Embora as condições simuladas no experimento se refiram a um ambiente não-marinho, enquanto o ambiente lacustre da Formação Yacoraite apresenta incursões marinhas, é razoável presumir que os processos de deposição atuantes em ambas as bacias sedimentares sejam semelhantes, tendo a composição das rochas fontes da bacia, o pH elevado, a concentração de Si, a razão Mg/Ca e a salinidade como fatores determinantes na precipitação de carbonatos e argilominerais.

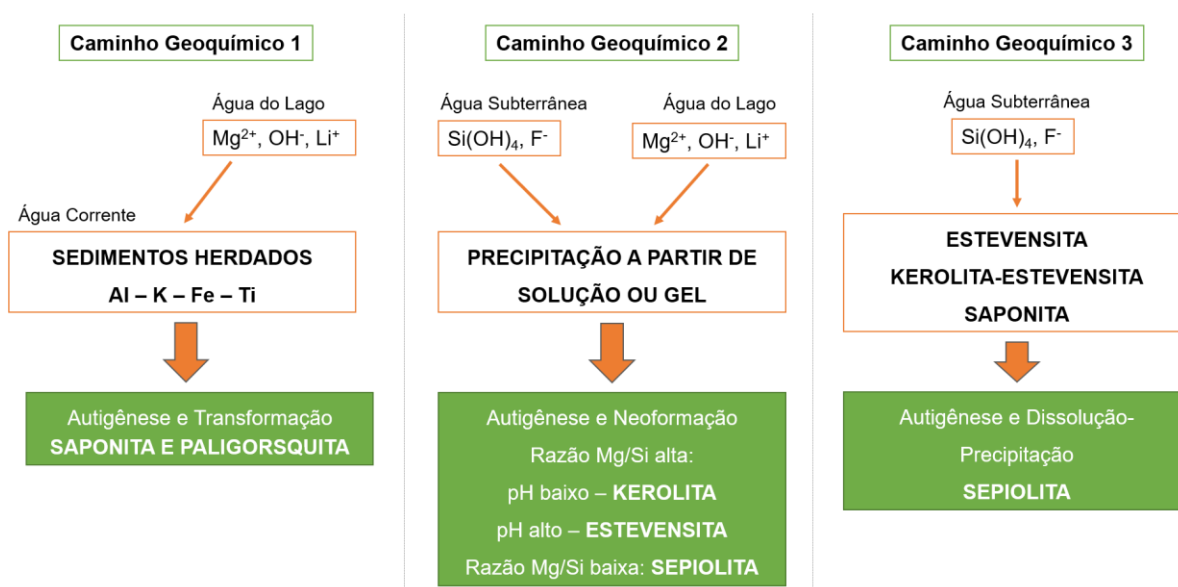


Figura 39. Esquema mostrando os três principais caminhos geoquímicos para a formação dos vários tipos de argilominerais magnesianos com e sem Al. Modificado a partir de Pozo *et al.* (2015) e Pozo e Calvo (2018).

Além da química do lago, a origem de argilominerais autigênicos pode estar atrelada a influências biológicas, como a respiração microbiana ou a presença de substâncias poliméricas extracelulares (EPS – *Extracellular Polymeric Substance*) no ambiente. As EPS são moléculas orgânicas excretadas por células microbianas para o meio circundante e podem ser encontradas tanto na coluna d'água quanto no fluido

dos poros de bacias sedimentares, formando biofilmes coesos (SCHAUDINN *et al.*, 2007). Essas moléculas têm a capacidade de se ligar a cátions, causando um aumento local nas concentrações de elementos específicos, o que leva à supersaturação e, conseqüentemente, à precipitação de minerais específicos (BONTOGNALI *et al.*, 2014a, 2014b; DOUGLAS, 2005; DUPRAZ *et al.*, 2009; GEESEY *et al.*, 1988).

A influência das EPS na morfologia e composição química dos minerais formados está associada ao conceito de organomineralização (PERRY *et al.*, 2007), que engloba os processos de mineralização com influência microbiana e tem sido relacionado à formação de minerais de carbonato ricos em magnésio (BONTOGNALI *et al.*, 2012; KRAUSE *et al.*, 2012). Esse fenômeno mostra que além das condições químicas do ambiente, a ação microbiana e a presença de EPS desempenham um papel significativo na formação dos argilominerais autigênicos na bacia sedimentar. Gomes *et al.*, (2020) sugeriram anteriormente a formação das esmectitas identificadas nos microbialitos da Formação Yacoraite por meio da atividade de EPS.

### ***Ilitização de Esmectitas***

As ilitas se formam em sistemas químico-geológicos com presença significativa de potássio e em condições de baixa temperatura, sendo que o conteúdo de alumina desempenha um papel importante nesse processo. É importante ressaltar que a ilita raramente é encontrada em sua forma pura e bem cristalizada, ocorrendo geralmente em associação com camadas mistas de ilita/esmectita e ilita mal cristalizada. A sua formação pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: (I) através de reações de dissolução e precipitação em condições de alta atividade de K; ou (II) pela transformação da esmectita em ilita, envolvendo processos de crescimento e dissolução mineral, resultando em uma ilita mal cristalizada e camadas mistas de ilita/esmectita com baixa proporção de esmectita (MEUNIER e VELDE, 2004).

Esses mecanismos podem ocorrer por meio de precipitação a partir de uma solução, sobrecrecimento em cristalitos de esmectita-ilita e substituição pseudomórfica em micas, por exemplo. A transformação de esmectita em ilita sob condições de diagênese ou metamorfismo de soterramento se dá em um contexto de mudança de temperatura, processo que está relacionado aos efeitos de tempo e da composição ou atividade química de determinados elementos nos sedimentos afetados pela diagênese (MEUNIER e VELDE, 2004).

As substituições iônicas atuantes no processo de ilitização de esmectitas são, principalmente, a substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  no tetraedro e  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  no octaedro. As modificações no tetraedro e a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  criam uma deficiência de carga que favorece a fixação de  $\text{K}^+$  na intercamada, resultando na formação de camadas ílíticas (EBERL e HOWER, 1976; HOWARD e ROY, 1985; HOWER *et al.*, 1976; HOWER e MOWATT, 1966). Quando as substituições iônicas fazem com que a carga em uma camada atinja cerca de 0,7 equivalentes por  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (HOWER e MOWATT, 1966), a água é expelida da intercamada e o potássio é fixado, convertendo a estrutura expansível da esmectita na estrutura de uma ilita. Perry e Hower (1970) sugeriram que a ocorrência dessa reação está diretamente relacionada à temperatura. A taxa de ilitização depende então da temperatura, da concentração de potássio e da transferência de massa na solução dos poros.

É provável que, durante o processo de diagênese na Formação Yacoraite, os fluidos envolvidos tenham incorporado alumina e potássio provenientes dos minerais detríticos. Isso resultou em uma atividade consideravelmente alta de  $\text{K}^+$  nos poros das rochas, desencadeando o processo de ilitização das esmectitas autigênicas, como as estevensitas e saponitas. Como resultado, ocorreu a formação de ilitas e camadas mistas de ilita/esmectita. O mapa químico apresentado na Figura 40 sugere a existência de zonas dentro de um mesmo argilomineral, com maior teor de K e Al, e menor concentração de Mg, especialmente nas proximidades dos minerais detríticos. Essa observação pode indicar o processo de ilitização das esmectitas, possivelmente associado à presença de minerais detríticos com elevados teores de Al e K, como as micas e feldspatos potássicos.

O conteúdo de esmectita nas camadas mistas de ilita/esmectita, determinado por meio da decomposição da reflexão  $d_{001}$ , serve como um indicador valioso da composição dos argilominerais em sequências sedimentares diagenéticas. Nas amostras analisadas da Formação Yacoraite, a presença de ilitas e camadas mistas de ilita/esmectita é identificada por reflexões assimétricas e uma cristalinidade moderada. A decomposições das curvas de difração revelou que as camadas mistas de I/S exibem um significativo conteúdo de ilita, variando de 86% a 95%. Esse conteúdo altamente ílítico é apontado por Meunier e Velde (2004) como característico da transformação de esmectitas em ilitas.

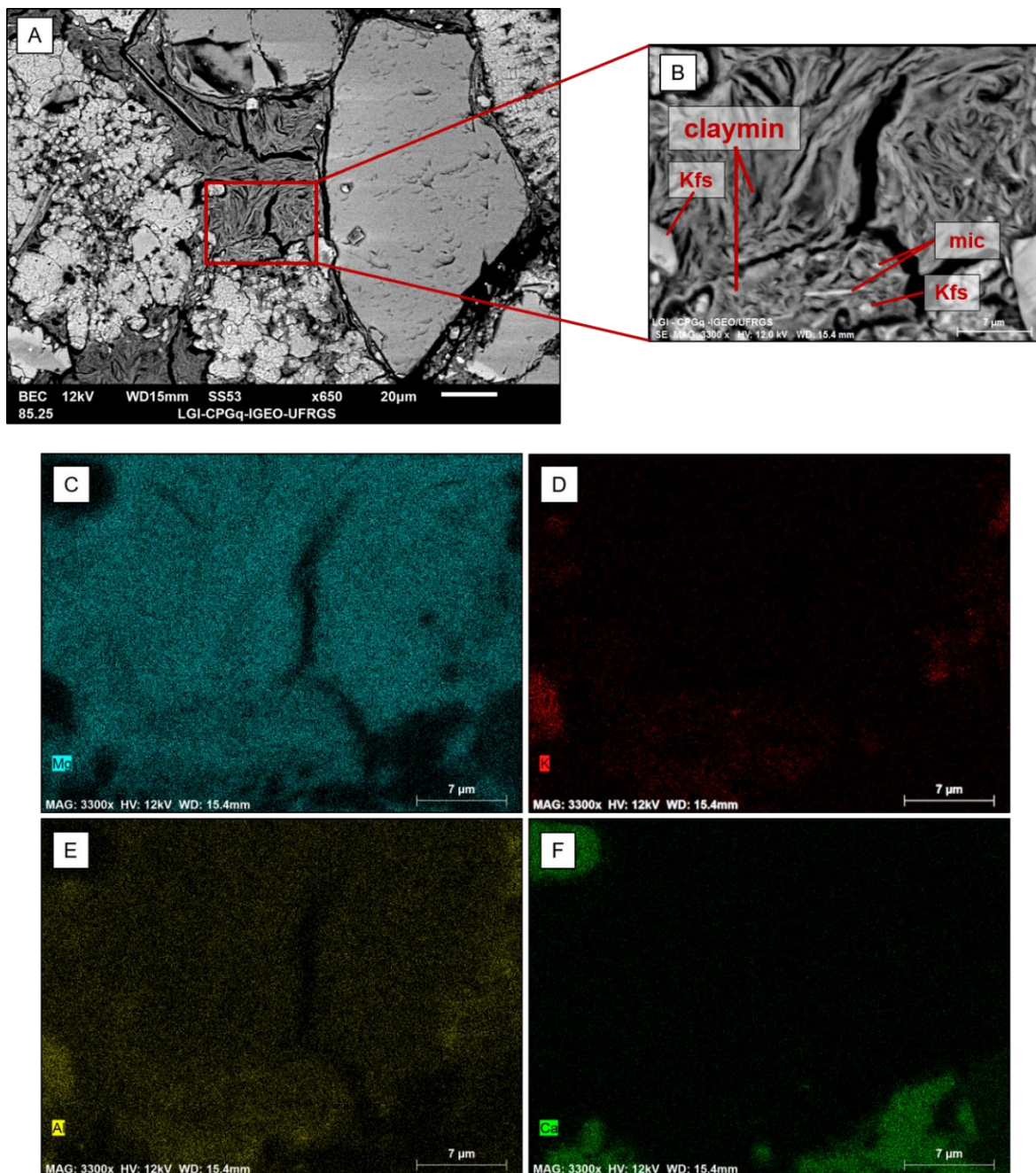


Figura 40. Mapa químico em argilomineral da matriz da amostra G114, um Microbialito Tabular. É possível observar uma região com mais K, Al e menos Mg que coincide com a presença de minerais detríticos.

### **Formação de Cloritas e Corrensitas**

Embora a presença de clorita e corrensita sido identificada em apenas duas amostras, essa ocorrência sugere a atuação de processos diagenéticos específicos nas rochas estudadas. No contexto de pelitos de origem lacustre, a corrensita e a clorita são argilominerais comuns e de origem autigênica. Eles se formam durante a diagênese/metamorfismo de soterramento, em temperaturas de  $\geq 120^{\circ}\text{C}$ , por meio de



reações entre a assembleia de argilominerais dioctaédricos detríticos e a dolomita presente nas rochas carbonáticas lacustres (HILLIER, 1993). A clorita, quando formada a partir de esmectitas, ocorre pela fixação de uma folha de hidróxido e, portanto, requer Mg, H<sub>2</sub>O e Fe para se desenvolver (CHANG *et al.*, 1986).

April (1981), ao estudar *mudstones* do Vale Connecticut, formados em contexto de lagos alcalinos rasos, observou que as esmectitas se transformavam em camadas mistas com a mudança das condições geoquímicas da água, favorecendo a formação de corrensitita. Almon *et al.* (1976) e Grim *et al.* (1960) indicaram que a corrensitita autigênica depende do pH e da atividade do Mg, podendo se formar em condições hiposalinas com pH varia entre 7,5 e 8,8. É provável, portanto, que a formação de cloritas e corrensititas na Formação Yacoraite esteja relacionada a mudanças geoquímicas na água dos poros dos sedimentos, com a alteração de minerais com alto teor de Mg, como esmectitas e dolomitas, como principal fonte do Mg necessário para a precipitação desses minerais. April (1981) atribui essas mudanças geoquímicas a períodos de aumento da precipitação e do nível do lago, o que leva à diminuição da alcalinidade da água do lago.

Gomes *et al.* (2020) atribuíram uma origem detrítica à corrensitita e clorita identificadas nas rochas da Formação Yacoraite, pois observaram camadas mistas bem ordenadas e boa cristalinidade, relacionando esses fatores a propriedades paleoambientais uniformes. Apesar da presença de esmectita ao longo da sequência, a corrensitita ocorre apenas em um intervalo restrito, portanto não é considerada um produto de alteração durante o soterramento diagenético. No entanto, as características de boa cristalinidade observadas por Gomes *et al.* (2020) não foram evidentes nas amostras analisadas neste estudo. É possível que as cloritas e corrensititas identificadas aqui tenham origem detrítica. Para obter uma compreensão mais profunda sobre a origem desses minerais, são necessárias amostragens mais abrangentes e investigações adicionais.

## 7. CONCLUSÕES

Com base na integração de dados bibliográficos e informações adquiridas por meio de descrição petrográfica e análises de caracterização mineralógica e química de argilominerais, minerais detríticos e carbonatos, as seguintes conclusões podem ser derivadas deste estudo:

- A presença das 7 fácies e 4 associações de fácies descritas nas amostras é resultado da combinação de fatores climáticos e energéticos atuantes no sistema lacustre;
- A diversidade observada na geometria dos microbialitos está diretamente relacionada ao espaço de acomodação e, conseqüentemente, à espessura da lâmina d'água do lago;
- A mistura de fácies carbonáticas e siliciclásticas está ligada a variações no aporte sedimentar, energia do sistema lacustre, retrabalhamento dos sedimentos por ação de ondas e localização dentro do sistema lacustre;
- A presença recorrente dos oólitos como o principal grão aloquímico em diversas fácies da Formação Yacoraite, juntamente com a alternância das camadas de calcita e dolomita nesses grãos aloquímicos, aponta para uma variação cíclica na disponibilidade de magnésio no ambiente lacustre;
- As associações de fácies e as condições paleoambientais, como a atividade microbiana influenciando na razão Ca/Mg no sistema e a presença de minerais detríticos ricos em potássio, estão relacionadas à composição dos argilominerais e aos seus mecanismos de formação;
- Os argilominerais identificados nas amostras da Formação Yacoraite formaram-se por meio de três processos distintos: autigênese de estevensitas e saponitas, ilitização de esmectitas e formação de cloritas e corrensitas por meio da alteração de minerais magnesianos;
- A autigênese das esmectitas foi diretamente influenciada pelas condições químicas do ambiente, pela atividade microbiana e pela presença de EPS. A presença de esmectitas autigênicas nas amostras da Formação Yacoraite sugere que a água do lago tinha um  $\text{pH} \geq 9$ , alta salinidade e diferentes proporções entre Mg e Si;
- A variação composicional identificada nas análises químicas de esmectitas de baixa carga, esmectitas de alta carga, camadas mistas de ilita/esmectita e ilitas

pode ser explicada pelo processo de ilitização de esmectitas, com o potássio e alumínio necessário para essas reações tendo origem detrítica;

- A origem das cloritas e corrensititas não está totalmente definida, mas o magnésio, ferro e água necessários para sua formação podem estar relacionada a processos de alteração envolvendo as esmectitas e os minerais detríticos;
- Os argilominerais nas rochas da Formação Yacoraite têm uma composição distinta em comparação com os do pré-sal brasileiro, que apresentam uma composição mais magnesianas. Apesar das diferenças, os processos de formação dos argilominerais são similares em ambos os contextos, sendo que os argilominerais magnesianos estão associados a processos autigênicos e os argilominerais mais potássicos estão ligados à alteração de minerais detríticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMON, W. R.; FULLERTON, L. B.; DAVIES, D. K. Pore space reduction in Cretaceous sandstones through chemical precipitation of clay minerals. **Journal of Sedimentary Research**, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 89–96, 1976.

APRIL, R. H. Trioctahedral smectite and interstratified chlorite/smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 29, p. 31–39, 1981.

BONTOGNALI, T. R. R. *et al.* Dolomite-mediating bacterium isolated from the sabkha of Abu Dhabi (UAE). **Terra Nova**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 248–254, 2012.

BONTOGNALI, T. R. R. *et al.* Microbially influenced formation of Mg-calcite and Ca-dolomite in the presence of exopolymeric substances produced by sulphate-reducing bacteria. **Terra Nova**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 72–77, 2014 a.

BONTOGNALI, T. R. R. *et al.* Smectite synthesis at low temperature and neutral pH in the presence of succinic acid. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 101, p. 553–557, 2014 b.

CHRISTIDIS, G. E. A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. [S. l.], p. 687–696, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.22>

COPPA VIGLIOCCO, A.; ASTINI, R. A.; GOMEZ, F. J. Atypical ooid diversity in the Upper Cretaceous Yacoraite Formation, Argentina. **Sedimentology**, [S. l.], v. 69, n. 6, p. 2642–2675, 2022.

DA SILVA, M. D. *et al.* Mineralogical study of levels with magnesian clay minerals in the Santos Basin, aptian pre-salt Brazil. **Minerals**, [S. l.], v. 11, n. 9, p. 1–19, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min11090970>

DESCHAMPS, R. *et al.* Dynamic of a lacustrine sedimentary system during late rifting at the Cretaceous–Palaeocene transition: Example of the Yacoraite Formation, Salta Basin, Argentina. **Depositional Record**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 490–523, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/dep2.116>

DIAZ, M. R.; EBERLI, G. P. Decoding the mechanism of formation in marine ooids: A

review. **Earth-Science Reviews**, [S. l.], v. 190, p. 536–556, 2019.

DOUGLAS, S. Mineralogical footprints of microbial life. **American Journal of Science**, [S. l.], v. 305, n. 6–8, p. 503–525, 2005.

DUPRAZ, C. *et al.* Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, [S. l.], v. 96, n. 3, p. 141–162, 2009.

EBERL, D.; HOWER, J. Kinetics of illite formation. **Geological Society of America Bulletin**, [S. l.], v. 87, n. 9, p. 1326–1330, 1976.

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

FLÜGEL, E.; MUNNECKE, A. **Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application**. [S. l.]: Springer, 2010. v. 976 *E-book*.

GALÁN, E.; APARICIO, P. Methodology for the identification and characterization of magnesian clays. **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications; Pozo, M., Galán, E., Eds**, [S. l.], p. 63–121, 2015.

GEESEY, G. G. *et al.* Binding of metal ions by extracellular polymers of biofilm bacteria. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 20, n. 11–12, p. 161–165, 1988.

GOMES, P. B. *et al.* Climatic signals in lacustrine deposits of the Upper Yacoraite Formation, Western Argentina: Evidence from clay minerals, analcime, dolomite and fibrous calcite. **Sedimentology**, [S. l.], 2020. Disponible em: <https://doi.org/10.1111/sed.12700>

GÓMEZ OMIL, R. J.; BOLL, A.; HERNÁNDEZ, R. M. Cuenca cretácico-terciaria del Noroeste argentino (Grupo Salta). **Cuencas Sedimentarias Argentinas. Universidad Nacional de Tucumán, Serie de Correlación Geológica**, [S. l.], v. 6, p. 43–64, 1989.

GRIM, R. E.; DROSTE, J. B.; BRADLEY, W. F. A mixed-layer clay mineral associated with an evaporite. *In*: **Clays and Clay Minerals**. [S. l.]: Elsevier, 1960. p. 228–236. *E-book*.

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**, [S. l.], v. 54, n. 6, p. 761–772, 2006.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and clay minerals**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Reply to the comment by DM Moore on “Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees”. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 44, n. 5, p. 713–715, 1996.

GUGGENHEIM, S.; POZO, M.; GALÁN, E. Introduction to Mg-rich clay minerals: Structure and composition. **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications; Pozo, M., Galán, E., Eds**, [S. l.], p. 1–62, 2015.

GUIMARÃES, S. Análise estratigráfica em depósitos lacustres maastrichtianos da Formação Yacoraite (Bacia de Salta - Argentina): definição e rastreabilidade de sequências de alta resolução. **Aleph**, [S. l.], 2014.

HILLIER, S. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 41, p. 240–259, 1993.

HOWARD, J. J.; ROY, D. M. Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 33, p. 81–88, 1985.

HOWER, J. *et al.* Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. **Geological Society of America Bulletin**, [S. l.], v. 87, n. 5, p. 725–737, 1976.

HOWER, J.; MOWATT, T. C. The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, [S. l.], v. 51, n. 5–6, p. 825–854, 1966.

KRAUSE, S. *et al.* Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma. **Geology**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 587–590, 2012.

LANSON, B.; BESSON, G. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 40, p. 40–52, 1992.

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**, [S. l.], v. 383, p. 55–81, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.01.006>

MADRUCCI, V. *et al.* Depositional paleoenvironment of authigenic magnesium clays in pre-salt of Santos Basin—Brazil. *In*: 2019, **Proceedings of the 16th International Meeting of Carbonate Sedimentologists, Bathurst Meeting Mallorca, Palma de Mallorca, Spain**. [S. l.: s. n.] p. 9–11.

MARQUILLAS, R. *et al.* Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian–Danian shallow marine carbonates: Yacoraite Formation, northwestern Argentina. **Journal of South American Earth Sciences**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 304–320, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.02.009>

MARQUILLAS, R. A. *et al.* U–Pb zircon age of the Yacoraite Formation and its significance to the Cretaceous–Tertiary boundary in the Salta Basin, Argentina. **Cenozoic geology of the Central Andes of Argentina**, [S. l.], v. 227, p. 2011–2227, 2011.

MARQUILLAS, R. A.; DEL PAPA, C.; SABINO, I. F. Sedimentary aspects and paleoenvironmental evolution of a rift basin: Salta Group (Cretaceous–Paleogene), northwestern Argentina. **International Journal of Earth Sciences**, [S. l.], v. 94, n. 1, p. 94–113, 2005.

MARQUILLAS, R. A.; SALFITY, J. A. Tectonic framework and correlations of the cretaceous-ecocene salta group; Argentina. **The Southern Central Andes**, [S. l.], n. 1976, p. 119–136, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bfb0045178>

MEUNIER, A.; INOUE, A.; BEAUFORT, D. Chemostratigraphic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu Caldera, Japan. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 409–415, 1991.

MEUNIER, A.; VELDE, B. Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 74, n. 9–10, p. 1106–1112, 1989.

MEUNIER, A.; VELDE, B. **Illite: Origins, evolution and metamorphism**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2004. *E-book*.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. [S. l.]: Oxford University Press (OUP), 1989. *E-book*.

MOREIRA, J. L. P. *et al.* bacia de Santos. **Boletim de Geociencias da PETROBRAS**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 531–549, 2007.

NETTO, P. R. A. *et al.* Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 216, p. 106339, 2022.

NEUENDORF, K. K. E. **Glossary of geology**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2005. *E-book*.

PERRY, E. D.; HOWER, J. Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. **Clays and Clay minerals**, [S. l.], v. 18, p. 165–177, 1970.

PERRY, R. S. *et al.* Defining biominerals and organominerals: direct and indirect indicators of life. **Sedimentary Geology**, [S. l.], v. 201, n. 1–2, p. 157–179, 2007.

PIMENTEL, M. M.; CARMO, I.; TERRA, G. U–Pb age of tuffs from the Balbuena Group, Salta Basin, NW Argentina. *In*: 2012, **VIII South American Symposium of Isotope Geology (SSAGI), Medellin, Colombia (CD-ROM)**. [S. l.: s. n.]

POUCHOU, J.-L.; PICHOR, F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model “PAP”. *In*: **Electron probe quantitation**. [S. l.]: Springer, 1991. p. 31–75. *E-book*.

POZO, M. *et al.* Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. **Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications; Pozo, M., Galán, E., Eds**, [S. l.], p. 229–281, 2015.

POZO, M.; CALVO, J. P. An overview of authigenic magnesian clays. **Minerals**, [S. l.], v. 8, n. 11, p. 520, 2018.

REYNOLDS JR, R. C. NEWMOD, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. **RC Reynolds**, [S. l.], v. 8, 1985.



SABATO CERALDI, T.; GREEN, D. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. **Geological Society, London, Special Publications**, [S. l.], v. 438, n. 1, p. 77–98, 2017.

SALFITY, J. A.; MARQUILLAS, R. A. Tectonic and Sedimentary Evolution of the Cretaceous-Eocene Salta Group Basin, Argentina. **Cretaceous Tectonics of the Andes**, [S. l.], n. Figure 1, p. 266–315, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-322-85472-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-322-85472-8_6)

SCHAUDINN, C. *et al.* Bacterial biofilms, other structures seen as mainstream concepts. **Microbe-American Society for Microbiology**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 231, 2007.

SOUZA, R. S. *et al.* Petrology of the hydrothermal and evaporitic continental cretaceous (Aptian) pre-salt carbonates and associated rocks, South Atlantic Santos Basin, Offshore Brazil. *In*: 2018, **AAPG ACE 2018**. [S. l.: s. n.]

TANKARD, A. J.; SORUCO, R. S.; WELSINK, H. J. **Petroleum basins of South America**. [S. l.]: American Association of Petroleum Geologists, 1995. *E-book*.

TERRA, J. G. S. *et al.* Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 9–29, 2010.

THOMAZ FILHO, A. *et al.* Rifting and magmatism associated with the South America and Africa break up. **Revista Brasileira de Geociências**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 17–19, 2000.

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, London, Special Publications**, [S. l.], v. 435, n. 1, p. 33–46, 2018.

TURNER, J. C. M. Estratigrafía del cordón de Escaya y de la sierra de Rinconada (Jujuy). **Revista de la Asociación Geológica Argentina**, [S. l.], v. 13, n. 1–2, p. 15–39, 1959.

TUTOLO, B. M.; TOSCA, N. J. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and

lacustrine carbonate formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 225, p. 80–101, 2018.

VELDE, B. Composition and mineralogy of clay minerals. *In: Origin and mineralogy of clays*. [S. l.]: Springer, 1995. p. 8–42. *E-book*.

WARREN, B. E. X-ray diffraction methods. **Journal of applied physics**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 375–384, 1941.

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**, [S. l.], v. 66, n. 1, p. 1–18, 2020.

## PARTE II – ARTIGO



Gabriela Huster Simch <gabrielaHSimch@gmail.com>

---

### Submission Confirmation

1 mensagem

---

**Clays and Clay Minerals-Editorial Office** <em@editorialmanager.com> 31 de agosto de 2023 às 15:01

Responder a: Clays and Clay Minerals-Editorial Office <elaine.magsino@springer.com>

Para: Gabriela Huster Simch <gabriela.hsimch@gmail.com>Dear

Ms. Simch,

Thank you for submitting your manuscript,  
"CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF Mg-CLAY MINERALS OF THE YACORAITE  
FORMATION, SALTA BASIN, ARGENTINA", to Clays and Clay Minerals

The submission id is: CLAY-D-23-00159

Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the journal's web

site. Your username is: gabriela.simch

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page  
at <https://www.editorialmanager.com/clay/>.

With kind regards,

Journals Editorial Office CLAYSpringer

This letter contains confidential information, is for your own use, and should not be forwarded to third parties.

Recipients of this email are registered users within the Editorial Manager database for this journal. We will keep your information on file to use in the process of submitting, evaluating and publishing a manuscript. For more information on how we use your personal details please see our privacy policy at <https://www.springernature.com/production-privacy-policy>. If you no longer wish to receive messages from this journal or you have questions regarding database management, please contact the Publication Office at the link below.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/clay/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

## **CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF Mg-CLAY MINERALS OF THE YACORAITE FORMATION, SALTA BASIN, ARGENTINA**

Gabriela Huster Simch\*<sup>1</sup>, André Sampaio Mexias<sup>1</sup>, Marcia Elisa Boscato Gomes<sup>1</sup>, Carla Cristine Porcher<sup>1</sup>, Everton Bongioiolo<sup>1</sup>, Lucas Bonan Gomes<sup>1</sup>, Camila Wense Ramnani<sup>2</sup>, Julice Ferreira Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Geoscience Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 4 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.*

<sup>2</sup> *Petrobras Research Center, CENPES, Av. Horácio Macedo 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.*

\* *e-mail: gabriela.hsimch@gmail.com*

### **ABSTRACT**

The Yacoraite Formation (Maastrichtian) is characterized by predominantly lacustrine deposits of carbonate rocks in an intracontinental rift Basin, similar to the environment that formed the giant pre-salt hydrocarbon reservoirs of Brazil. This work aims to identify the nature and formation of authigenic and diagenetic clay minerals within the Yacoraite Formation, as well as to elucidate the geochemical conditions and processes involved in the genesis of these clay minerals. Samples provided by Petrobras underwent diverse techniques of petrological, mineralogical, and chemical characterization, unveiling seven sedimentary facies and four distinct facies associations. These associations reflect climatic and energetic factors of the lacustrine system, such as accommodation space, water depth, and sediment influx. The recurring presence of ooids alternating between layers of calcite and dolomite indicates cyclic variations in magnesium availability. Facies associations and paleoenvironmental conditions influence the composition of clay minerals, formed through various processes, including the authigenesis of stevensite and saponite, illitization of smectite, and the formation of chlorite and corrensite through alteration of magnesian minerals. Microbial activity directly influences authigenic smectite crystallization, suggesting high pH and salinity conditions in the lacustrine environment. The process of illitization of smectite generated metastable illite/smectite mixed-layers and ultimately illite, using K and Al from detrital minerals.

**Keywords: Yacoraite Formation; magnesian clayminerals; authigenesis; illitization.**

### **INTRODUCTION**

Over the past two decades, there has been a growing interest in lacustrine carbonate reservoirs, primarily spurred by the exploration and discovery of extensive hydrocarbon reserves within depositional systems of this nature, particularly in the Brazilian pre-salt (Rangel & Carminatti, 2000). The specificities of the depositional and alteration processes operating in lacustrine deposits directly influence the porosity and permeability of the rocks in the petroleum system. Consequently, these processes significantly impact the reservoir quality. Within this framework, an enhanced comprehension of clay minerals and their interplay with allochemical and detrital constituents becomes imperative. This is crucial because the dissolution of these constituents within the carbonate rock matrix is intricately linked to the creation of porosity – a pivotal factor directly shaping reservoir quality.

This investigation centers on the Yacoraite Formation, recognized for its Maastrichtian lacustrine carbonate deposition during the sag phase of the Salta Basin (Deschamps et al., 2020). This intracontinental rift-type basin

traces its origins back to the Cretaceous Gondwana supercontinent break-up and concludes with the Eocene Andean Orogeny. Several studies about the geological evolution and stratigraphy have already been established in the Yacoraite Formation (del Papa & Salfity, 1999; Deschamps et al., 2020; Marquillas et al., 2007; Marquillas et al., 2005; Marquillas & Salfity, 2006; Salfity & Marquillas, 1994), however, few of them explored the chemistry of its clay minerals and their paleoenvironmental implications, with Gomes et al. (2020) standing out. In this sense, this work seeks to unravel the genetic connections among clay minerals, detrital phases, and allochemical constituents within the Yacoraite Formation.

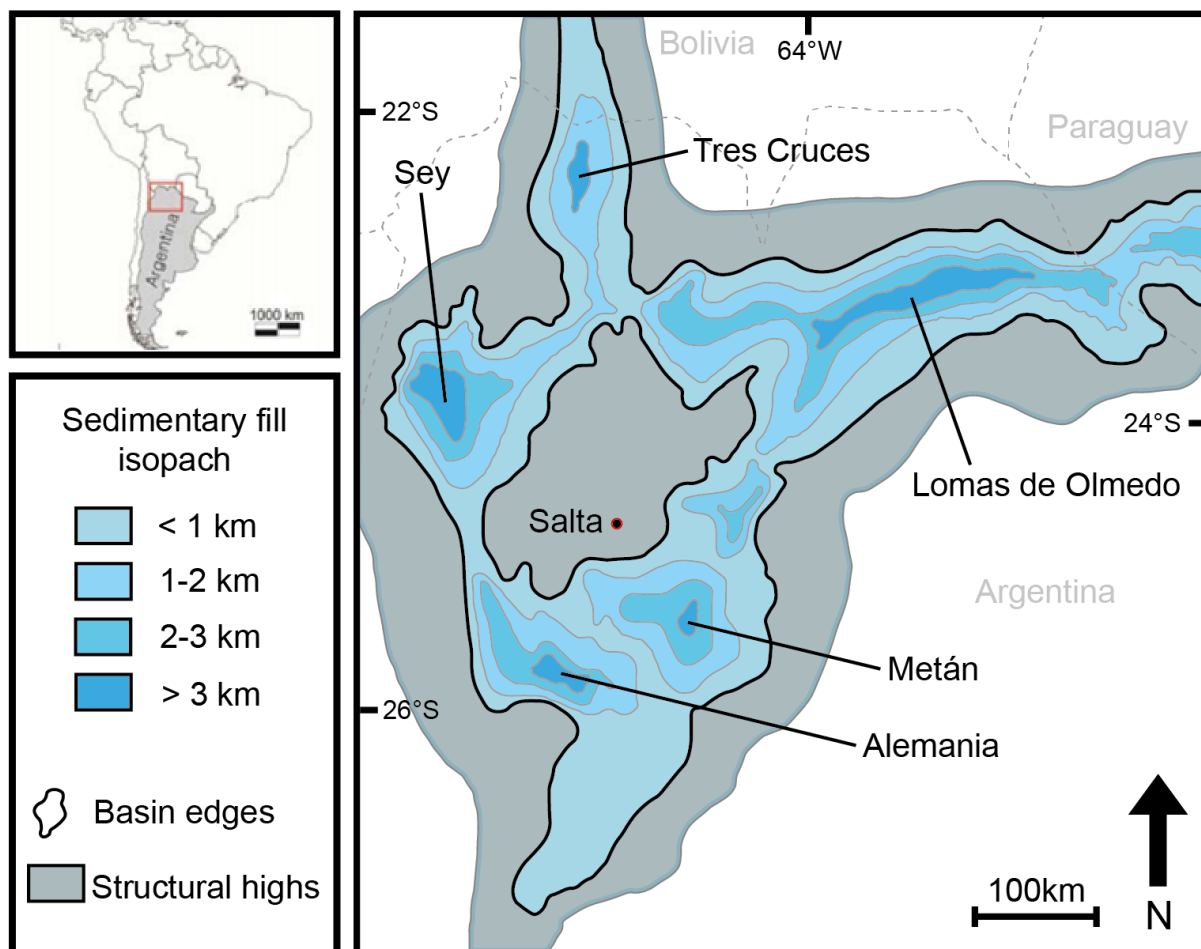
The core objective is to elucidate the nature of authigenic and diagenetic clay minerals found within the Yacoraite Formation, alongside the processes governing their formation. The study encompasses mineralogical characterization of magnesian phases through structural and mineral chemistry insights, the unraveling of relationships between clay minerals, detrital elements, and carbonate precipitates, and the identification of factors influencing the distribution of these magnesian phases.

## **GEOLOGICAL SETTING**

The Salta Basin covers an area of approximately 150,000 km<sup>2</sup> and is predominantly situated in the northwestern Argentina, extending into southern Bolivia and western Paraguay. The sedimentary deposits of the Salta Basin are encompassed within the stratigraphic unit known as the Salta Group (Turner, 1959). The basin's sediment fill took place within an extensional tectonic setting, involving the development of an intracontinental rift during the Late Jurassic to Early Cretaceous. This phase culminated in the generation of several sub-basins around the Salta-Jujuy structural high (Fig. 1). These sub-basins were filled by sedimentary sequences from the Pirgua Subgroup (during the syn-rift stage), Balbuena and Santa Bárbara Subgroups (both during the post-rift, sag phase), potentially reaching thicknesses of up to 5,000 meters. The sedimentary materials that constitute the basin are primarily of continental source (alluvial, fluvial, aeolian, and lacustrine deposits), with a shallow marine carbonate deposition episode during the Maastrichtian. Additionally, they are linked to three episodes of synsedimentary alkaline volcanism and a widespread occurrence of pyroclastic ash fall (Marquillas et al., 2011).

The paleoenvironmental analysis of the Salta Group reveals an evolutionary history governed by tectonic factors and climatic changes. The formation of isolated grabens, marking the onset of the syn-rift stage, along with the prevailing differential subsidence in the region, facilitated the development of sub-basins, which in turn accounts for the distinct environments within the southern and northern sub-basins. The southern sub-basins are characterized by alluvial fan, fluvial, and lacustrine deposits, while the northern sub-basins are dominated by predominantly aeolian and fluvial deposits (Marquillas et al., 2005).

Salfity and Marquillas (1994) described the evolution of the Salta Basin through the analysis of sedimentary stacking and structural processes during deposition. These authors identified two categories of deposits in the basin: (I) syn-rift deposits, including shales, siltstones, sandstones and conglomerates of the Pirgua Subgroup. During their deposition, fault activity played a crucial role in creating space for sediment accommodation; and (II) post-rift deposits, with sandstones, carbonates, marls, shales and siltstones of the Balbuena and Santa Barbara subgroups. These sediments accumulated during a phase when thermal subsidence was the primary mechanism controlling sediment accommodation.



**Fig. 1** Location map of the Salta Basin and its sub-basins, as well as its structural highs. Modified from Guimarães (2014) and Salfity and Marquillas (1994).

### The Yacoraite Formation

The Yacoraite Formation (Maastrichtian), focus of this study, belongs to the Balbuena Subgroup, representing the initial post-rift stage filling of the Salta Basin. The Yacoraite Formation includes abundant carbonate rocks predominantly developed in lacustrine environment (sag phase of a rift basin), much like the reservoir rocks of the Brazilian pre-salt.

During the Maastrichtian, two main factors controlled the Salta Basin filling: reduced tectonic subsidence and a relative sea level rise, as recorded in South America (Tankard et al., 1995; Thomaz Filho et al., 2000). An extensive and shallow marine incursion from the Atlantic established a carbonatic system coinciding with predominantly moist conditions until the Danian. Until the Middle Eocene, the fluvial and lacustrine environmental evolution of the sag basin was controlled especially by alternating temperate and shifts between wet-dry periods (Marquillas et al., 2005).

Deschamps et al. (2020), through facies analysis, discerned two distinct end members within the Yacoraite Formation. The lower portion of the formation exhibits a balanced perennial depositional system, while the upper part displays a notable ephemeral depositional system. This transition from a perennial to ephemeral system suggests a shift in the sediment dynamics of the basin. This change is likely linked to the K-T boundary, and is marked by a temporary cessation of carbonate deposition and an elevated influx of siliciclastic sediments. Notably, the Olmedo Formation, which overlies the Yacoraite Formation, contains palynomorphs indicating the Danian zone (*Mtchedlishvilia saltenia* palynozone) within the first 10 meters of its base. This points to the K-T boundary likely occurring between the deposition of the upper third of the Yacoraite Formation and the lower third of the Olmedo Formation (Marquillas et al., 2011).

Marquillas et al. (2011) presented U/Pb zircon ages for two ash layers within the Yacoraite Formation, one at the base and another at the top. The obtained values were  $71.9 \pm 0.4$  Ma and  $68.4 \pm 0.7$  Ma, respectively. Pimentel et al. (2012), who also obtained U/Pb ages for the Yacoraite Formation, provided two values:  $63.4 \pm 0.9$  Ma for a basal tuff and  $60.3 \pm 2.1$  Ma for a tuff interbedded with shale at the top, suggesting that the entire sequence was deposited within a timeframe of  $3.1 \pm 2.3$  Ma.

A study conducted by Marquillas et al. (2007) concerning carbon and oxygen isotopes in the Maastrichtian-Danian carbonates of the Yacoraite Formation indicated shallow marine conditions during deposition. Furthermore, it was revealed that the four selected members (Amblayo, Güemes, Alemanía, and Juramento Members) correspond to distinct sedimentary environments and are characterized by different stable isotopes values and geochemistry.

## **MATERIALS AND METHODS**

For this study, we used thirty-five samples from the Dique Cabra Corral area, a world-class outcrop in the Salta Province – Argentina within the Metán-Alemanía sub-basins. The samples were provided by Petrobras and were chosen to encompass those with significant clay mineral content and to represent a wide array of regional sedimentary facies of the Salta Basin described in the literature (Deschamps et al., 2020; Gomes et al., 2020; Marquillas et al., 2005). Twenty-four petrographic thin sections were prepared for petrographic investigations of those samples. Carbonate rocks were petrographically classified using the well-established classification scheme proposed by Terra et al. (2010). The classification framework was complemented by insights gleaned from the observations of similar rocks from the Yacoraite Formation (Gomes et al., 2020).

Secondary electron (SE), backscattered electron (BSE) images, and energy dispersive spectroscopy (EDS) chemical analyses were conducted using a Jeol JSM-6610-LV scanning electron microscope (SEM), which was equipped with a Bruker XFLASH 5030 EDS detector, at the Laboratory of Isotopic Geology (LGI) at CPGq-IGEO-UFRGS. These analyses were undertaken to complement and provide detailed information in support of the petrographic descriptions of the samples. Prior to analysis, four polished thin sections were Carbon-coated. The analyses were performed under 15 keV voltage and 10 nA current.

X-ray diffraction (XRD) analyses were conducted using two Siemens diffractometers (BRUKER AXS) of model D500, one of them being  $\theta$ - $\theta$  and the other  $\theta$ - $2\theta$ , both equipped with a graphite monochromator in the secondary beam and a fixed anode tube, operating at 40 kV and 30 mA ( $\text{CuK}\alpha$  radiation =  $1.5406 \text{ \AA}$ ), at the X-ray Diffractometry Laboratory – CPGq-IGEO-UFRGS. Divergence and anti-scatter slits of 1 and 0.2 mm, respectively, were employed at the detector. Three distinct types of analysis were carried out: (I) Powder XRD

(bulk rock), analyzed from 2 to  $72^{\circ}2\theta$  in steps of  $0.02^{\circ}$  with 1s counting per step; (II) Clay fraction ( $<2\mu\text{m}$ ), analyzed from 2 to  $32^{\circ}2\theta$  in steps of  $0.02^{\circ}$ , with 2s or 3s counting per step (air-dried/heated and saturated with ethylene glycol, respectively); (III) “b” parameter (reflection 060), analyzed from 58 to  $64^{\circ}2\theta$  in steps of  $0.02^{\circ}$  steps, with 20s counting per step. Interpretation and processing of diffractograms and semiquantitative data were performed using EVA and X'Pert HighScore Plus software.

Powder XRD analyses involved finely grinding the samples to 200 mesh particle size, with the prepared powder arranged unoriented on a sample holder. For clay fraction analyses, samples were separated by sedimentation (suspension in deionized water following Stokes' Law), and the concentrated material was placed on three glass slides per sample: one for air-dried sample analysis (AD), one for ethylene glycol saturation (EG), and one for heating at  $550^{\circ}\text{C}$  (H). We employed the ethylene glycol saturation approach after heating (EG after H), as outlined by Christidis and Koutsopoulou (2013). The "b" parameter diffraction for clay minerals was analyzed in selected samples by investigating the reflection (060) after a careful particle disorientation process using a  $63\mu\text{m}$  sieve with a delicate brush, causing particles to settle on the sample holder in a unoriented manner (a "house of cards" arrangement).

Certain  $d_{001}$  X-ray reflections exhibited broad peaks and/or Full Width at Half Maximum (FWHM) values near the threshold values used for identifying mica, illite, and mixed I/S layers within the peak, as defined by Meunier and Velde (2004). Those reflections were decomposed into Gaussian component curves was performed using the DECOMPXR software (Lanson & Besson, 1992), which allows for the incorporation of up to six individual curves in the peak decomposition process. After decomposition, each individual  $d_{001}$  X-ray reflection was identified and compared with simulations performed by the Newmod1 software (Reynolds Jr, 1985). This software was also employed to estimate the percentage of illite layers based on the shift in the position of  $d_{001}$  reflections after ethylene glycol saturation in the  $<2\mu\text{m}$  fraction. Structural parameters like FWHM values were considered indicators of the conditions during formation or alteration. These procedures enable a detailed analysis of X-ray reflections, providing a better understanding of the properties of the studied clay minerals and the occurrence of mixed-layers.

Quantitative mineral chemistry analyses in clay minerals were conducted at the Electron Microprobe Laboratory of CPGq, IGEO-UFRGS. The quantitative data were generated using a Cameca SXFive electron microprobe equipped with five WDS spectrometers and an EDS detector. Point analyses on clay minerals were performed using 15 kV voltage, 15 nA current, and  $5\mu\text{m}$  beam diameter. The analysis results underwent a filtering process to exclude points not meeting the following criteria: total analysis closure between 80 and 95, tetrahedral Si values less than or equal to 4, and sum of cations in the interlayer less than or equal to 1. Values of oxides and cations were calculated for the unit formula based on 11 oxygen atoms. The selected analysis points were then plotted on ternary and binary diagrams with the purpose of identifying similar chemical behaviors.

## RESULTS

### Depositional Environments and Sedimentary Facies

The deposits in the sag section of the Salta Basin exhibit significant lithological variability, characterized by systematic changes in the abundance of extra- and intrabasinal grains. The extrabasinal constituents consist of fine-grained siliciclastic (silt to fine sand), while the intrabasinal constituents encompass carbonate particles such as ooids, oncoids, peloids, intraclasts, and ostracode fragments, along with in-situ microbialite. Those constituents



are combined in varying proportions, giving rise to three distinct lithotype groups: (I) predominantly siliciclastic (comprising over 2/3 of siliciclastic grains), (II) predominantly carbonate (comprising over 2/3 of carbonate grains), or (III) hybrid (with between 1/3 and 2/3 siliciclastic grains). Samples from these groups were categorized into seven distinct sedimentary facies (Table 1), which are detailed below.

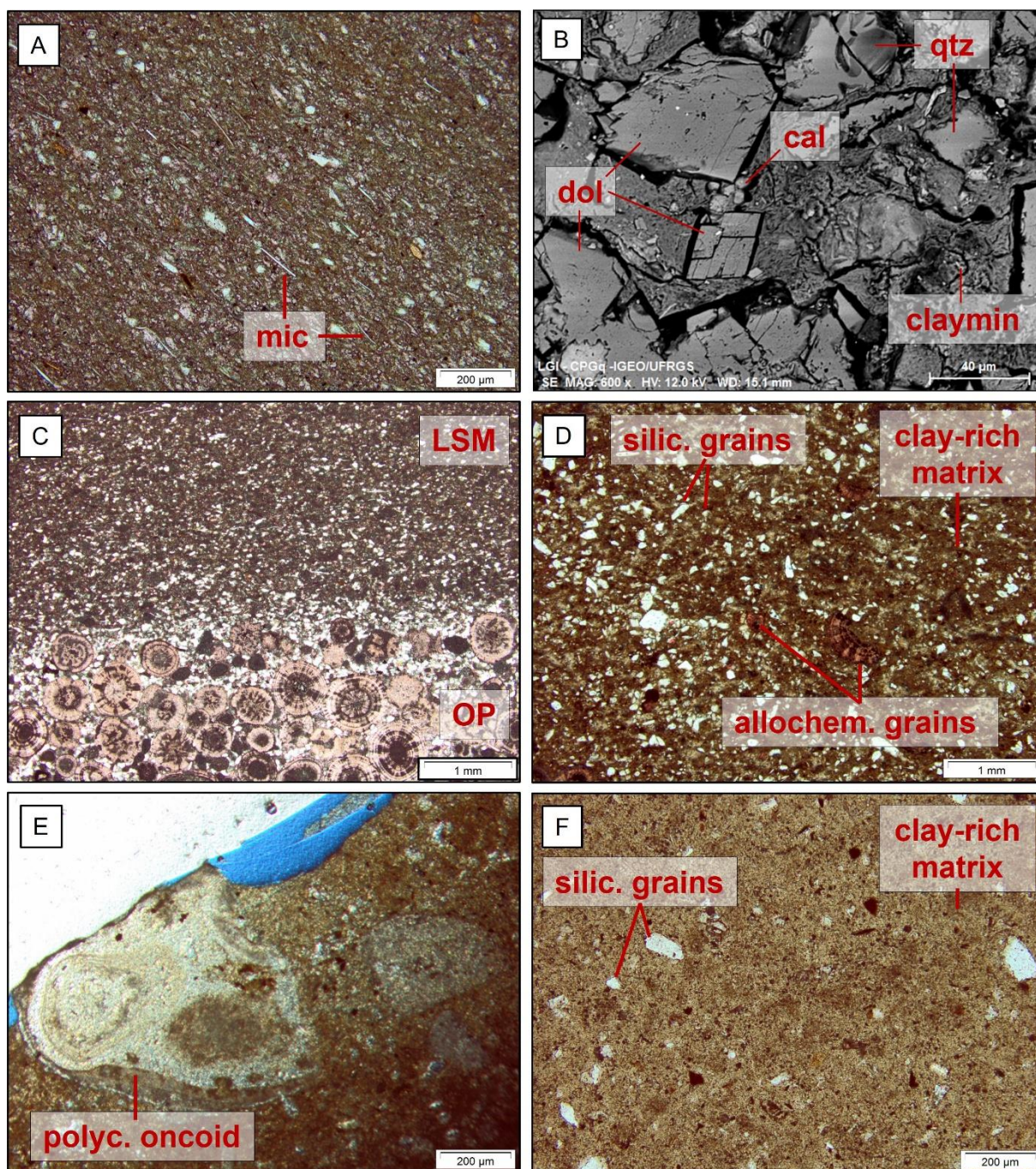
### **Siliciclastic and Hybrid Facies**

#### **Laminated Sandy Mudstone**

This facies is characterized by millimeter-scale lamination and comprises predominantly gray siliciclastic mudstone. It includes quartz, potassium feldspar, plagioclase, mica (biotite and muscovite), as well as calcite grains and carbonate cement constituting the matrix of siliciclastic grains. The siliciclastic grains are typically angular and range in size from 0.02 to 0.1 mm, occasionally reaching fine sand size. Lamination is marked by the alignment of mica grains and oxides (Fig. 2A). Allochemical fragments such as ostracodes, ooids, oncoids, and intraclasts are frequently clay-altered and have dimensions ranging from 0.005 to 0.2 mm. Trace minerals are analcime, pyrite, and oxides. The clay mineral in this group appears as brown with a very fine texture, exhibiting a massive structure (Fig. 2B) and low birefringence. Calcite grains, in addition to clay alteration, can also contain detrital grains like quartz and feldspars within them. This facies is commonly associated with carbonate facies, such as Oolitic Grainstone and Packstone, as well as microbialites (Fig. 2C).

#### **Massive Sandy Mudstone**

Composed of gray to light brown siliciclastic mudstone, this facies exhibits a massive structure formed by grains of quartz, potassium feldspar, plagioclase, and mica (biotite and muscovite), along with minor calcite, up to 5% (Fig. 2D). Carbonate fragments such as ostracodes, ooids, oncoids, and intraclasts are frequent and often clay-altered (Fig. 2E). Trace minerals are analcime, pyrite, and oxides. The clay mineral displays a brown color, massive texture, and low birefringence and occurs in the matrix of siliciclastic detrital grains (Fig. 2F). Some samples also exhibit desiccation fractures.



**Fig. 2** Siliciclastic and hybrid facies, with A, B and C representing Laminated Sandy Mudstone and D, E and F representing Massive Sandy Mudstone sedimentary facies. (A) Lamination marked by the alignment of the mica grains (mic); (B) secondary electron image showing the rock matrix formed by carbonatic (cal and dol = calcite and dolomite, respectively), siliciclastic (qtz = quartz) and massive clay minerals (claymin = clay mineral); (C) common association of the Laminated Sandy Mudstone (LSM) with other carbonate facies, in this case with an Oolitic Packstone (OP); (D) general appearance of Massive Sandy Mudstone, formed by siliciclastic grains (silic. grains), allochemical grains (allochem. grains) and fragments, and clay-rich matrix; (E) polycomposite oncoïd (polyc. oncoïd) in the middle of the siliciclastic grains; and (F) angular siliciclastic grains (silic. grains) and clay-rich matrix.

## **Carbonatic Facies**

### **Oolitic Packestone**

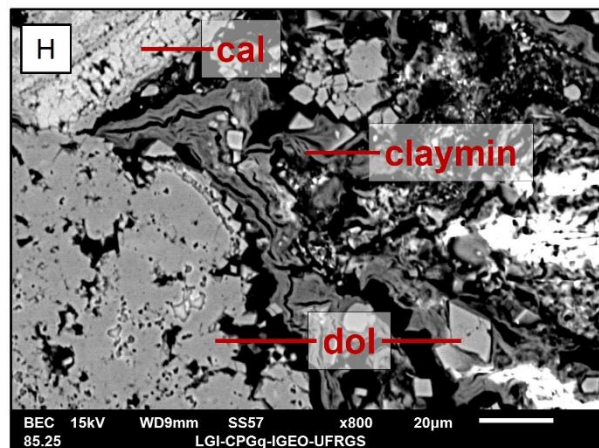
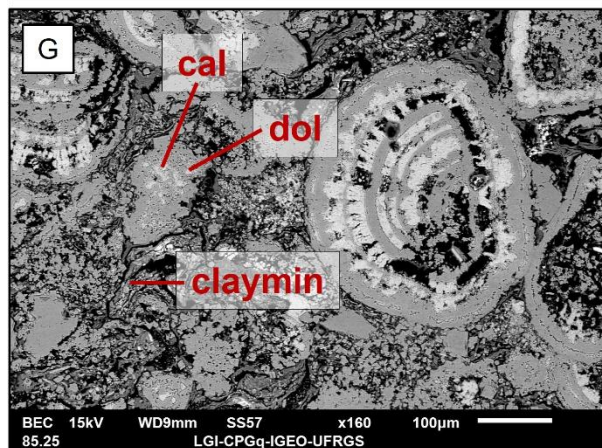
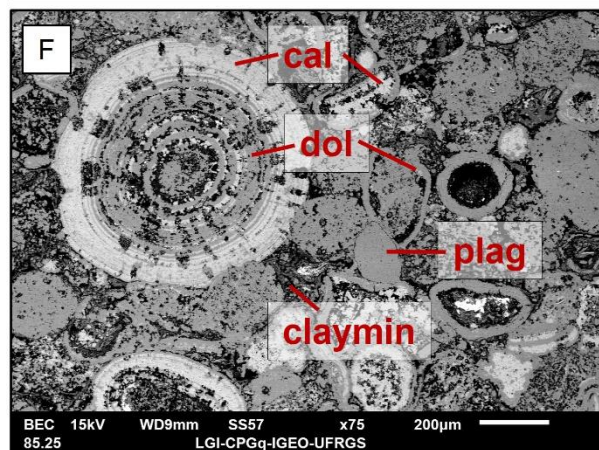
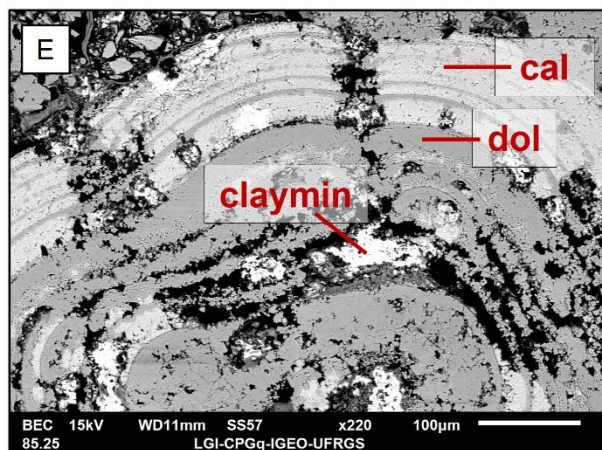
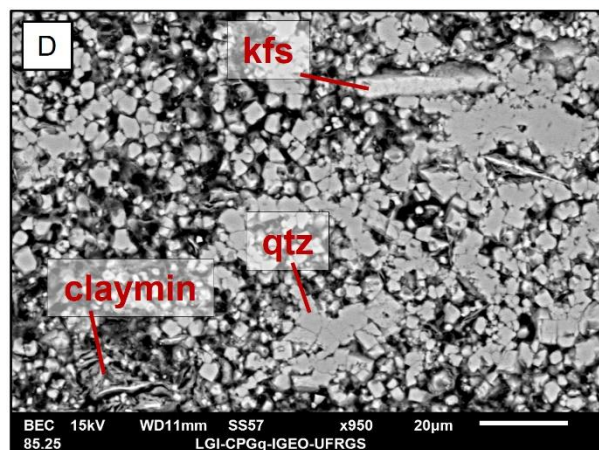
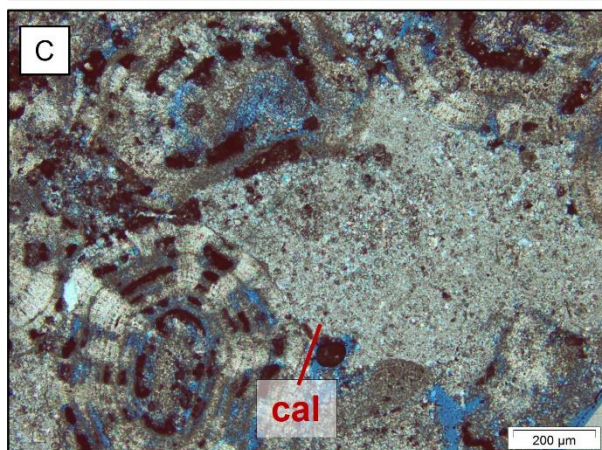
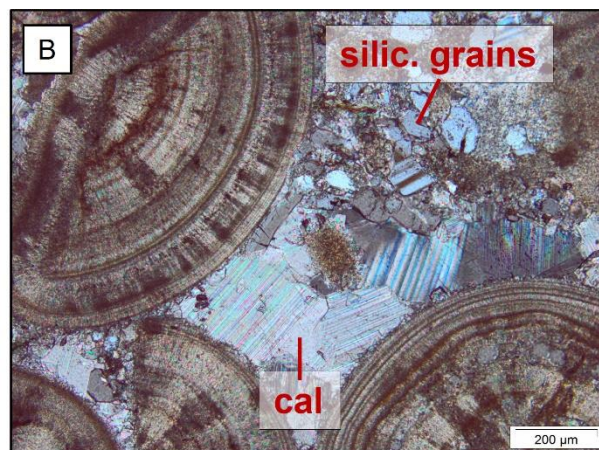
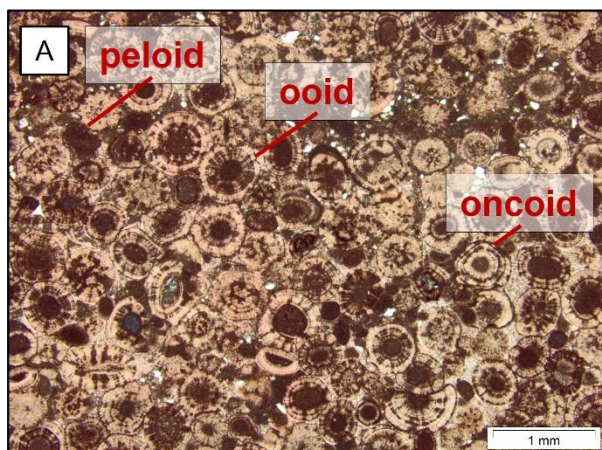
Primarily composed of well-selected ooids, oncoids, and peloids (0.2 to 0.8 mm), this facies may also include spherulites and pelitic intraclasts (Fig. 3A). The contacts between allochem grains are concavo-convex or sutured, with interstitial spaces filled by angular grains of quartz, feldspars, and mica lamellae within a calcitic matrix (Fig. 3B). The matrix locally shows micrite and rhombohedral dolomite. Despite their angularity, the siliciclastic grains are well-sorted (0.05 mm in average). The packestones locally exhibit dolomitization, occurring alongside clay-rich layers and associating with Laminated Sandy Mudstone siliciclastic facies.

### **Oolitic Grainstone**

Comprising ooids, oncoids, peloids, and carbonatic intraclasts within a carbonate matrix, with scattered detrital grains of quartz, feldspars, and mica (Fig. 3C), this facies features allochem grains ranging from 0.3 to 1 mm, while the angular or rounded siliciclastic grains measure between 0.05 and 0.1 mm (Fig. 3D). The contacts between allochem grains are concavo-convex and occasionally sutured. Despite the matrix material, the rock is grain-supported. Dissolution and dolomitization processes of calcitic peloids and ooids is evident. The clay mineral within samples of this group exhibits a brown color and appears massive, occasionally displaying a lamellar habit with first-order birefringence colors. Oolitic Grainstone are associated with Oolitic Packstone and Laminated Sandy Mudstone sedimentary facies.

Detailed analyses in SEM showed that the allochemical grains, primarily the ooids, exhibit micrometric layers of calcite and dolomite around their nuclei (Fig. 3E and F). Notably, the nuclei of these particles mainly comprise calcitic grains, and smaller amounts of carbonate intraclasts. The layers might also reveal dissolution features along with interstitial clay minerals (Fig. 3E). Qualitative EDS analyses indicate that calcite crystals might contain Sr and Mg in their structure, while dolomite crystals could feature Sr and Na.

The Oolitic Grainstone facies shows evidence of dolomitization affecting both the allochemical and siliciclastic grains. Notably, calcite crystals often display a core of calcitic material surrounded by dolomitic edges (Fig. 3G). The identified clay minerals exhibit either a laminated or massive structure. They are found within the matrix of allochemical grains and may contain immersed detrital grains. Rhombohedral dolomite crystals are also present (Fig. 3H).



**Fig. 3** Oolitic Packestone and Oolitic Grainstone carbonatic facies. (A) Oolitic Packestone formed by allochemical grains such as ooids, oncoids and peloids well selected and with concave-convex and sutured contacts; (B) Oolitic Packestone with the interstice between the allochemical grains formed by calcite crystals and detrital grains; (C) Oolitic Grainstone exhibiting calcite crystal in the matrix submitted to alteration process; (D) matrix formed by quartz grains, sometimes more angular, sometimes more rounded, besides feldspars and clay mineral; (E) oncoid showing alternating calcitic and dolomitic layers, with the presence of clay minerals in between; (F) presence of dolomitization in both allochemical and siliciclastic grains; (G) dolomitization into allochemical and siliciclastic grains, and clay minerals in the matrix; (H) rock matrix showing the laminated clay mineral and rhombohedral dolomite grains within it.

### **Lenticular Microbialite**

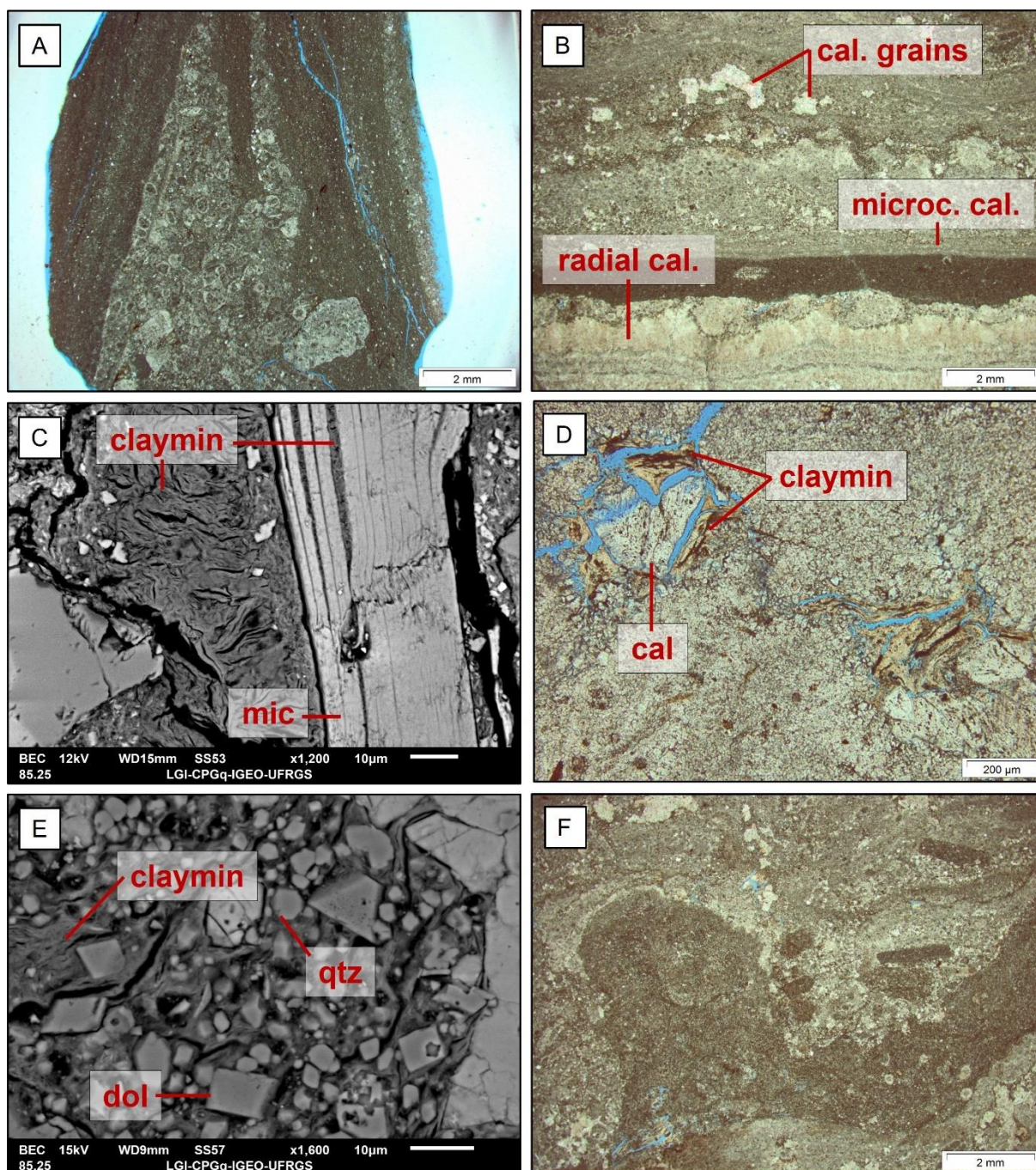
This facies is formed by the superposition of carbonate lenses with varying content of siliciclastic grains (Fig. 4A). These lenses mostly contain calcite as individual crystals or lamellar aggregates ranging in size from 0.2 to 1.2 mm. Alongside calcite crystals, allochemicals such as ooids, oncoids, peloids, and spherulites measuring between 0.2 and 1 mm are present, as well as fragments of bioclasts. Within the matrix of carbonate grains, there are also quartz, feldspar, and mica grains with dimensions ranging from 0.02 to 0.1 mm. Among the allochemicals, dolomite rhombohedra and lenses of massive brown clay minerals with low birefringence occur.

### **Tabular Microbialite**

This facies is characterized by tabular layers of millimeter to centimeter thickness, composed of allochemicals such as ooids, oncoids, and peloids, along with radial calcite and rhombohedral dolomite crystals (Fig. 4B). These layers are interbedded with the Laminated Sandy Mudstone facies. The carbonate layers contain allochemicals of varying sizes, ranging from 0.5 to 1 mm, as well as ostracode fragments. The matrix of the allochemical grains consists of microcrystalline calcite and scattered detrital grains of quartz, feldspar and mica. Calcite crystals are often dolomitized. The associated Laminated Sandy Mudstone is formed mostly by aligned mica lamellae marking the lamination and which are successively argillized. The brown clay mineral typically occurs in the rock matrix (Fig. 4C), encircles calcite crystals, exhibit lamellar habits, and show first-order birefringence colors (Fig. 4D). Clay mineral also is locally associated with rounded quartz grains and dolomite rhombohedrons (Fig. 4E).

### **Domal Microbialite**

This facies is composed of domical-shaped microbialite with a beige color, mainly constituted by calcite (Fig. 4F) occurring in various forms, with the main components being spherulites, radial crusts, individual crystals, and microcrystalline cement. Scattered dolomite, quartz, and muscovite grains in small amounts, also occur with dimensions ranging from 0.02 to 0.1 mm. The clay minerals around calcite crystals are brown in color, exhibit a lamellar habit, and low birefringence. Within the rock matrix, in addition to detrital siliciclastic grains, very fine-grained rounded calcite is also found, often associated with laminated clay minerals. Silicification and dolomitization processes are evident, and dolomitization processes are primarily located at the crystal edges. EDS analyses on these crystals reveal variable MgO content.



**Fig. 4** Lenticular, Tabular and Domal Microbialite carbonatic facies. (A) Lenticular Microbialite with allochemical grains of various morphologies and sizes inside; (B) Tabular Microbialite with different occurrences of calcite, which besides being grains, can occur in a radial or microcrystalline form; (C) claymineral in the matrix of a Tabular Microbialite with detrital grains dispersed within it. It is possible to observe the presence of this claymineral between cracks in the mica grain; (D) tabular clay minerals surrounding calcite crystals, characteristic feature of the described microbialites; (E) clay mineral in the carbonate grain matrix, with rounded quartz grains and rhombohedral dolomite; and (F) characteristic morphology of domal microbialite.

**Table 1** Summary of petrographic features observed in different sedimentary facies defined for samples from Salta Basin.

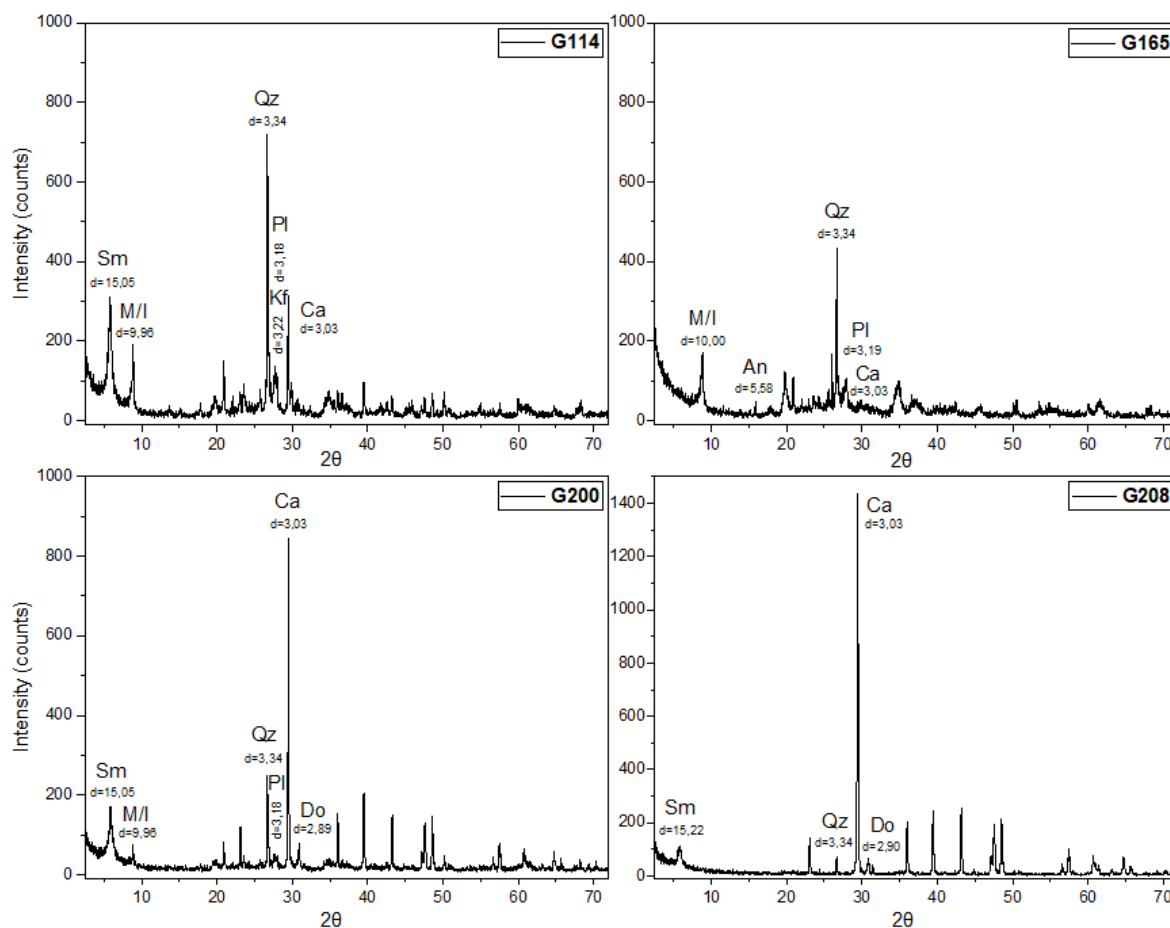
Sedimentary Facies	Classification	Description
Laminated Sandy Mudstone (LSM)	siliciclastic and hybrid	Gray siliciclastic mudstone with millimeter lamination formed by quartz, feldspars and micas, plus calcite grains and carbonate cement. Presence of carbonate fragments (ostracodes, ooids, oncoids and intraclasts) often argillized. Analcite, pyrite and oxides as trace minerals. Lamination marked by micas and oxides. Massive brown argillomineral with low birefringence.
Massive Sandy Mudstone (MSM)	siliciclastic and hybrid	Massive gray siliciclastic mudstone formed by quartz, feldspars, mica and calcite. Presence of carbonate fragments (ostracodes, ooids, oncoids and intraclasts) often argillized. Analcite, pyrite and oxides as trace minerals. Massive brown argillomineral with low birefringence. Presence of mudcracks.
Oolitic/Oncolitic Packstone (OP)	carbonatic and hybrid	Packstone formed by well-selected ooids, oncoids and peloids, plus spherulites and pelitic intraclasts. Concave-convex contacts between the allochemicals formed by grains of quartz, feldspars and micas in calcitic matrix, and may present micrite and dolomite rhombohedrons. Frequently dolomitized and accompanied by laminated mudstones.
Oolitic/Oncolitic Grainstone (OG)	carbonatic and hybrid	Packstone formed by well-selected ooids, oncoids and peloids, plus spherulites and pelitic intraclasts. Concave-convex contacts between the allochemicals. Interstice of the allochemicals formed by grains of quartz, feldspars and micas in calcitic matrix, and may present micrite and dolomite rhombohedrons. Frequently dolomitized and accompanied by laminated mudstones.
Lenticular Microbialite (LM)	carbonatic and hybrid	Superposition of carbonate lenses with variable siliciclastic grain content within. Lenses formed by calcite, oolites, oncolites, peloids and spherulites and matrix of quartz, feldspars and micas. Presence of rhombohedral dolomite and massive brown argillomineral with low birefringence among the allochemical grains.
Tabular Microbialite (TM)	carbonatic and hybrid	Millimeter to centimeter intercalation of tabular layers formed by ooids, oncoids and peloids, radial calcite and rhombohedral dolomite crystals intercalated with laminated sandy mudstones. Matrix formed by microcrystalline calcite and grains of quartz, feldspar and mica. The calcite crystals may be dolomitized and surrounded by brown argillominerals with lamellar habit and low birefringence.
Domal Microbialite (DM)	carbonatic and hybrid	Formed by beige dome-shaped microbialites constituted mostly of calcite, which occurs in several forms, the main ones being spherulites, radial crusts, individual crystals and microcrystalline cement. Presence of grains of dolomite, quartz and muscovite sparse and in small quantities and with dimensions varying between 0.02 and 0.1 mm.

## X-Ray Diffraction

### Powder XRD Analysis (Bulk Rock)

Powder XRD analyses allowed the identification of mineral assemblages present, as well as a semi-quantitative estimation of their proportions. The most common minerals composing the samples are: (I) calcite, occurring in varying proportions, accounting for over 33% in samples classified as carbonates, but also present in smaller amounts in siliciclastic samples; (II) dolomite, typically found in carbonate samples and in smaller quantities than calcite; (III) siliciclastic components such as quartz, plagioclase, and potassium feldspar in different proportions, but with quartz predominating over feldspars; (IV) phyllosilicates of the smectite group, mica/illite (which, despite belonging to different mineral groups, exhibit similar diffraction patterns), and locally chlorite; and (V) analcime as a representative of the zeolite group.

Siliciclastic samples display a mineral assemblage composed of quartz + feldspars + mica/illite, and may contain carbonates, smectite, and analcime in smaller quantities (Fig. 5A and B). Carbonate samples exhibit an assemblage composed of calcite (+ dolomite) + smectite as the primary mineralogy, with presence of quartz, feldspars, mica/illite, and analcime in lesser amounts (Fig. 5C and D).



**Fig. 5** Powder XRD analysis diffractograms of samples G114, G165, G200 and G208, the first two showing mostly siliciclastic composition and the last two carbonate composition.

### Oriented Sample Analysis

Oriented XRD allowed the individualization of six sample groups (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), based on the identified clay minerals. Each group will be discussed according to its main clay mineral, and the mica/illite will be individually addressed in Group 6, although it has been identified in all the other groups.

**Group 1 – Well-crystallized Stevensite + Mica/Illite:** samples exhibit the main reflection for the air-dried analysis at around 15 Å with high crystallinity and counting intensity. In glycolated analyses the main reflection expands to ca. 16 Å. Analysis of heated (550°C) samples show no peaks, and they do not reappear in the glycolated after heating analysis. This configuration confirms the presence of stevensite. Group 1 (Fig. 6A) occur in the Lenticular Microbialite, Laminated Sandy Mudstone, and Massive Sandy Mudstone sedimentary facies.



**Group 2 – Poorly-crystallized Stevensite + Mica/Illite:** composed of samples containing poorly-crystallized stevensite in comparison with those from Group 1. The main reflection peaks are more rounded-shaped, broader, and have lower counting intensity, yet they are located in positions similar to those of Group 1 in both AD and EG analysis (~15 and 16 Å, respectively). Group 2 (Fig. 6B) samples are from the Laminated Sandy Mudstone, Oolitic Packestone, and Tabular Microbialite sedimentary facies.

**Group 3 – Saponite + Mica/Illite:** characterized by the occurrence of saponite and mica/illite. Samples exhibit clay minerals similar to those in Group 1, with main reflection peaks positioned around 15 Å in AD analysis, displaying high crystallinity and counting intensity. However, what sets the clay minerals in this group apart from those in Groups 1 is the reappearance of a peak at around 17 Å in EG after H analysis. This feature indicates the presence of hectorite or saponite, requiring Cs saturation for proper distinction. The Group 3 (Fig. 6C) comprises samples corresponding to the Laminated Sandy Mudstone, Oolitic Packestone, Oolitic Grainstone, and Tabular Microbialite sedimentary facies.

**Group 4 – Chlorite + Mica/Illite:** This group comprises the association of chlorite with mica/illite. In AD analysis, a reflection peak with low crystallinity and limited counts is observed at around 14 Å. This reflection peak is absent in the EG analysis, reappears at the same position in H analysis, and remains in the EG after H analysis. This feature is characteristic of chlorite. Group 4 (Fig. 6D) is associated with Massive Sandy Mudstone sedimentary facies.

**Group 5 – Corrensite + Mica/Illite:** This group is characterized by the presence of corrensite along with mica/illite. The main reflection peak in AD analysis exhibits a relatively high crystallinity and counts positioned at around 14 Å. This peak does not expand in EG analysis. However, during the H and EG after H analyses, the reflection peak splits into two parts, positioned at 13.8 and 11.9 Å. This behavior is characteristic of corrensite, an mixed-layer mineral of smectite/chlorite. Group 5 (Fig. 6E) is not associated with any sedimentary facies.

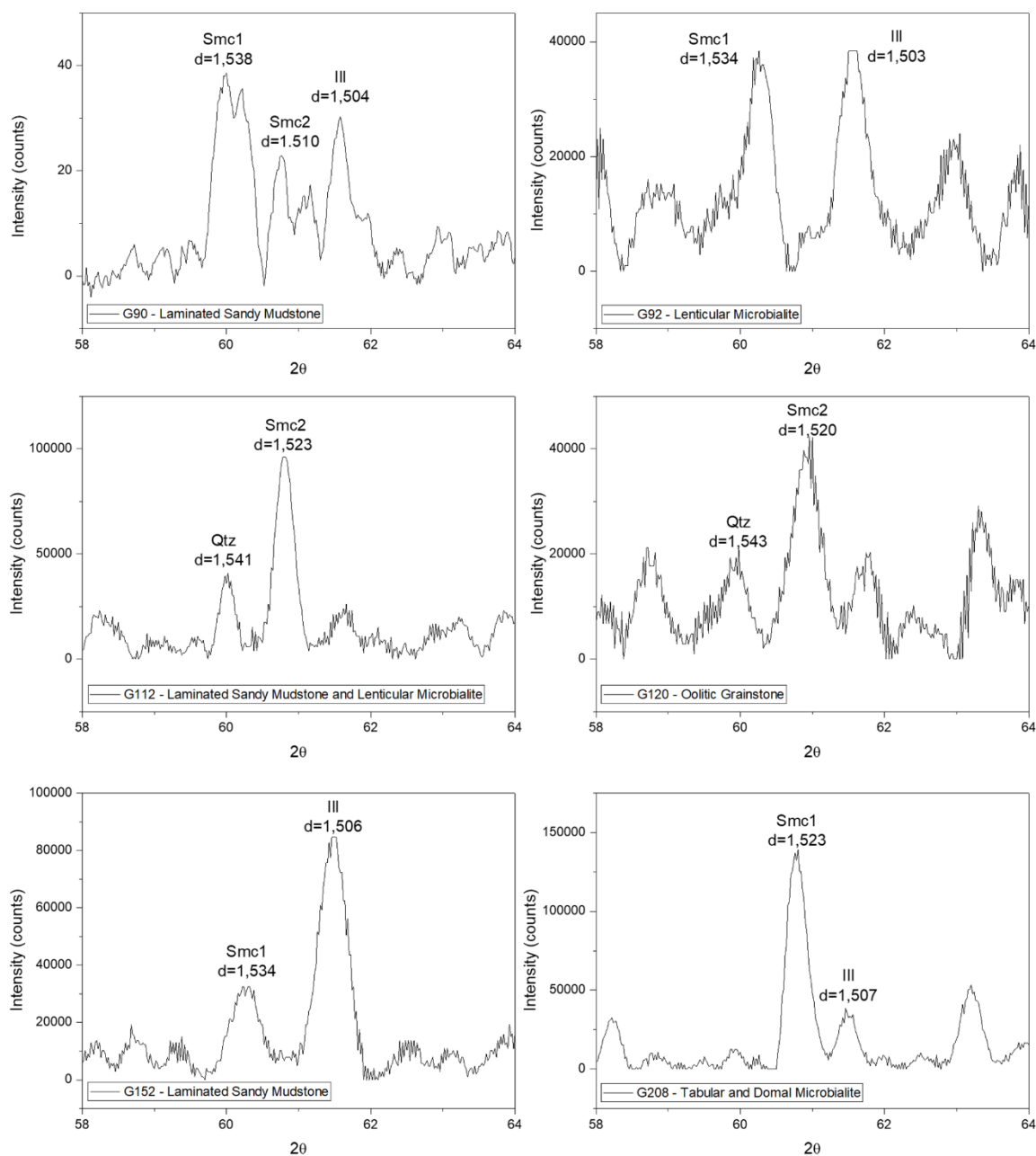
**Group 6 – Mica/Illite:** Group 6 consists of samples that displayed only mica/illite in the oriented analyses. Their main reflection peak at around 10 Å is asymmetric, indicating a possible overlap of reflections representing minerals such as mica, illite, and I/S mixed-layers. Decomposition curves with these characteristics will be presented later in this chapter. Group 6 (Fig. 6F) is associated to Massive Sandy Mudstone and Oolitic Packestone sedimentary facies. However, the characteristic reflection of mica/illite was identified in all other groups accompanying the main clay mineral, and therefore, it is present in all described sedimentary facies.



**Smc1 – Trioctahedral Smectite:** The octahedral sites are fully occupied by coordination ions with 2<sup>+</sup> valence, such as Fe and Mg, exhibiting a characteristic “b” parameter reflection between 1.53 and 1.54 Å.

**Smc2 – Smectite with Al/Vacancy:** In these minerals, the octahedral sites are not completely filled by Fe and Mg, and may contain Al or vacancies within them, imparting a dioctahedral character to these smectites. They show a characteristic “b” parameter reflection between 1.52 and 1.53 Å.

**Ill – Illite:** Although very similar to muscovite, illite tend to contain slightly more Fe and Mg contents and a lower interlayer charge in comparison with mica. Illite exhibit a characteristic “b” parameter reflection between 1.50 and 1.51 Å, unlike muscovite, which can reach 1.52 Å.

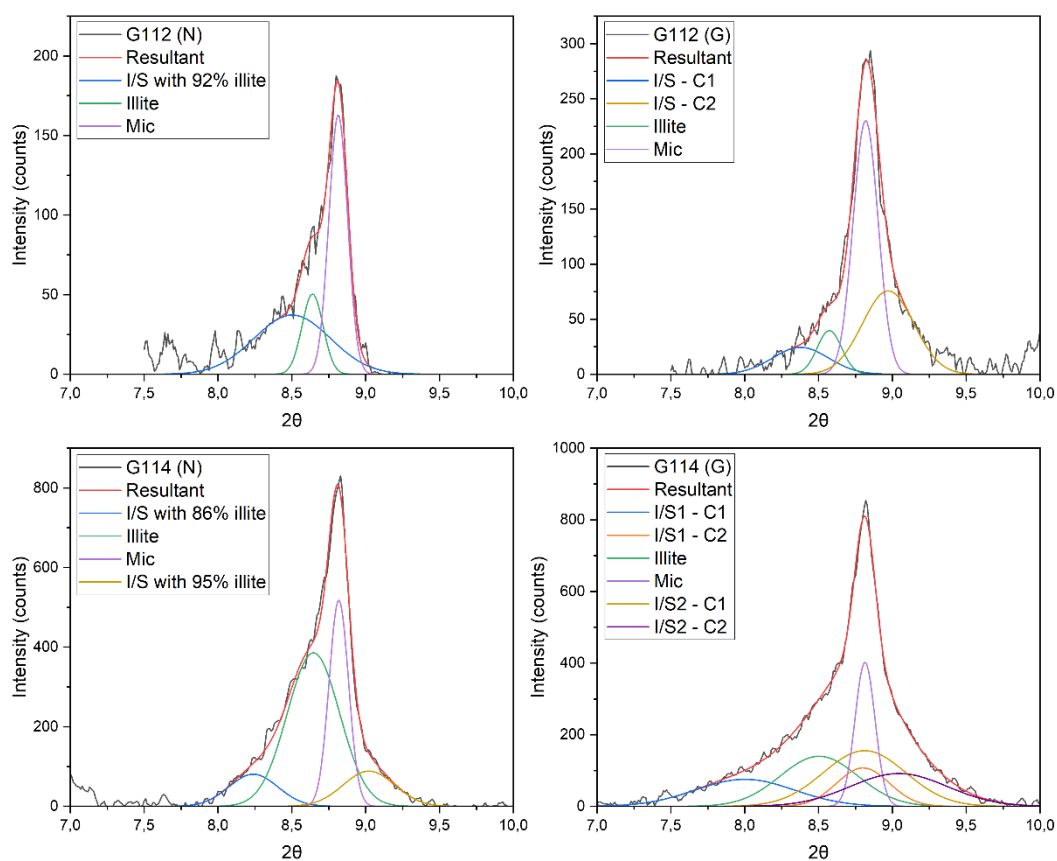


**Fig. 7** Diffractograms profiles highlighting the “b” parameter (reflection 060) of 6 samples. Three distinct clay minerals were identified: trioctahedral smectite (Smc1), dioctahedral smectite (Smc2), and illite (Ill), besides other subordinate minerals (e.g., quartz).

### Diffractogram Decompositions

The identification of reflection peaks around 10 Å with asymmetric morphologies and broad bases indicates the possibility of overlapping reflection curves. Furthermore, upon comparing the diffractograms of the air-dried sample with the glycolated one, evident differences in the reflection peak morphology suggest the presence of an expansive clay mineral component. To confirm this hypothesis, decomposition of the diffraction curves around 10 Å was performed for two samples, both for AD and EG analyses (Fig. 8).

Through the decomposition of sample G112, corresponding to Laminated Sandy Mudstone and Lenticular Microbialite sedimentary facies, it was possible to identify the superposition diffractogram profile curves related to three distinct minerals: mica, illite, and illite/smectite mixed-layer with approximately 92% of illite in the stacking sequence. In turn, decomposition of sample G114, corresponding to Tabular Microbialite sedimentary facies, revealed the presence of four minerals: mica, illite, and two illite/smectite mixed-layers, one with approximately 86% illite and the other with around 95%.



**Fig. 8** Decomposition of the 10 Å reflections for samples G112 (Laminated Sandy Mudstone and Lenticular Microbialite sedimentary facies) and G114 (Tabular Microbialite sedimentary facies), with the left column corresponding to the AD sample analyses and the right column corresponding to the EG sample analyses. Reliability factor for each analysis is: 99,35% (G112N), 98,02% (G112G), 96,80% (G114N), and 99,70% (G114G).

### Chemical Characterization of Clay Minerals

Clay minerals from eight thin sections from different sedimentary facies were analyzed by Electron Microprobe using Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS). The aim was to chemically characterize clay minerals and to explore their potential chemical variations linked to lithological differences. After data filtering, selected analysis (Table 2) were plotted on ternary and binary diagrams (Fig. 9, Fig. 10, and Fig. 11) with the purpose of identifying similar chemical behaviors. These diagram-based chemical attributes facilitated the classification of the studied clay minerals into four distinct groups:

- (I) **Low charge smectites**, with chemical formula:  $(K_{0.02-0.15} Ca_{0.07-0.18} Na_{0.03}) (Mg_{1.61-2.90} Al_{0.01-0.83} Fe_{0.05-0.22} Ti_{0-0.01}) (Si_{3.62-4} Al_{0-0.38} O_{10}) (OH, F_{0.90-2.37})_2$
- (II) **High charge smectites**, with chemical formula:  $(K_{0.06-0.57} Ca_{0.04-0.26} Na_{0.01-0.15}) (Mg_{1.02-2.77} Al_{0-0.79} Fe_{0.14-0.85} Ti_{0.01-0.14} Mn_{0-0.01}) (Si_{3.08-3.91} Al_{0.09-0.92} O_{10}) (OH, F_{0.31-1.68})_2$
- (III) **Illite**, with chemical formula:  $(K_{0.44-0.76} Ca_{0.01-0.14} Na_{0.01-0.31}) (Al_{0.42-1.62} Mg_{0.36-1.45} Fe_{0.08-0.96} Ti_{0.02-0.55} Mn_{0.51}) (Si_{3.06-3.87} Al_{0.13-0.94} O_{10}) (OH, F_{0-1.13})_2$
- (IV) **Illite/Smectite mixed-layers**, with chemical formula:  $(K_{0.51-0.78} Ca_{0.034-0.14} Na_{0.03-0.30}) (Al_{0.37-1.27} Mg_{0.42-0.96} Fe_{0.21-0.92} Ti_{0.02-0.09} Mn_{0-0.93}) (Si_{3.06-3.84} Al_{0.16-0.94} O_{10}) (OH, F_{0.05-0.72})_2$

**Table 2** Average values ( $\mu$ ) and standard deviation ( $\sigma$ ) of oxide wt% for mineral chemistry determined for the clay minerals present in samples from the Yacoraite Formation. Additionally, the occupation of tetrahedral and octahedral sites, aluminum content in the tetrahedral (Al<sup>IV</sup>) and octahedral (Al<sup>VI</sup>) sites, and interlayer charge were calculated based on the unit chemical formula using 11 oxygen atoms.

	Low Charge Smectite (n = 63)		High Charge Smectite (n = 22)		Illite (n = 10)		Illite/Smectite Mixed-Layers (n = 17)	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49.96	2.19	49.07	4.12	46.08	5.41	48.11	5.18
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.32	1.41	9.14	2.30	15.86	2.89	14.75	4.33
<b>Tetrahedral occupation</b>	4.00	0.00	4.00	0.00	4.00	0.00	4.00	0.00
<b>MgO</b>	22.94	2.05	15.25	3.33	5.03	1.32	7.79	3.36
<b>FeO</b>	2.30	1.63	6.21	3.37	6.80	3.53	5.86	3.12
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.07	0.23	0.61	0.63	0.87	0.34	1.29	2.38
<b>MnO</b>	0.01	0.04	0.05	0.05	1.29	3.90	0.46	1.69
<b>Octahedral occupation</b>	2.88	0.10	2.57	0.16	2.21	0.45	2.15	0.24
<b>CaO</b>	1.33	0.30	1.32	0.67	0.91	0.34	0.82	0.41
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.07	0.04	0.28	0.26	0.84	0.58	0.59	0.54
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.63	0.69	3.20	1.09	6.73	0.79	6.30	1.12
<b>F</b>	1.45	0.30	0.99	0.29	0.40	0.22	0.57	0.36
<b>Total</b>	83.10	1.64	86.12	2.94	84.80	1.95	86.55	3.70
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.22	0.10	0.33	0.20	0.40	0.24	0.39	0.25
<b>Al<sup>VI</sup></b>	0.17	0.13	0.48	0.17	0.79	0.46	0.91	0.28
<b>IC</b>	0.28	0.06	0.56	0.07	0.83	0.24	0.82	0.06

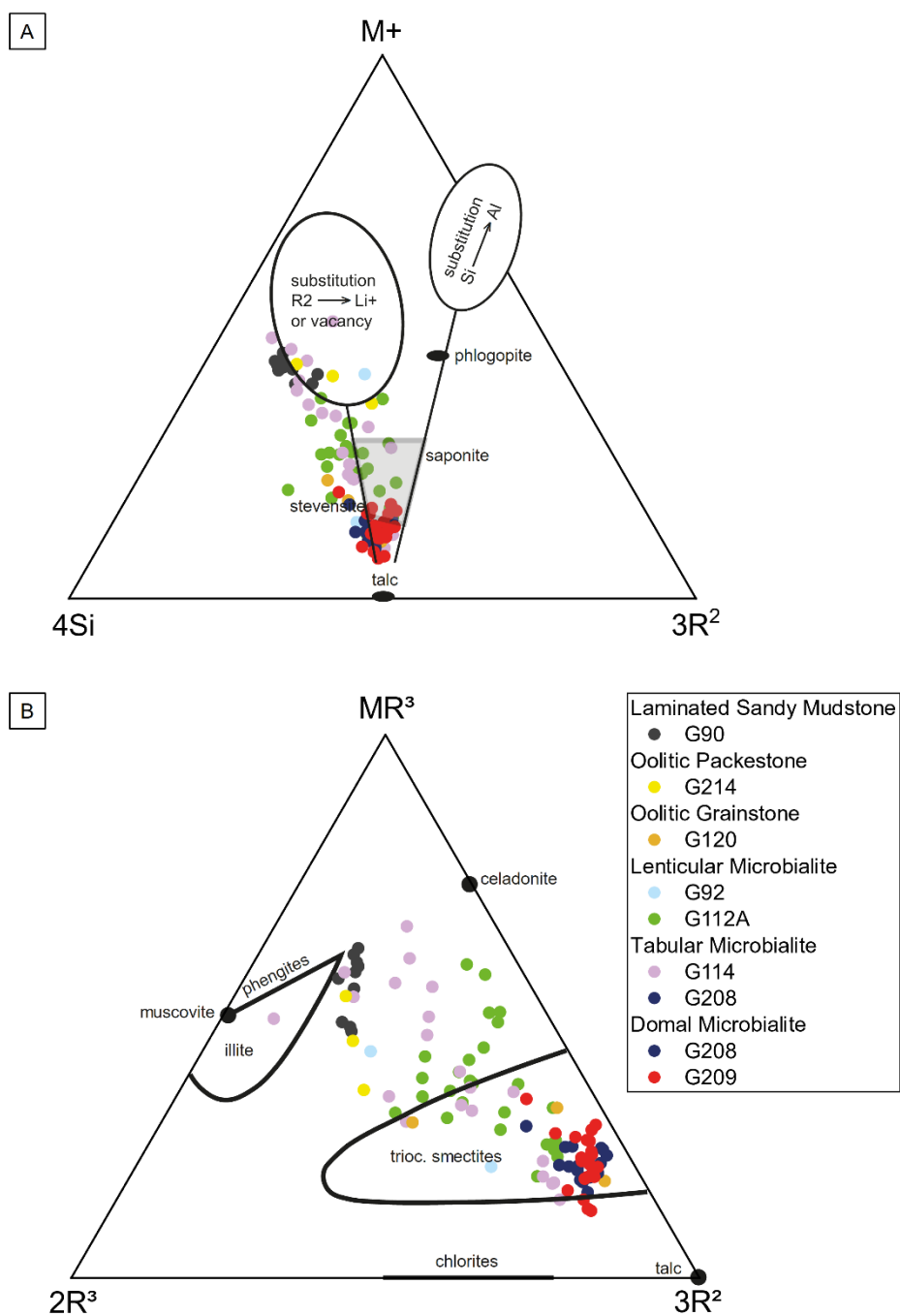
Domal Microbialite (samples G208 and G209) and Oolitic Grainstone (sample G120) sedimentary facies exhibit a distinct chemical behavior (Fig. 9A and B), enabling their classification as low-charge smectites. This geochemical behavior is characterized by high Mg content, which predominates over Fe (Fig. 11A and E). Analyses indicated that the tetrahedral sites are primarily composed of Si, with minimal substitution by Al (Fig.

11C and D), a factor responsible for the  $Al^{IV} < Al^{VI}$  ratio. Samples also demonstrate low K content (Fig. 11F), consequently resulting in low interlayer charge ( $IC \leq 0.4$ ) (Fig. 11B).

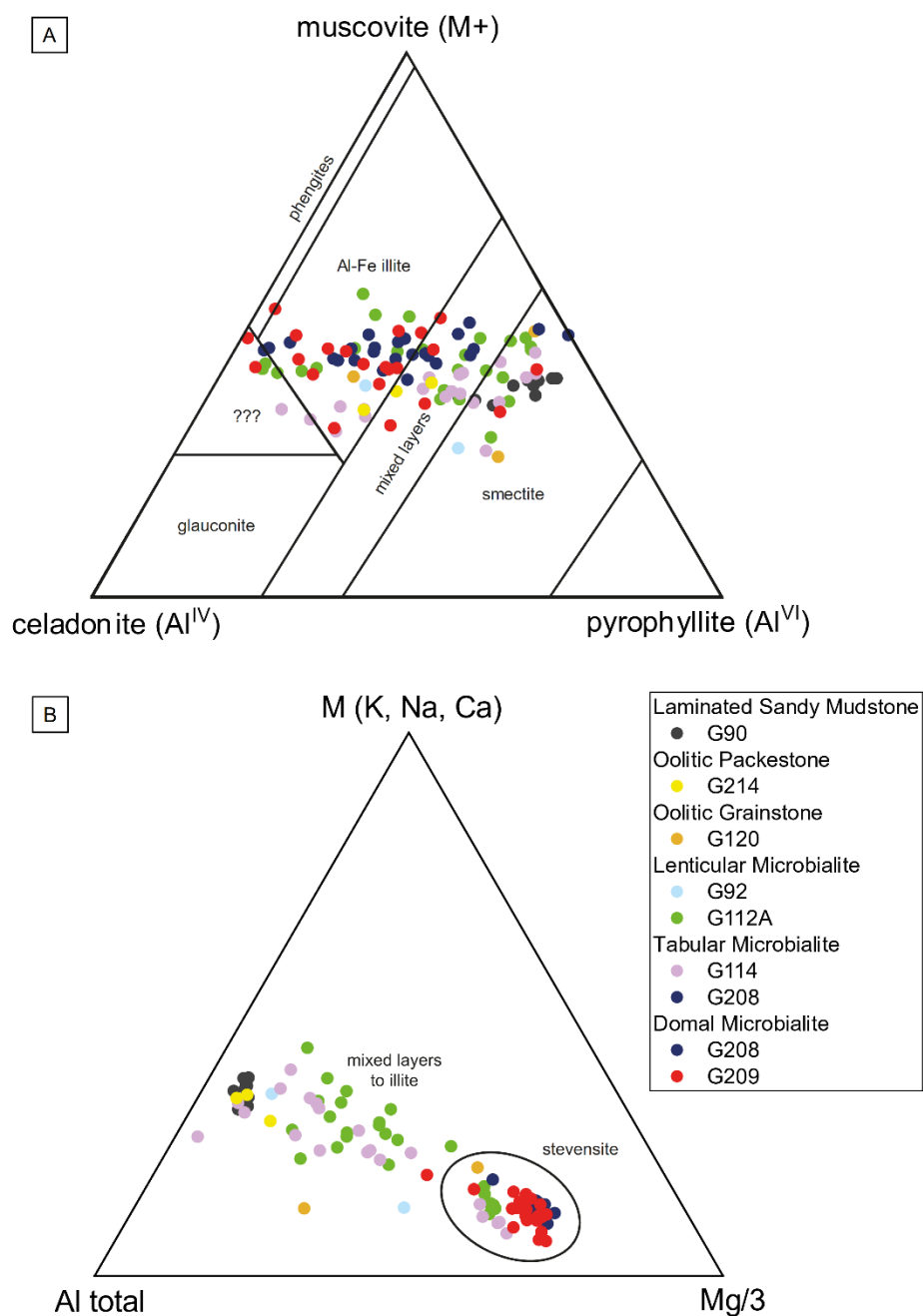
Laminated Sandy Mudstone and Oolitic Packstone sedimentary facies, represented by samples G90 and G214 respectively, were predominantly classified as illite and illite/smectite mixed-layers in Meunier et al. (1991) and Velde (1995) diagrams (Fig. 9A and B). This classification is due to their Mg content being either equal to or lower than Fe (Fig. 11A and E), and having an extremely high interlayer charge ( $IC \sim 1$ ). The analyses also indicate a relatively high Al content (Fig. 10B) in both the octahedral and tetrahedral sites (Fig. 11C, D, and E), along with high K values (Fig. 11F). Specifically, the analyses of Oolitic Packstone sedimentary facies exhibit relatively low Si (Fig. 11A, C, and D).

Lenticular Microbialite (samples G92 and G112A) and Tabular Microbialite (samples G114 and G208) sedimentary facies present a compositional trend that spans from low-charge smectite to high-charge smectite, illite/smectite mixed-layers, and illite (Fig. 9A and B, Fig. 10A and B), displaying highly varied cation values. Notably, the Mg content decreases (Fig. 11E), while the contents of Al, Fe and tetrahedral substituents increase (Fig. 11A, C and D), consequently leading to an increase in interlayer cations (Fig. 11F). An exception to this trend is sample G208, which is classified as both Tabular and Domal Microbialite facies, demonstrating affinity with the behavior described for the Domal Microbialite sedimentary facies.

These observations underscore the complexity of the mineralogical composition and the diverse variations in geochemical attributes across the samples. Consequently, they provide valuable insights into the potential processes and transformations unfolding within the investigated rock formations.

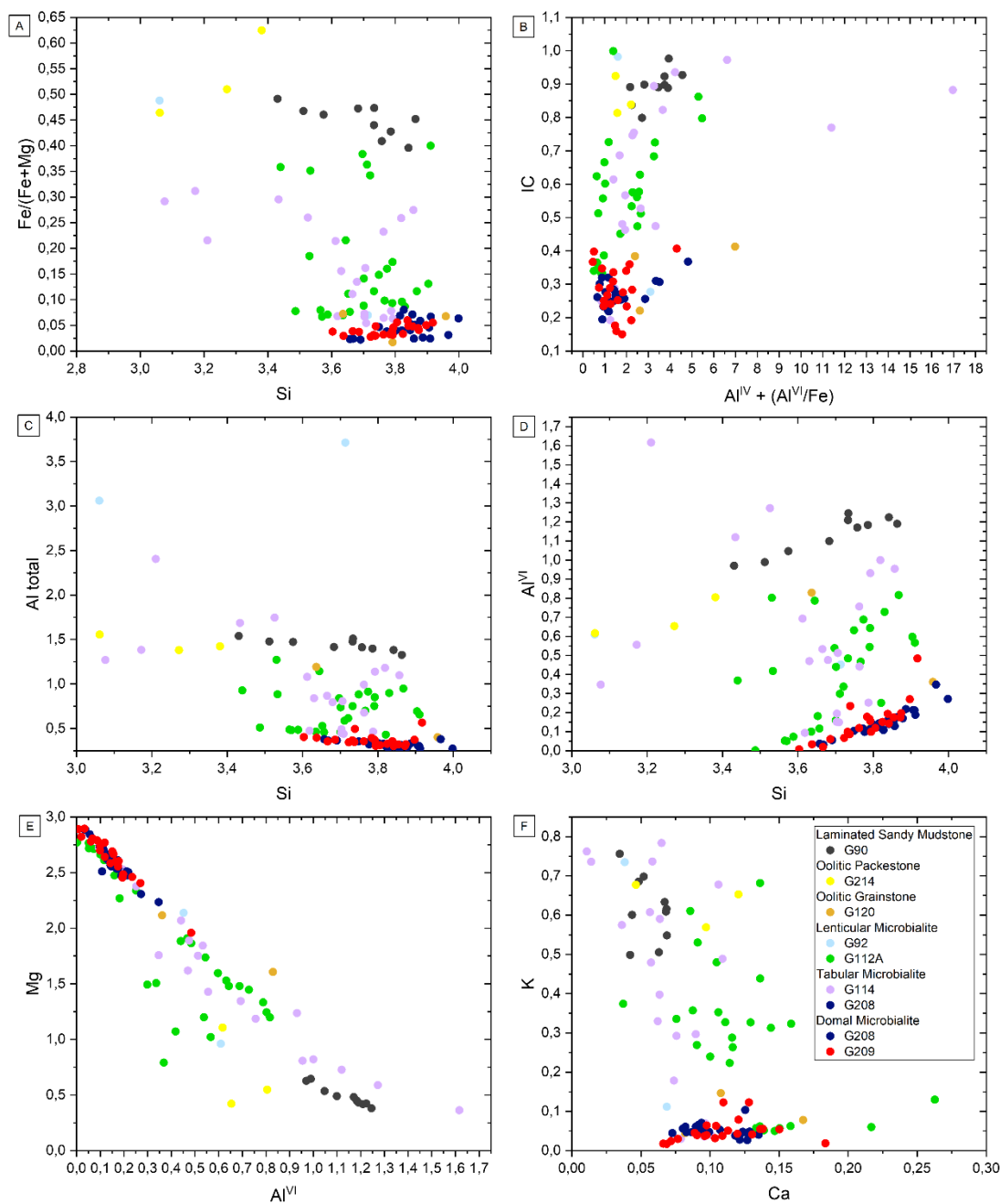


**Fig. 9** (A)  $M^+ - 4Si - 3R^2$  diagram from Meunier et al. (1991) where  $M^+$  represents the charge of the interlayer ( $Na + K + 2Ca$ ),  $4Si$  is the maximum content of Si in the tetrahedron ( $Si/4$ ), and  $3R^2$  represents the amount of bivalent cations in the octahedral position ( $(Mg + Fe + Mn)/3$ ); and (B)  $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$  diagram from Velde (1995) where  $MR^3 = Na + K + 2Ca$ ,  $2R^3 = (Al + Fe - MR^3)/2$ , and  $3R^2 = (Mg + Fe + Mn)/3$ .



**Fig. 10** (A) M<sup>+</sup> - Al<sup>IV</sup> - Al<sup>VI</sup> diagram from Meunier and Velde (1989) where M<sup>+</sup> = Na + K + 2Ca, Al<sup>IV</sup> = tetrahedron Al, and Al<sup>VI</sup> = octahedron Al; and (B) M - total Al - Mg/3 where M is the sum of the interlayer cations (K, Na and Ca), total Al is the sum of Al in the tetrahedron, and octahedron (Al<sup>IV</sup> + Al<sup>VI</sup>).





**Fig. 11** Binary diagrams were generated to visualize relationships between various chemical parameters, specifically (A) Si x Fe/(Fe+Mg); (B) Al<sup>IV</sup> + (Al<sup>VI</sup>/Fe) x IC (Interlayer Charge); (C) Si x Al total; (D) Si x Al<sup>VI</sup>; (E) Al<sup>VI</sup> x Mg; and (F) Ca x K. These diagrams were constructed using data from all analysis points, and the samples were uniquely identified for reference.

## DISCUSSION

### Facies Association and Depositional Environment

Based on petrographic observations, four facies associations were identified:

- (I) Oolitic Grainstone + Oolitic Packestone + Laminated Sandy Mudstone;
- (II) Lenticular Microbialite + Laminated Sandy Mudstone;

(III) Tabular Microbialite + Laminated Sandy Mudstone and;

(IV) Domic Microbialite + Tabular Microbialite + Laminated Sandy Mudstone.

These facies associations provide valuable insights into the prevailing paleoenvironmental conditions within the Salta Basin during the Yacoraite Formation deposition. A significant aspect is the direct correlation between these associations and fluctuations in both climate and energy levels within the depositional system (Marquillas et al., 2005). These changes in the siliciclastic material input and carbonate deposition are a consequence of alternating transgressive periods characterized by heightened rainfall, leading to an increase in the lake's water level and subsequent influx of siliciclastic sediments. Conversely, regressive periods marked by drier conditions lead to a reduction in siliciclastic input while promoting the precipitation of carbonates (Gomes et al., 2020). Additionally, the simultaneous presence of carbonate and siliciclastic facies can be attributed to the reworking of lacustrine deposits by intermittent input events from fluvial sources.

The coarser-grained facies may be related to the lake margin, where energy is higher and water depth is shallower, potentially resulting in a greater influx of terrigenous sediments associated with fluvial and alluvial transport (Gomes et al., 2020). The presence of desiccation cracks in various facies indicates dry periods when water levels decreased enough to expose previously submerged sediments (Deschamps et al., 2020). Massive structures observed in some sandy mudstones might be linked to high-energy events or bioturbation, causing the preservation of laminations to be compromised (Marquillas et al., 2007).

The geometry of microbialites is linked to water depth and accommodation space: domal morphology suggests a thick water column and ample accommodation space that allowed the microbialite to grow in this form, tabular morphology is associated with reduced accommodation space during periods of higher evaporation than water influx to the lake, and lenticular morphology indicates the superposition of microbialite, possibly linked to limited accommodation space (Gomes et al., 2020).

Association (I) represents the record of shallow-water deposition, encompassing high-energy facies during a phase of high lake level. In this context, coarser-grained sediments were deposited alternately with periods of reduced energy, allowing for the settling of suspended silt. The grainstones are associated with a high-energy shoreline characterized by rapid deposition, as indicated by minimal to absent matrix (Marquillas et al., 2007). Associations (II) and (III) suggest that the water column was not as thick, and the system's energy was sufficiently low to permit the deposition of mudstones and the preservation of their lamination. These associations differ in how microbialites formed, with the lenticular geometry of Association (II) resulting from the superposition of these microbialites. On the other hand, Association (IV) reflects alternating accommodation space, where periods of unrestricted microbialite growth led to domal morphology, while periods of reduced water depth allowed only tabular geometry development. These periods of high energy, marked by microbialite formation and abundant siliciclastic grain input, alternated with lower-energy periods, enabling the settling of silty and sandy sediments.

It can be inferred that moments of high energy are possibly associated with wave action in a shoreline environment, and these variations may be related to oscillations in sea level, resulting in periods of marine incursion flooding the lake. The presence of ostracods in Tabular Microbialite and their fragments in facies like Laminated Sandy Mudstone and Massive Sandy Mudstone suggests the possibility of allochem reworking due to the influx of

siliciclastic sediments into the lake. This association can be explained by the potential occurrence of ostracods in lake margin environments, as mentioned by Flügel and Munnecke (2010).

Despite the limitations posed by the lack of precise sample localization, the discussed characteristics above and the inferences made about variations in energy, water column thickness, and influx of siliciclastic sediments into the lacustrine system align with previous studies, such as those by Deschamps et al. (2020), Gomes et al. (2020), Marquillas et al. (2005), among others. The existence of pertinent information in these studies contributes to contextualizing our findings, allowing for these parallels to be drawn and patterns identified that bolster the inferences made regarding system energy variations and potential depositional environments.

The variety of allochems present in the facies of the Yacoraite Formation reflects the diverse environmental conditions that prevailed during the deposition of these sediments. In particular, ooids have garnered significant interest due to their abundance and the observation of alternating layers of calcite and dolomite.

Carbonate ooids form in shallow, turbulent, and carbonate-saturated water environments, promoting their precipitation as spherical particles (Coppa Vigliocco et al., 2022). These grains offer valuable insights into the sediment-water interaction and current dynamics, as well as the characteristics of the water where they were deposited, including potential bio-signatures when precipitated in association with microbialites. The study by Coppa Vigliocco et al. (2022) on the diversity of ooids in the Yacoraite Formation suggests an alternation between lacustrine and marine-origin ooids, elucidating the constructive and destructive processes in ooid lamination, as well as aggregation mechanisms.

Regarding the mechanisms of ooid formation, Diaz and Eberli (2019) emphasize that ooid layers generally exhibit a calcitic or aragonitic composition, but they can also display a bimineralic composition, alternating between layers of calcite and dolomite, as observed in samples from the Yacoraite Formation. The mechanism behind the generation of bimineralic ooids is not yet fully consensus, but it is associated with geochemical changes in the local environment, influencing both the mineralogy and structure of these grains. These geochemical changes likely involve hydrodynamics, water chemistry, or even fluctuations in the Mg/Ca ratio in the water (Diaz & Eberli, 2019).

### **Clay Minerals' Crystallization Processes**

The integration of petrographic, XRD, and clay mineral chemical data obtained in samples from Salta Basin yield the identification of three processes responsible for clay mineral formation. The identified processes will be discussed in more detail in the following subsections.

#### **Stevensite and Saponite**

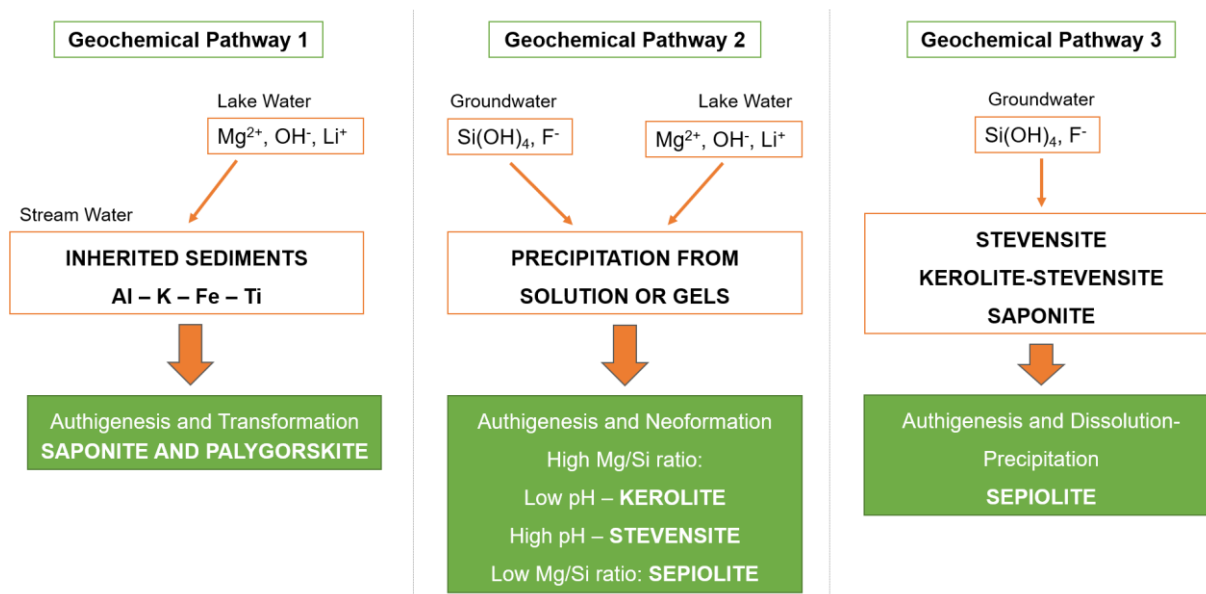
Regarding clay minerals, the terms "authigenic" and "diagenetic" describe different processes. While the term authigenesis encompasses a range of processes and diagenetic stages, authigenic clay minerals refer to new or secondary minerals that form *in situ*, either concurrently with or subsequent to the formation of the rock in which they are present (Neuendorf, 2005). In contrast, diagenetic clay minerals form long after the original deposition of the sediments. Diagenetic minerals do not reflect the chemical composition of basinal waters during deposition but instead represent those from pore waters circulating after deposition. Identified stevensite and saponite exhibited elevated crystallinity and association with carbonates, particularly dolomite, indicating an authigenic

origin for these clay minerals. Such features suggest that these minerals crystallized *in situ* during or just after the sediment deposition, coeval with microbialite formation.

The formation of magnesian clay minerals is primarily controlled by pH, salinity, and the Si/Mg. Based on the geochemical pathways proposed by Pozo and Calvo (2018) for magnesian clay minerals formation (Fig. 12), both stevensite and saponite from the Yacoraite Formation may be related to geochemical pathway 2. Along this pathway, magnesian clay minerals with low to no Al content develop directly in the water column or within pore fluids of sediments in shallow lakes and wet areas, where groundwater carrying silica plays a significant role. The type of clay mineral formed is determined by the lake water's pH, salinity, and Si/Mg ratio. Specifically, for stevensite, favorable conditions involve a  $\text{pH} \geq 9$ , high salinity, and varying proportions of Mg and Si.

Although saponite exhibit a relatively high aluminum content, their origin in the Yacoraite Formation context is linked with the same formation mechanism as that of stevensite. This genetic correlation arises from their association with carbonate facies and their pronounced crystallinity, classifying them as authigenic rather than detrital minerals. Consequently, it appears that geochemical pathway 2 is related to detrital grains influx into the lake system, a process that is likely to supply the requisite aluminum for saponite formation.

Tutolo and Tosca (2018) conducted experiments aimed at quantify chemical sedimentation within an alkaline lacustrine setting, simulating analogous conditions prevalent during the deposition of pre-salt carbonates. Their findings indicated that spherulites and magnesian clay minerals were likely precipitated from waters characterized by high pH values (between 10 and 10.5) and elevated concentrations of silica and alkaline cations typical of intermediate to acid igneous rocks, such as  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ . The discrepancy in precipitation rates between carbonates and magnesian silicates in such environments leads to fluctuations in the Mg/Ca ratio of the solution, a factor that could be connected to the earlier discussed formation of bimineralic ooids. Although the experimental conditions relate to a non-marine environment, while the lacustrine environment of the Yacoraite Formation encompasses marine incursions, it is reasonable to assume that the deposition processes operative in both sedimentary basins share similarities: factors such as the composition of the sediments' source rocks, elevated pH, Si concentration, Mg/Ca ratio, and salinity likely act as determining factors for the precipitation of carbonates and clay minerals.



**Fig. 12** Scheme illustrating the three main geochemical pathways for the formation of various types of Al-free and Al-bearing magnesian clay minerals. Modified from Pozo et al. (2015) and Pozo and Calvo (2018).

In addition to lake chemistry, the origin of authigenic clay minerals might be linked to biological influences, such as microbial respiration or the presence of extracellular polymeric substances (EPS) in the environment. EPS are organic molecules excreted by microbial cells into the surrounding medium, and they can be found both in the water column and the pore fluids of sedimentary basins, forming cohesive biofilms (Schaudinn et al., 2007). These molecules have the ability to bind to cations, resulting in localized increases in the concentrations of several elements, leading to supersaturation and, consequently, the precipitation of specific minerals (Bontognali et al., 2014; Bontognali et al., 2014; Douglas, 2005; Dupraz et al., 2009; Geesey et al., 1988).

The impact of EPS on the morphology and chemical composition of formed minerals is linked to the concept of organomineralization (Perry et al., 2007), encompassing mineralization processes influenced by microbes and connected to the formation of magnesium-rich carbonate minerals (Bontognali et al., 2012; Krause et al., 2012). This phenomenon demonstrates that beyond the chemical conditions of the environment, microbial activity and EPS play a substantial role in the formation of authigenic clay minerals within the sedimentary basins. Indeed, Gomes et al. (2020) have previously suggested the formation of smectite in microbialites of the Yacoraite Formation via EPS activity.

### Illitization of Smectite

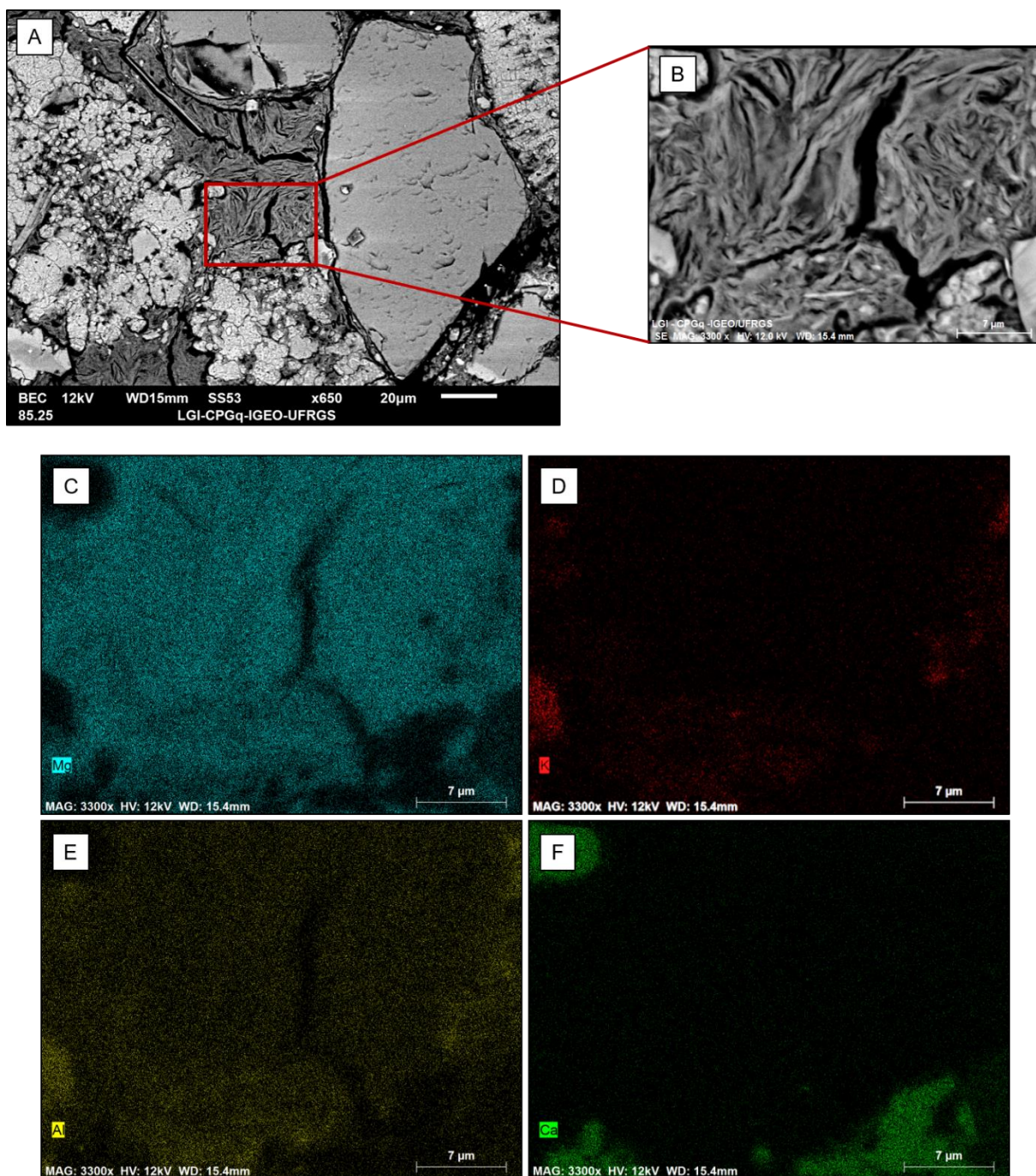
Illite form within chemical-geological systems featuring a significant presence of potassium and under conditions of lower temperatures, where the alumina content plays a pivotal role in this process. It's noteworthy that pure and well-crystallized illite is a rarity; more commonly, it occurs alongside illite/smectite mixed-layers and poorly crystallized illite (Meunier & Velde, 2004). The formation can occur through two distinct mechanisms: (I) via dissolution and precipitation reactions under conditions of elevated K activity; or (II) through the transformation of smectite into illite, involving mineral growth and dissolution processes that yield poorly crystallized illite and illite/smectite mixed-layers with a reduced smectite proportion (Meunier & Velde, 2004).

These mechanisms can occur through precipitation from a solution, overgrowth on smectite-illite crystallites, and pseudomorphic replacement in minerals like micas. The transformation of smectite into illite under diagenetic or burial metamorphism conditions occurs within a temperature change context, a process related to the effects of time and the chemical activity or composition of certain elements in the sediments affected by diagenesis (Meunier & Velde, 2004).

The ion exchange processes involved in the illitization of smectites primarily include the substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the tetrahedral layer and  $\text{Mg}^{2+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in the octahedral layer. Modifications in the tetrahedral layer and the reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  create a charge deficiency that promotes the fixation of  $\text{K}^+$  in the interlayer, resulting in illitic layers (Eberl & Hower, 1976; Howard & Roy, 1985; Hower et al., 1976; Hower & Mowatt, 1966). When the ionic substitutions lead to a charge of approximately 0.7 equivalents per  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  apfu (Hower & Mowatt, 1966), water is expelled from the interlayer, and potassium is fixed, converting the expandable structure of smectite into illite. Perry and Hower (1970) suggested that the occurrence of this reaction is directly related to temperature, potassium concentration, and mass transfer in the pore solution.

During the diagenetic process in the Yacoraite Formation, it is likely that the involved fluids incorporated alumina and potassium from detrital minerals. This resulted in a considerably high  $\text{K}^+$  activity in the host rock pores, triggering the illitization process of authigenic stevensite and saponite. As a result, the formation of illite and illite/smectite mixed-layers took place. The chemical map acquired from sample G114 (Fig. 13), representative of Tabular Microbialite sedimentary facies, suggests the existence of zones within the same smectite grain, featuring higher K and Al and lower Mg content, especially close to detrital minerals. This observation may indicate the illitization process of smectite, possibly linked to the presence of detrital minerals with elevated Al and K content, such as micas and potassic feldspars. This hypothesis is reinforced by chemical analyses of clay minerals from sample G114, which exhibited compositions ranging from low-charge smectite to high-charge smectite, illite/smectite mixed-layers, and illite. This compositional trend is consistent with the transformation of smectite into illite (Meunier & Velde, 2004).

The smectite content within the mixed illite/smectite layers, achieved through the  $d_{001}$  reflection's decomposition, serves as a valuable indicator of clay mineral composition in diagenetic sedimentary sequences. In the analyzed samples of the Yacoraite Formation, the presence of illite and illite/smectite mixed-layers is identified by asymmetric reflections and moderate crystallinity. The decomposition of diffraction curves unveiled that I/S mixed-layers manifest a substantial illite content, ranging between 86% and 95%. The highly illitic characteristic of I/S is distinctive of the transformation of smectite into illite (Meunier & Velde, 2004).



**Fig. 13** Chemical map of the clay mineral matrix of a Tabular Microbialite (sample G114). A distinct area with higher K and Al and lower Mg content is observable, coinciding with the presence of detrital minerals.

#### Chlorite and Corrensite

Although the presence of chlorite and corrensite has been identified in only two samples (G169 and G202, respectively), this occurrence suggests the operation of specific diagenetic processes in the studied rocks. In the context of lacustrine-origin mudstones, corrensite and chlorite are common authigenic clay minerals. They form during burial diagenesis/metamorphism at temperatures  $\geq 120^{\circ}\text{C}$ , through reactions involving the assembly of detrital dioctahedral clay minerals and the dolomite from lacustrine carbonate rocks (Hillier, 1993). Chlorite, when formed from smectites, occurs through the fixation of a hydroxide layer, thus requiring Mg,  $\text{H}_2\text{O}$ , and Fe to develop (Chang et al., 1986).

April (1981), in a study of mudstones from the Connecticut Valley formed in the context of shallow alkaline lakes, observed the transformation of smectites into interstratified minerals due to changing geochemical conditions, favoring the formation of corrensite. Almon et al. (1976) and Grim et al. (1960) indicated that autigenic corrensite's formation depends on pH and Mg activity, occurring in slightly saline conditions with pH ranging from 7.5 to 8.8. It is likely, therefore, that the formation of chlorite and corrensite in the Yacoraite Formation is related to geochemical changes in the sediments' pore water, with alteration of minerals rich in Mg, such as smectite and dolomite, as the main Mg source needed to precipitate such minerals. April (1981) attributed these geochemical changes to periods of increased precipitation and lake level rise, leading to decreased alkalinity of the lake water.

Gomes et al. (2020) attributed a detrital origin to the identified corrensite and chlorite in the Yacoraite Formation rocks, as they observed well-ordered, highly-crystalline mixed-layers, linking these factors to consistent paleoenvironmental properties. Despite the presence of smectite throughout the sequence, corrensite occurs only within a restricted interval, thus not considered as a burial (diagenetic) alteration product. However, the high-crystallinity characteristics of corrensite and chlorite observed by Gomes et al. (2020) were not evidenced in our samples. Likely, the chlorite and corrensite identified here have a detrital origin. For a deeper understanding of the origin of these minerals, more extensive sampling and further investigations are necessary.

## CONCLUSIONS

Based on a comprehensive integration of previous investigations and findings using petrography, XRD and mineralogical chemical methods on clay minerals, detrital components, and carbonates, we conclude the following:

- The diverse array of seven facies and their combinations into four distinct facies associations within the samples can be attributed to the intricate interplay of climatic and energetic dynamics within the lacustrine system;
- The striking variations in microbialite geometries directly align with the accommodation space and the corresponding water depth in the lake;
- The juxtaposition of carbonate and siliciclastic facies arises from fluctuations in sediment supply, shifts in energy levels within the lacustrine system, and the consequential reworking of sediments through wave action. These aspects, coupled with the location within the lake system, collectively contribute to this facies mixture;
- The recurrent prominence of ooids as primary allochem grains across different facies of the Yacoraite Formation, combined with the alternating calcite and dolomite layers within these grains, underscores cyclic variations in magnesium availability within the lacustrine environment;
- The constitution of facies associations and the intricate paleoenvironmental interplay, including microbial activity influencing the Ca/Mg ratio and the presence of potassium-enriched detrital minerals, significantly shape the clay mineral composition and the underlying formation mechanisms;
- The identified clay mineral spectrum in the Yacoraite Formation samples emanates from three distinctive processes: the authigenesis of stevensite and saponite, the illitization of smectite, and the generation of chlorite and corrensite through the transformation of magnesian minerals;



- The authigenesis of smectites is directly responsive to environmental chemistry, microbial activity, and the presence of EPS. This autigenic smectite occurrence suggests a lacustrine water environment with a  $\text{pH} \geq 9$ , elevated salinity, and varying ratios of magnesium to silica;
- Intriguing compositional variations disclosed by chemical analyses, encompassing smectite of varying charges, illite/smectite mixed-layer, and illite, are attributable to the intricate illitization process of smectites. The essential potassium and aluminum components in this process derive from detrital origins.
- While the origin of chlorites and corrensite remains enigmatic, the requisite magnesium, iron, and water for their formation may trace back to alteration processes involving smectites and detrital minerals.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

We thank PETROBRAS for the permission to publish this article and for the support to this study, and CPGQ-IGEO-UFRGS for all the support and use of its laboratories. We are also grateful to the entire project team that assisted in this study. E. Bongiolo (#311106/2020-0) and A. Mexias (314233/2021-0) thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for their Research Productivity grant. On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

## REFERENCES

- Almon, W. R., Fullerton, L. B., & Davies, D. K. (1976). Pore space reduction in Cretaceous sandstones through chemical precipitation of clay minerals. *Journal of Sedimentary Research*, 46(1), 89–96.
- April, R. H. (1981). Trioctahedral smectite and interstratified chlorite/smectite in Jurassic strata of the Connecticut Valley. *Clays and Clay Minerals*, 29, 31–39.
- Bontognali, T. R. R., Martinez-Ruiz, F., McKenzie, J. A., Bahniuk, A., Anjos, S., & Vasconcelos, C. (2014). Smectite synthesis at low temperature and neutral pH in the presence of succinic acid. *Applied Clay Science*, 101, 553–557.
- Bontognali, T. R. R., McKenzie, J. A., Warthmann, R. J., & Vasconcelos, C. (2014). Microbially influenced formation of Mg-calcite and Ca-dolomite in the presence of exopolymeric substances produced by sulphate-reducing bacteria. *Terra Nova*, 26(1), 72–77.
- Bontognali, T. R. R., Vasconcelos, C., Warthmann, R. J., Lundberg, R., & McKenzie, J. A. (2012). Dolomite-mediating bacterium isolated from the sabkha of Abu Dhabi (UAE). *Terra Nova*, 24(3), 248–254.
- Chang, H. K., Mackenzie, F. T., & Schoonmaker, J. (1986). Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. *Clays and Clay Minerals*, 34, 407–423.
- Christidis, G. E., & Koutsopoulou, E. (2013). A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Minerals*, 48(5), 687–696.
- Coppa Vigliocco, A., Astini, R. A., & Gomez, F. J. (2022). Atypical ooid diversity in the Upper Cretaceous Yacoraite Formation, Argentina. *Sedimentology*, 69(6), 2642–2675.
- del Papa, C. E., & Salfity, J. A. (1999). Non-marine paleogene sequences, Salta group, Northwest Argentina. *Acta Geológica Hispánica*, 34(2), 105–121.
- Deschamps, R., Rohais, S., Hamon, Y., & Gasparri, M. (2020). Dynamic of a lacustrine sedimentary system during late rifting at the Cretaceous–Palaeocene transition: Example of the Yacoraite Formation, Salta Basin, Argentina. *Depositional Record*, 6(3), 490–523. <https://doi.org/10.1002/dep2.116>
- Diaz, M. R., & Eberli, G. P. (2019). Decoding the mechanism of formation in marine ooids: A review. *Earth-Science Reviews*, 190, 536–556.
- Douglas, S. (2005). Mineralogical footprints of microbial life. *American Journal of Science*, 305(6–8), 503–525.
- Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., & Visscher, P. T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96(3), 141–162.
- Eberl, D., & Hower, J. (1976). Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, 87(9), 1326–1330.
- Flügel, E., & Munnecke, A. (2010). *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application* (Vol. 976). Springer.

- Geesey, G. G., Jang, L., Jolley, J. G., Hankins, M. R., Iwaoka, T., & Griffiths, P. R. (1988). Binding of metal ions by extracellular polymers of biofilm bacteria. *Water Science and Technology*, 20(11–12), 161–165.
- Gomes, J. P. B., Bunevich, R. B., Tonietto, S. N., Alves, D. B., Santos, J. F., & Whitaker, F. F. (2020). Climatic signals in lacustrine deposits of the Upper Yacoraite Formation, Western Argentina: evidence from clay minerals, analcime, dolomite and fibrous calcite. *Sedimentology*, 67(5), 2282–2309.
- Grim, R. E., Droste, J. B., & Bradley, W. F. (1960). A mixed-layer clay mineral associated with an evaporite. In *Clays and Clay Minerals* (pp. 228–236). Elsevier.
- Guimarães, S. (2014). Análise estratigráfica em depósitos lacustres maastrichtianos da Formação Yacoraite (Bacia de Salta - Argentina): definição e rastreabilidade de sequências de alta resolução. *Aleph*.
- Hillier, S. (1993). Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. *Clays and Clay Minerals*, 41, 240–259.
- Howard, J. J., & Roy, D. M. (1985). Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clays and Clay Minerals*, 33, 81–88.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., & Perry, E. A. (1976). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87(5), 725–737.
- Hower, J., & Mowatt, T. C. (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(5–6), 825–854.
- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., Sánchez-Román, M., McKenzie, J. A., & Treude, T. (2012). Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma. *Geology*, 40(7), 587–590.
- Lanson, B., & Besson, G. (1992). Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. *Clays and Clay Minerals*, 40, 40–52.
- Marquillas, R. A., Del Papa, C., & Sabino, I. F. (2005). Sedimentary aspects and paleoenvironmental evolution of a rift basin: Salta Group (Cretaceous–Paleogene), northwestern Argentina. *International Journal of Earth Sciences*, 94(1), 94–113.
- Marquillas, R. A., & Salfity, J. A. (2006). Tectonic framework and correlations of the cretaceous-ecocene salta group; Argentina. *The Southern Central Andes, 1976*, 119–136. <https://doi.org/10.1007/bfb0045178>
- Marquillas, R. A., Salfity, J. A., Matthews, S. J., Matteini, M., & Dantas, E. (2011). U-Pb zircon age of the Yacoraite Formation and its significance to the Cretaceous- Tertiary boundary in the Salta basin , Argentina. *SCS Publisher, March 2016*, 227–246.
- Marquillas, R., Sabino, I., Nobrega, A., Ferreira, V., & Matthews, S. (2007). *Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian – Danian shallow marine carbonates : Yacoraite Formation , northwestern Argentina*. 23, 304–320. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.02.009>

- Meunier, A., Inoue, A., & Beaufort, D. (1991). Chemiographic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu Caldera, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 39(4), 409–415.
- Meunier, A., & Velde, B. (1989). Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74(9–10), 1106–1112.
- Meunier, A., & Velde, B. (2004). *Illite: Origins, evolution and metamorphism*. Springer Science & Business Media.
- Neuendorf, K. K. E. (2005). *Glossary of geology*. Springer Science & Business Media.
- Perry, E. D., & Hower, J. (1970). Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, 18, 165–177.
- Perry, R. S., McLoughlin, N., Lynne, B. Y., Sephton, M. A., Oliver, J. D., Perry, C. C., Campbell, K., Engel, M. H., Farmer, J. D., & Brasier, M. D. (2007). Defining biominerals and organominerals: direct and indirect indicators of life. *Sedimentary Geology*, 201(1–2), 157–179.
- Pimentel, M. M., Carmo, I., & Terra, G. (2012). U–Pb age of tuffs from the Balbuena Group, Salta Basin, NW Argentina. *VIII South American Symposium of Isotope Geology (SSAGI), Medellin, Colombia (CD-ROM)*.
- Pozo, M., & Calvo, J. P. (2018). An overview of authigenic magnesian clays. *Minerals*, 8(11), 520.
- Pozo, M., Calvo, J. P., Galán, E., & Clays, M. (2015). Madrid Basin (Spain): A natural lab for the formation and evolution of magnesian clay minerals. *Magnesian Clays: Characterization, Origin and Applications; Pozo, M., Galán, E., Eds*, 229–281.
- Rangel, H. D., & Carminatti, M. (2000). *AAPG Studies in Geology# 46, Chapter 18: Rift Lake Stratigraphy of the Lagoa Feia Formation, Campos Basin, Brazil*.
- Reynolds Jr, R. C. (1985). NEWMOD, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. *RC Reynolds*, 8.
- Salfity, J. A., & Marquillas, R. A. (1994). Tectonic and Sedimentary Evolution of the Cretaceous-Eocene Salta Group Basin, Argentina. *Cretaceous Tectonics of the Andes, Figure 1*, 266–315. [https://doi.org/10.1007/978-3-322-85472-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-322-85472-8_6)
- Schaudinn, C., Stoodley, P., Kainovic, A., O Keeffe, T., Costerton, B., Robinson, D., Baum, M., Ehrlich, G., & Webster, P. (2007). Bacterial biofilms, other structures seen as mainstream concepts. *Microbe-American Society for Microbiology*, 2(5), 231.
- Tankard, A. J., Soruco, R. S., & Welsink, H. J. (1995). *Petroleum basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists.
- Terra, J. G. S., Spadini, A. R., França, A. B., Leite, C., Zambonato, E. E., Costa, L., Arienti, L. M., Erthal, M. M., Blauth, M., Franco, M. P., Matsuda, N. S., Goulart, N., Augusto, P., Junior, M., Francisco, R. S., Avila, D., Souza, R. S. De, Tonietto, S. N., Maria, S., ... Franco, M. P. (2010). Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociências Da PETROBRAS*, 18(1), 9–29.

- Thomaz Filho, A., MIZUSAKI, A. N. A. M. P., MILANI, E. J., & DE CESERO, P. (2000). Rifting and magmatism associated with the South America and Africa break up. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(1), 17–19.
- Turner, J. C. M. (1959). Estratigrafía del cordón de Escaya y de la sierra de Rinconada (Jujuy). *Revista de La Asociación Geológica Argentina*, 13(1–2), 15–39.
- Tutolo, B. M., & Tosca, N. J. (2018). Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225, 80–101.
- Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals. In *Origin and mineralogy of clays* (pp. 8–42). Springer.

## ANEXO I

Título da Dissertação:

**“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO  
YACORAITE, BACIA DE SALTA, ARGENTINA”**

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: **Gabriela Huster Simch**

Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias  
Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Examinadora: Dra. Rosália Barili Da Cunha

Data: 08/10/2023

Conceito: A

PARECER:

Comentários Gerais

Dissertação bem organizada, com leitura fácil e fluida, bem ilustrada.

Apresenta domínio da metodologia de caracterização de argilominerais, mas há algumas questões na parte de petrografia e estratigrafia. Isto não desqualifica de forma alguma o trabalho, principalmente porque o tema é relacionado a caracterização dos filossilicatos e não estratigrafia de sequências ou petrografia. Entretanto, é necessário um pouco mais de cuidado ao abordar estas questões, principalmente pois algumas as inferências realizadas são feitas com base em referências e não em observações nas amostras.

Acredito que a maior contribuição do trabalho seja em relação à possibilidade de comparação da gênese dos argilominerais e possibilidade de análogos de processos com as argilas do Pré-sal, e sugeriria que focassem o artigo nisto.

Gostaria de ver discussão mais aprofundada a respeito do significado dos diferentes argilominerais e suas características e da possível analogia ou não com a formação dos argilominerais do intervalo Pré-Sal, o que foi pouco abordado apesar de ser o objetivo do trabalho.

## **Comentários e observações específicos**

### **Texto integrador**

#### **Introdução**

Objetivos bem definidos.

#### **Estado da arte**

Contexto geológico bem delineado, com indicação das áreas do Pré-Sal e da Bacia de Salta, com ênfase na Formação Yacoraite, que é o alvo do estudo.

Uma ótima revisão sobre os argilominerais e argilominerais magnesianos.

#### **Materiais e métodos**

##### **Seleção das amostras**

Sugiro a inclusão de um mapa de localização da região de Dique Cabra Corral, pois, apesar de não saber os pontos exatos da coleta das amostras, é importante contextualizar a localidade em relação à bacia.

**DRX** - A descrição da metodologia de análise está bem escrita e detalhada. Complementarmente sugeriria a inclusão de fotos do processo.

**Microscopia óptica** – As lâminas petrográficas não têm espessura padrão de 30µm? As lâminas foram feitas mais espessas? Se mais espessas qual o motivo?

**MEV** – Indicação do laboratório e do equipamento utilizado.

**Microssonda** – Breve descrição dos parâmetro analíticos empregados na análise.

#### **Resultados e discussões**

Apesar da norma do PPGGEO não exigir a apresentação de um capítulo de resultados e um capítulo de discussão, apenas uma síntese dos resultados e discussões, estes são apresentados de forma completa na dissertação, e parecem ser integralmente traduzidos para o artigo.

Em relação à classificação utilizada, não ficou claro. Utilizou Gomes ou Terra?

Geralmente os constituintes carbonáticos são referidos como partículas e não como grãos.

Grainstones oolíticos: Não seria necessário incluir: Oolíticos, oncolíticos peloidal? Todos estes constituintes ocorrem nas amostras. A porosidade secundária foi pela dissolução da calcita ou da dolomita formada no processo de dolomitização? Não ficou claro. Apesar das imagens não estarem tingidas com alizarina, é sugestivo de que o material que não foi dissolvido seja dolomita; o material poderia ser calcita magnesiana ou aragonita.

Microbialito lenticular: Qual a evidência de que é um microbialito? Pelas imagens consigo identificar micrita. São necessárias imagens de campo para identificar as relações deste tipo de camada, incluindo sua morfologia.

Compreendo a questão de sigilo para indicação dos pontos de coletas das amostras, mas para caracterização dos microbialitos é necessária a identificação da morfologia em campo. Apesar da descrição petrográfica é necessária a inclusão de fotos de campo.

Microbialito tabular: Figura 28C: Você precisa indicar qual organismo é o fóssil identificado na imagem... com auxílio dos tipos de organismos podemos ter indicação do tipo de ambiente em que a rocha foi formada. Geralmente usamos o termo bioclásto para indicar a presença de fragmentos de organismos observados em lâmina.

Microbialito Dômico; Figura 29A: reforço a necessidade de fotos de campo pois a morfologia dos microbialitos é definida em campo. Na imagem não fica claro se é um depósito microbial *in situ* ou se é uma camada de micrite deformada pelo fluxo ou pressão, evidenciada pela foto apresentada na figura 33, que indica uma descontinuidade do lado esquerdo.

Nos resultados da microsonda; não compreendo a apresentação destes resultados como uma média (tabela 8), sendo que há fácies diferentes nas 8 amostras. Os resultados deveriam ser apresentados, mesmo que como anexo, para todas as amostras analisadas, separadamente e com indicação de profundidade/cota no perfil, facilitando a observação de variações ao longo da evolução da bacia no caso da integração com o perfil estratigráfico.

#### **Nas discussões:**

O foco do trabalho não é estratigrafia. Segundo a autora “compreender a natureza e a formação dos argilominerais autigênicos e diagenéticos na Formação Yacoraite, buscando possíveis



analogias com os argilominerais do pré-sal". As discussões relacionadas ao ambiente de sedimentação e associação de fácies estão relacionadas ao apresentado por outros autores.

Não fica claro a diversidade de grãos marinhos e lacustres. Quais as evidências que você observa nas suas amostras? Não fica claro nas descrições petrográficas as variações climáticas e de energia. Não há discussão integrando com o perfil já apresentado para corroborar ou refutar a interpretação da Petrobras a respeito. Não compreendi a relação com "bioassinaturas" por estarem relacionados aos microbialitos; seriam Oncóides? Envelopes micritizados? Não observei evidências de EPS nas imagens.

Grãos de carbonatos bimineralizados, como calcita e dolomita, podem se formar em função da diagênese atuando sobre a mineralogia originalmente aragonítica/calcítica, e não necessariamente ocorrer como a formação original dos cristais como sugere o texto. Acredito que as oscilações de Mg/Ca fazem parte da química da água, não? A formação de carbonatos influenciados pela razão Mg/Ca (Aragonita, calcita magnesiana e calcita sem magnésio) é relacionada não apenas à razão Mg/Ca em si, mas também temperatura e pressão de CO<sub>2</sub> que influenciam na solubilidade destes.

Ao mencionar a formação de oólitos, citas apenas Diaz e Eberli (2019), sendo que existe uma extensa bibliografia a respeito da formação de partículas carbonáticas, e que deve ser citada também, como Tucker & Wright (1990), Tucker (2001), e Scholle & Scholle (2003).

Não é possível fazer uma relação com transgressão ou regressão do sistema sem avaliar as amostras em relação a uma coluna estratigráfica. A coluna apresentada na figura 09 é um dado gerado pela Petrobrás, sem que haja uma avaliação mais aprofundada das porções onde estariam as amostras cedidas após a sua avaliação. Não há discussões mais aprofundadas a respeito e acredito que seja, pois, o foco do trabalho em si é na gênese das argilas e um análogo para as argilas do Pré-Sal e não análise estratigráfica em si.

## **Conclusões**

Concordo que a morfologia dos microbialitos têm relação com a porção em que estão sendo formados na plataforma, que inclusive foi citado por outros autores que não observei citados no texto, como Dupraz (2011) e Riding por exemplo, mas isto só pode ser observado em

campo, e não em escala de lâmina. Outro ponto é que não vi evidências de EPS relacionado à formação dos argilominerais nas imagens apresentadas. Não ficou claro na discussão como o EPS afetaria a formação dos argilominerais.

Algumas das conclusões citadas apresentam pouca discussão no texto ou não tem relação clara com os objetivos do trabalho, que é relacionado apenas na última conclusão apresentada. Sugeriria reestruturar e aprofundar a discussão focando no objetivo principal do trabalho.

### **Artigo**

De modo geral o artigo está bem escrito, com fácil leitura. Boa parte do texto é apresentada em português nos capítulos anteriores da dissertação. Segundo as normas do PPGGEO não há necessidade. Alguns problemas de formatação com “referências não encontradas”.

Assinatura:

Data:08/10/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

**PAANEXO I**

Título da Dissertação:

**“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS  
ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO  
YACORAITE, BACIA DE SALTA, ARGENTINA”**

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: **Gabriela Huster Simch**

Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias  
Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Examinadora: Profa. Dra. Silvana Bressan Riffel

Data: 21/09/23

Conceito: A

**PARECER:**

A discente Gabriela Huster Simch apresentou a sua dissertação de mestrado organizada na forma de um texto integrador onde foram apresentados o problema a ser abordado, o estado da arte, objeto de estudo, métodos, resultados e discussões seguidos de um artigo encaminhado para publicação. O texto está organizado em sessões e com citação bibliográfica. Quanto à organização do texto, os métodos, resultados e discussões deveriam ser reorganizados de maneira a sempre apresentar as descrições faciológicas, caracterização dos argilominerais e interpretação paleoambiental. No estado da arte, falta de uma revisão das condições geoquímicas. A definição de conceitos como: atividade, pH, salinidade e a sua relação com a mobilidade de alguns elementos químicos, assim como, a cinética de reação química iria contribuir na discussão dos resultados e interpretação paleoambiental. Em relação a contribuição do trabalho, esse merece destaque por ser um tema de grande interesse econômico e científico. A oportunidade de estudar um análogo do pré-sal brasileiro posicionado em terras emersas e em um contexto geotectônico semelhante possibilita o entendimento da gênese dos argilominerais. A dissertação apresenta dados originais sobre a descrição faciológica das amostras obtidas, caracterização dos argilominerais associados a cada facies e sua interpretação paleoambiental. O estudo permitiu diferenciar as diferentes ocorrências de argilominerais magnesianos e interpretar as condições geoquímicas a partir da sua relação com a paragênese associada. Dessa forma é trazida a discussão das variações no comportamento geoquímico do alumínio, potássio, magnésio e sílica, principalmente, na água intersticial, promovendo a dissolução e precipitação dos argilominerais autigênicos assim como detríticos. Como a substituição do Si pelo Al no tetraedro promove uma deficiência de carga nos argilominerais do tipo 2:1, discorrer sobre o pH do alumínio poderia complementar o trabalho, uma vez que nas condições básicas carbonáticas aquele elemento é móvel. Outra contribuição foi a discussão dos processos diagenéticos como promotores de transformação dos argilominerais e sua relação com a temperatura. No texto é possível perceber que a discente possui o conhecimento necessário e busca contribuir com o entendimento da Bacia de Salt dentro do conjunto de amostras disponibilizadas para o estudo. Finalmente, comentários adicionais podem ser encontrados ao longo do texto da

dissertação para apreciação da autora e comissão de orientação com o objetivo de contribuir positivamente com o trabalho. Considerando o texto apresentado e o trabalho desenvolvido com metodologia apropriada e embasamento na bibliografia meu parecer é favorável à aprovação do trabalho com o conceito A.

Assinatura:

Data: 21/09/23

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS MAGNESIANOS DA FORMAÇÃO YACORAITE, BACIA DE SALTA</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>Gabriela Huster Simch</b>
Orientador: Prof. Dr. André Sampaio Mexias Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Examinador: Prof. Dr. Norberto Dani
Data: 25/setembro/2023
Conceito: A
<b>PARECER:</b>
<p>Parabenizo a Geóloga Gabriela pelos resultados obtidos. Primeiro pela dificuldade do tema, pois discorrer sobre a formação dos argilominerais depende da caracterização e identificação, que por sua vez demandam um intenso trabalho de campo, bibliográfico, de laboratório e o uso de várias técnicas. Mas também necessita de informações sobre o contexto geológico geral e local, que me parecem foram limitados, pois a autora utilizou somente os dados obtidos a partir das amostras. Vendo os assuntos apresentados, reconheço a dedicação e o volume de trabalho que foi empreendido. Outra dificuldade vencida pela autora foi o número limitado de amostras e o desconhecimento do local da amostragem dentro da Bacia de Salta dito no texto de apresentação, mas que no artigo parece ser o Dique Cabra Corral.</p> <p>Com o material disponível, a sistemática adotada e a metodologia foram adequadas e os resultados mineralógicos e químicos são de qualidade. Como é de se esperar numa pesquisa deste tipo, muitas questões permaneceram sem resposta, mas vejo que as que ficaram em aberto poderão servir de incentivo para que continues com foco no estudo das argilas. As figuras são pertinentes e de qualidade, embora as legendas poderiam ser mais explicativas.</p> <p>Algumas considerações:</p> <p>Pag. 37. Na figura existem amostras assinaladas em quadros (realçadas com a cor vermelha). Qual seria a posição destas amostras no perfil? Talvez esteja claro para o autor, mas para o leitor ficou confuso. Onde estão as amostras G112 ou G90? Na legenda aparecem cores e símbolos que necessitam de explicação na própria figura. Qual a razão dos intervalos salientados?</p> <p>Pag. 40 Fig. 10. Tem erro nesta figura, pois o passo 4 que envolve o tratamento com cloreto de Cs não aparece.</p> <p>Pag. 48, fig 14. Na petrografia observa-se uma participação importante da dolomita, enquanto nos resultados de difração apresentados, a participação desta fase é subordinada. Qual a razão? Amostras diferentes?</p> <p>Pag. 51, fig 18. Embora reconheça a dificuldade na identificação devido a pequena</p>

quantidade da fase associada com a linha de difração na região de 14 Å, cabem observações. No grupo 5 a difração mostra a presença da corrensite, desta forma, por analogia, provavelmente a estrutura a 14 Å (mal definida na difração) do grupo 4 também é a corrensite. Acrescente-se a este argumento geológico/mineralógico, o desaparecimento da linha no modo glicolado devido a influência do componente esmectita.

Pag. 58. Em termos matemáticos, é possível a introdução de várias curvas na decomposição. A premissa é sempre a compatibilidade das curvas em relação a mineralogia ou ao contexto geológico, e quando possível com um número reduzido de curvas teóricas. O comportamento neste intervalo está mais relacionado a presença de muscovita (de origem detrítica pela cristalinidade) e da illita. Com estes testes ou com esta metodologia, é difícil demonstrar a presença de I/S. Posteriormente são colocadas evidências de natureza química que podem favorecer a presença de I/S.

Pag 86. Formação de illitas. A autora coloca a condição de alta atividade de K ou a transformação da esmectita por dissolução mineral. É mostrado a presença de minerais detríticos como o feldspato, que poderia ser a fonte de K. Somente isso não demonstra que a atividade de K é elevada. Ao mesmo tempo que houve o aporte de feldspato, muscovita e quartzo detrítico, poderia ter havido o aporte detrítico de illitas. Uma técnica que poderia dar uma resposta seria a microscopia eletrônica, porém não foram apresentadas microfotografias com evidência de illitas (somente micas).

Pag. 89. A afirmação que “a clorita, quando formada a partir de esmectitas, ocorre pela fixação de uma folha de hidróxido e, portanto, requer Mg, H<sub>2</sub>O e Fe para se desenvolver (CHANG et al., 1986)” deveria ser acrescentada a TEMPERATURA. Veja no perfil a presença de material vulcânico que poderia indicar fontes de calor e anomalias no grau geotérmico. Foram elencadas possibilidades, mas no texto não aparece nenhuma identificação de possíveis reações diagenéticas ou informação sobre temperatura e soterramento.

Assinatura:



Data: 25/09/2023

Norberto Dani

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: