



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

**OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES
ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA
BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA
EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE
GONDWANA**

MATHEUS MOREIRA SCHIRMBECK

ORIENTADORES – Prof. Dra. Amanda Goulart Rodrigues

Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Porto Alegre, abril de 2023

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

**OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES
ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA
BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA
EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE
GONDWANA**

MATHEUS MOREIRA SCHIRMBECK

ORIENTADORES – Prof. Dra. Amanda Goulart Rodrigues
Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin - Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Profa. Dra. Ana Maria Góes - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo
Profa. Dra. Maria Rita Caetano Chang - Instituto de Geociências e Ciências Exatas,
Universidade Estadual Paulista

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

Porto Alegre, abril de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice Reitora: Patricia Pranke

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Vice-Diretora: Tatiana Silva da Silva

CIP - Catalogação na Publicação

Schirmbeck, Matheus Moreira

Oóides de Bertierina/Chamosita e fases associadas nos depósitos Siluro-Devonianos da Bacia do Parnaíba, NE Brasil - Implicações para Evolução Paleoambiental no norte de Gondwana / Matheus Moreira Schirmbeck. -- 2023.

109 f.

Orientador: Amanda Goulart Rodrigues.

Coorientador: Luiz Fernando De Ros.

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

1. Diagênese. 2. Bacia do Parnaíba. 3. Siluro-Devoniano. 4. Depósitos marinhos. 5. Oóides de bertierina. I. Rodrigues, Amanda Goulart, orient. II. De Ros, Luiz Fernando, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Campus do Vale - Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia

Porto Alegre - RS - Brasil.

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001

Telefone: +55 51 33086329; Fax: +55 51 33086337

Email: bibgeo@ufrgs.br

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues pelo suporte incondicional nas condições adversas e durante toda a execução do trabalho. Meu profundo agradecimento pelos ensinamentos e oportunidades de desenvolver minhas capacidades como profissional e como ser humano. Muito obrigado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros, por aceitar me orientar novamente e ser fundamental para a aquisição e realização deste trabalho em função das adversidades impostas pela pandemia. Sua disponibilidade e atenção foram essenciais para o meu desenvolvimento nesta importante etapa.

Aos meus colegas e amigos do laboratório de petrografia da UFRGS pelo apoio incondicional para finalização deste trabalho.

Também agradeço ao Prof. Dr. Leonardo Borghi por sua atenção, seu interesse e suas contribuições com o desenvolvimento deste estudo. Ao Lagesed, gostaria de expressar minha gratidão pelo acesso aos recursos de testemunho e infraestrutura de microscópios que me foram gentilmente disponibilizados.

Agradeço a todo o grupo do PRH-14 da UFRGS por financiar este trabalho e pelo excelente trabalho de formação que realizam. Um agradecimento especial à Dra. Renata Alvarenga, pela sua admirável atenção e dedicação com que lidou conosco e com os outros discentes.

RESUMO

Os depósitos Siluro-Devonianos da Bacia do Parnaíba contêm ironstones e sedimentos ricos em matéria orgânica que coincidem globalmente com condições de efeito estufa, aumento no intemperismo, redução na circulação oceânica e deposição de folhelhos negros. Essa sucessão fornece informações sobre a evolução da margem do mar epeirico ao norte do Gondwana. Este estudo tem como objetivo contribuir para a compreensão das inter-relações entre os processos deposicionais e diagenéticos rasos das unidades Siluro-Devonianas da Bacia do Parnaíba, especificamente em relação à gênese de minerais de ferro que compõem os ironstones ooidais das formações Itaim e Pimenteiras. A Formação Jaicós (Siluriano) foi formada por um sistema de rios entrelaçados com contextos deposicionais que mostram condições de fluxo e de descarga distintas, e uma eodiagênese marcada por infiltração de argila e autigênese de agregados vermiculares e *booklets* de caulinita. A mesodiagênese incipiente é indicada pela ilitização parcial da caulinita, crescimentos descontínuos de quartzo, e clorita. As formações Itaim e Pimenteiras (Devoniano) são compostas por heterolitos bioturbados, arenitos ooidais, conglomerados intraclásticos e folhelhos, depositados em uma plataforma deltaica a nerítica, dominada por tempestades. Os oóides de bertierina formaram-se por precipitação direta ou através da transformação precoce de argilas precursoras, sob baixas taxas de sedimentação siliciclástica e condições transgressivas, alternando com períodos de retrabalhamento por correntes de tempestade. Siderita microcristalina eodiagenética formou-se na fronteira redox entre zonas óxicas/bioturbadas e anóxicas. Processos de bioturbação geraram a concentração dos oóides de bertierina sob baixas taxas de sedimentação.

Palavras-chave: Oóides de bertierina; Diagênese; Bacia do Parnaíba; Siluro-Devoniano; Depósitos marinhos.

ABSTRACT

The Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin contain ironstones and organic-rich sediments that globally coincide with greenhouse conditions, increase in weathering, reduction of oceanic circulation, and black shale deposition. This succession provides insight into the evolution of the northern Gondwana epeiric sea margin. This study aims to contribute to the understanding of the interrelation between depositional and shallow diagenetic processes of the Silurian-Devonian units of the Parnaíba Basin, specifically regarding the genesis of iron minerals that compose the ooidal ironstones of the Devonian Itaim and Pimenteiras formations. The Jaicós Formation (Silurian) was formed by a braided fluvial system with two distinct flow and discharge conditions, and eodiagenesis marked by clay infiltration and authigenesis of kaolinite booklets and vermicular aggregates. Incipient mesodiagenesis is indicated by partial illitization of kaolinite, quartz discontinuous overgrowths and outgrowths, and chlorite. The Itaim and Pimenteiras formations are composed of bioturbated heterolites, ooidal ironstones, intraclastic conglomerates, and shales, deposited in a deltaic to neritic, storm-dominated platform. Berthierine ooids were formed by direct precipitation or through early transformation of precursor clays, under low siliciclastic sedimentation rates and transgressive conditions, alternating with periods of reworking by storm currents. Eodiagenetic microcrystalline siderite formed along the redox boundary between oxic/bioturbated and anoxic zones. Bioturbation processes promoted concentration of the berthierine ooids under low sedimentation rates.

Keywords: Berthierine ooids; Diagenesis; Parnaíba Basin; Silurian-Devonian; Marine deposits

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Carta cronoestratigráfica da Bacia de Parnaíba. Em destaque está o intervalo estratigráfico de estudo desta dissertação. Modificado de Vaz et al. (2007)..... 14
- Figura 2. Síntese dos principais sistemas deposicionais interpretados para os depósitos silurianos-devonianos da Bacia de Parnaíba. Em vermelho, destaque para o intervalo estratigráfico estudado..... 16
- Figura 3. Representação gráfica das reações em um ambiente aluvial-fluvial seco e quente. Os fluidos se tornam extremamente salinos devido ao processo de evaporação e mudança de grãos detríticos. Calcretes, dolocretes e gipcretes são formados perto da superfície. Modificado de Worden & Burley (2003). 18
- Figura 4. Diagrama representativo dos processos eodiagenéticos no ambiente marinho. Águas marinhas ricas em sulfato dissolvido estão saturadas e passam por uma série de reações bacterianas. A introdução de Fe^{+2} no sistema resulta na formação de pirita e argilas verdes. As regiões costeiras são dominadas por fluidos meteóricos e possuem pouco sulfato dissolvido, o que resulta em autigênese distinta (adaptado de Worden & Burley, 2003).....20
- Figura 5. Representação gráfica dos processos eodiagenéticos no ambiente marinho. Águas marinhas saturadas e ricas em sulfato dissolvido sofrem uma série de reações bacterianas. A entrada de Fe^{+2} no sistema resulta na formação de pirita e argilas verdes. Regiões costeiras, influenciadas por fluidos meteóricos, apresentam baixos níveis de sulfato dissolvido e possuem uma autigênese distinta. Modificado de Worden & Burley (2003).21
- Figura 6. Localização de depósitos de argilas verdes em ambientes marinhos. 1 – Acumulação de ferro detrítico; 2 – Precipitação química de hidróxidos e oxidação de minerais de ferro detríticos; 3 – Crescimento autigênico da bertierina marinha (clorita 3'); 4 – Crescimento autigênico de minerais de glauconita; crescimento de nódulos de ferro-manganês (Odin, 1975. Modificado pelo autor).26
- Figura 7. Hipótese para os estágios de formação e diagênese dos oóides ferríferos, modificado de Taylor et al. (2002).....28

SUMÁRIO

1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	10
2 INTRODUÇÃO	11
3 OBJETIVOS.....	12
4 ÁREA DE ESTUDO	13
4.1 Bacia do Parnaíba.....	13
5 ESTADO DA ARTE	17
5.1 Ambientes eodiagénéticos árido, úmido e marinho	17
5.2 Argilominerais singenéticos e eodiagénéticos em contextos continentais..	22
5.3 Argilominerais singenéticos e eodiagénéticos em contextos transicionais e marinhos: a problemática da gênese dos oóides argilosos.....	23
5.4 Ocorrências de ironstones ooidais no Fanerozoico no Brasil	29
6 MATERIAIS E MÉTODOS	30
6.1 Levantamento bibliográfico.....	30
6.2 Análise faciológica.....	30
6.3 Análise petrográfica quantitativa.....	31
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
6.6 Difractometria de Raios X.....	33
7 SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES	34
8 REFERÊNCIAS.....	36
9 ARTIGO SUBMETIDO	47

1. Introduction	50
2. Geological Setting	51
3. Materials and Methods	55
4. Results	56
4.1. Jaicós Formation	61
4.1.1. Facies and facies associations	61
4.1.2. Primary composition	62
4.1.3. Diagenetic Processes and Products	66
4.1.4. Pore types	69
4.2. Itaim and Pimenteiras Formations	71
4.2.1. Facies and Facies associations	71
4.2.2. Syngenetic and Diagenetic Processes and Products	83
5. Discussion	88
5.1. Depositional and diagenetic environments of the Jaicós Formation	88
5.2. Depositional and diagenetic environments of the Itaim and Pimenteiras formations	90
5.3. Implications of the berthierine/chamosite ooids for the Itaim/Pimenteiras depositional environment	92
6. Conclusions	96
7. References	97
10 ANEXOS	109

1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo "Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil - Implications for the environmental evolution of northern Gondwana", submetido no periódico internacional *Journal of Sedimentary Research*. Dessa forma, a organização do texto compreende os seguintes tópicos:

a) **Introdução**, que apresenta o tema principal deste estudo, bem como os **objetivos** norteadores da pesquisa. Uma síntese integrada do **contexto geológico** é apresentada, juntamente com a localização da **área de pesquisa** na Bacia do Parnaíba. No item **estado da arte** é abordado tópicos sobre os ambientes diagenéticos continentais e marinhos, focando na problemática da gênese dos oóides argilosos de bertierina, principais componentes dos ironstones do Fanerozoico. Segue-se uma breve descrição dos **materiais e métodos** utilizados nesta pesquisa. Por fim, é apresentada uma **síntese dos resultados** que inclui as interpretações e as principais **conclusões** alcançadas.

b) O artigo científico submetido ao periódico internacional *Journal of Sedimentary Research*, intitulado "Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil - Implications for the environmental evolution of northern Gondwana" é apresentado na íntegra.

c) Anexos

1. Perfil colunar e amostras macroscópicas do intervalo estudado do poço ARN-1-TO.
2. Documentos com fotomicrografias das principais feições das lâminas analisadas com as respectivas legendas.
3. Planilhas em formato Excel exportadas do programa Petroledge®, contendo os resultados das descrições petrográficas quantitativas.
4. Resultados obtidos pelas análises de EDS e imagens adquiridas em MEV.
5. Difratogramas de DRX das frações finas (<4 µm).

2 INTRODUÇÃO

O intervalo Siluriano-Devoniano na Bacia do Parnaíba (NE do Brasil) é caracterizado por diferentes ambientes deposicionais. A Formação Jaicós representa um sistema fluvial entrelaçado (Vaz et al., 2007; Grahn et al., 2008; Trindade et al., 2015; Martins, 2019; Abram & Holz, 2020; Memoria et al., 2021). Por outro lado, as Formações Itaim e Pimenteiras compõem um sistema deltaico dominado por tempestades, marés e uma plataforma nerítica (Góes e Feijó, 1994; Vaz et al., 2007; Manna et al., 2021), ricos em minerais contendo ferro, denominados como ironstones, permitindo estudos sobre o registro oceânico no norte do Gondwana (Abram et al., 2011; Ribeiro e Dardenne, 1978; Ribeiro, 1984; Amaro et al., 2012; Amaral et al., 2013; Abram & Holz, 2020). Além disso, este intervalo foi marcado por mudanças significativas no clima e na biodiversidade, incluindo eventos conhecidos de folhelhos negros associados à hipóxia/anóxia, variações no nível do mar, aumento da vida marinha, anomalias geoquímicas e múltiplas extinções e recuperações (Becker et al., 2012; 2016).

De forma geral, os ironstones consistem em depósitos ricos em minerais de ferro, como silicatos de ferro (bertierina ou chamosita), carbonatos (siderita) e óxidos (goethita e hematita), comumente formadas em bacias marinhas rasas. Van Houten & Purucker (1984) interpretaram dois principais picos de produção de ironstones no Jurássico e no Ordoviciano associados a níveis elevados do mar global e a extensas áreas com baixo relevo. Esses fatores controlam a capacidade das áreas continentais intemperizadas de fornecer grandes quantidades de ferro ao ambiente marinho. O comportamento do ferro e a precipitação de minerais nestes depósitos são fortemente controlados pela química da superfície e pelos ambientes diagenéticos, o que é a razão pela qual eles são amplamente utilizados como proxies para entender a composição química dos antigos oceanos.

Há importantes diferenças entre os ironstones que se formaram no Pré-Cambriano e no Fanerozoico. Os primeiros são referidos como formações ferríferas ou formações de ferro bandado (*banded iron formations* – BIFs) e são unidades espessas de minerais de ferro (hematita, magnetita) intercalado com chert (sílica microcristalina), depositados em condições marinhas em amplas bacias intracratônicas entre 3,8 a 1,5 bilhões de anos. Embora menos expressivos, períodos de deposição de sedimentos ricos em ferro também ocorreram durante o Fanerozoico.

Estas unidades sedimentares ocorrem geralmente na forma de ironstones oolíticos em bacias marinhas rasas e são particularmente comuns no início do Ordoviciano até o final do Devoniano e início do Jurássico até o meio do Cenozoico (Van Houten & Bhattacharyya, 1982).

A origem e o ambiente dos ironstones oolíticos têm sido amplamente discutidos na literatura (Ferreti, 2005). Embora haja concordância sobre a origem desses depósitos estar relacionada a águas moderadas a muito rasas e condições gerais de não-deposição em sequências condensadas (Burkhalter, 1995), ainda há discussão sobre se o regime hidrodinâmico era baixa energia e/ou turbulento, ou se estava relacionado ou não com as flutuações do nível do mar (Young, 1989b, Young, 1992). No Brasil, esses depósitos foram identificados na Formação Pimenteiras da Bacia do Parnaíba (Oliveira & Bastos, 1976; Ribeiro, 1984, Young, 2006, Barrozo, 2009; Amaro et al. 2012) e na Formação Ponta Grossa do Paraná (Oliveira & Pereira, 2011).

Questões sobre se a gênese dos oóides era orgânica e/ou inorgânica também são temas em debate na comunidade científica. A problemática da relação dos processos sedimentares e diagenéticos rasos é bem representada pelos oóides de bertierina e chamosita, que precisam de um ambiente redutor para sua precipitação, o que contrasta fortemente com a textura dos oóides que se formam em ambientes rasos, agitados e oxigenados (Odin et al., 1988). Vários modelos para a gênese dos minerais de ferro contidos nos ironstones (precipitação direta de fluidos ou gel, transformação de caulinita/goethita) foram discutidos por Young (1989a) e ainda são tópicos que permanecem abertos.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é entender os processos deposicionais e diagenéticos atuantes no intervalo Siluriano-Devoniano da Bacia do Parnaíba, com foco nas condições de formação dos minerais de ferro, especialmente os oóides argilosos, dos ironstones oolíticos que ocorrem na Formação Itaim e Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. Para alcançar esse objetivo geral, serão implementados os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar a caracterização do intervalo Siluriano-Devoniano na região sudoeste da Bacia do Parnaíba a partir de uma perspectiva faciológica e petrológica para a identificação dos ambientes deposicionais e diagenéticos.
2. Identificar os processos e produtos singenéticos/diagenéticos envolvidos na gênese do intervalo estudado, com foco nos minerais de ferro presentes nos ironstones oolíticos.
3. Construir sequências paragenéticas para os diversos depósitos e ambientes diagenéticos definidos e compará-los com análogos.
4. Construir um modelo para explicar a gênese das partículas ooidais ferríferas e a evolução diagenética dos ironstones oolíticos e rochas associadas das Formações Itaim e Pimenteiras.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Bacia do Parnaíba

A Bacia Parnaíba está localizada na região norte/nordeste do território brasileiro, ocupando uma área aproximada de 665.000 km² nos estados do Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia e Ceará (Góes e Feijó 1994; Milani e Zalán, 1999). A bacia é do tipo intracratônica e tem formato elíptico, com eixo de alongamento orientado a NE-SW e comprimento de aproximadamente 1.000 km, e a espessura da coluna sedimentar atinge cerca de 3.500 m no depocentro (Grahn e Caputo, 1992). A história tectônica desta bacia começou com as primeiras fases paleozoicas de rifteamento induzido termicamente e uma subsidência de longo prazo relacionada à estabilização da plataforma sul-americana (Castro et al., 2014; Daly et al., 2014; Tribaldos e White, 2018; Abram & Holz, 2020).

A região do Gondwana Norte era representada pelas bacias de Parnaíba e Amazonas, que estavam conectadas a norte pelo Oceano Rheic (Aceñolaza et al., 2002) e não havia conexão com a Bacia do Paraná, localizada no sul do Gondwana, durante o Praguiano-Eifeliano (Almeida e Carneiro, 2004; Grahn et al., 2016). Reconstruções paleocontinentais (Blakey, 2019) e dados faunísticos sugerem que a região do Gondwana foi submetida a um clima temperado de fresco a quente na Bacia

do Parnaíba (Pereira et al., 2009, 2010; De Vleeschouwer et al., 2014; Abram & Holz, 2020).

O registro sedimentar desta bacia é subdividido em cinco superseqüências (Fig. 1): Siluriano, Mesodevoniano-Eocarbonífero, Neocarbonífero-Eotriássico, Jurássico e Cretáceo, delimitados por discordâncias que se estendem por toda a bacia (Vaz et al., 2007). O intervalo de estudo é composto pelas superseqüências Siluriana e Devoniana - Mississippiana, localizadas na parte sudoeste.

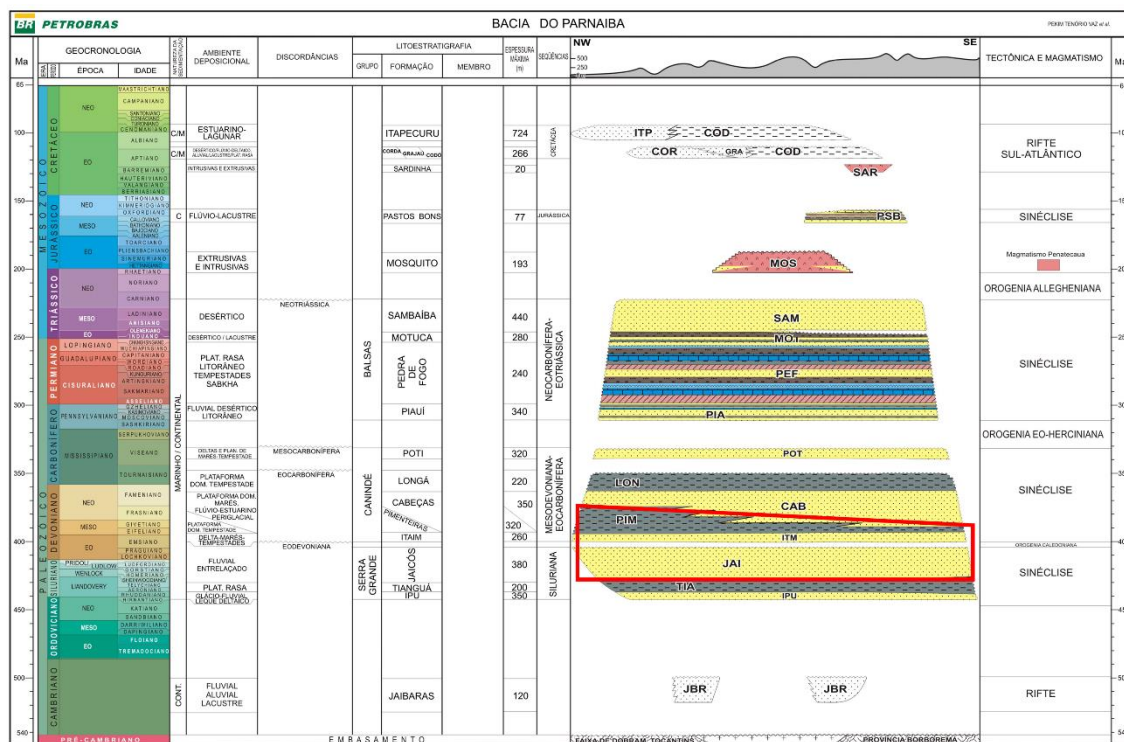


Figura 1. Carta cronoestratigráfica da Bacia de Parnaíba. Em destaque está o intervalo estratigráfico de estudo desta dissertação. Modificado de Vaz et al. (2007).

O intervalo Siluriano-Devoniano da Bacia do Parnaíba (Fig. 2) registra uma variedade de ambientes deposicionais que evoluíram de contextos continentais para o estabelecimento de um mar epeírico no Gondwana (Vaz et al., 2017). A Superseqüência Siluriana compreende o preenchimento da Bacia do Parnaíba com os depósitos siliciclásticos do Grupo Serra Grande (Vaz et al., 2017; Memoria et al., 2021) sobre um embasamento Pré-Cambriano. O Grupo Serra Grande é composto por arenitos médios a grossos, conglomeráticos, interpretados como rios glaciais entrelaçados e lobos deltaicos da Formação Ipu, folhelhos cinza escuro e preto, siltitos e arenitos micáceos da Formação Tanguá, interpretados como depósitos marinhos

rasos (Caputo, 1984); e arenitos médios a grossos da Formação Jaicós, interpretados como depósitos fluviais entrelaçados (Góes e Feijó, 1994; Vaz et al., 2007).

O Grupo Canindé (Devoniano) é dividido em quatro unidades: formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças e Longá. Os arenitos finos a médios e os folhelhos bioturbados da Formação Itaim, depositados em plataformas deltaicas e dominadas por marés, constituem a unidade basal (Vaz et al., 2007; Grahn et al., 2008; Trindade et al., 2015; Abram & Holz, 2020). A Formação Pimenteiras é representada por arenitos muito finos e folhelhos cinza-escuro a pretos, depositados em uma plataforma dominada por ondas de tempestade em ambiente nerítico (Góes e Feijó, 1994; Martins, 2019; Abram & Holz, 2020). A Formação Cabeças compreende arenitos finos a grossos intercalados com lutitos, depositados em plataformas dominadas por tempestades e marés. Os folhelhos negros intercalados com arenitos finos, depositados em planícies deltaicas e de maré, representam os depósitos da Formação Longá (Vaz et al., 2017). Essas formações foram depositadas de forma discordante sobre o Grupo Serra Grande do Siluriano ao Devoniano Inferior (Abram & Holz, 2020).

O principal sistema petrolífero da Bacia do Parnaíba é o sistema Pimenteiras-Cabeças cuja rocha geradora é composta pelos folhelhos marinhos radioativos da Formação Pimenteiras (TOC de 2% a 4% com picos de 6%), depositados em um evento anóxico global relacionado a uma superfície máxima de inundação (Rodrigues, 1995), sendo os arenitos deltaicos da Formação Cabeças os reservatórios deste sistema, caracterizados por alta permeabilidade e porosidade de até 26%, atingindo espessuras da ordem de 250 m. Martins (2019) reconheceu um potencial bom a moderado de geração de gás (TOC; 1,5% - 3,2%) na região leste da bacia. Na região sudoeste, as amostras com os mesmos teores de COT apresentaram moderado potencial de geração de gás. A presença de compostos insaturados sugere que a bacia foi pouco soterrada após o Carbonífero Inferior. Campos de gás com maior produção estão associados a maior espessura de rochas intrusivas, que afetaram termicamente a Formação Pimenteiras, colocando-a dentro da janela de petróleo e gás (Martins, 2019). A Bacia do Parnaíba desponta como a segunda maior produtora de gás do Brasil, com reservas da ordem de 15,3 bilhões de m³ de gás natural (Araújo, 2017).

Período/ Unidades Litoestratigráficas		Perfil Colunar	Ambientes Deposicionais	Seção Estudada	Referências
Devoniano	Grupo Canindé	Formação Cabeças	Sistema deltaico dominado por tempestades e marés; Ambientes Periglaciais	Seção Estudada	Vaz et al., 2007; Araújo, 2017; Manna et al., 2021
		Formação Pimenteiras	Plataforma nerítica dominada por tempestade		Vaz et al., 2007; Grahn et al., 2008; Trindade et al., 2015; Martins, 2019; Abram & Holz, 2020
		Formação Itaim	Sistema deltaico dominado por tempestades e marés		
Siluriano	Grupo Serra Grande	Formação Jaicós	Sistema Fluvial Entrelaçado		Góes and Feijó, 1994; Vaz et al., 2007
		Formação Tianguá	Plataforma Marinha Rasa		Vaz et al., 2017; Memoria et al., 2021, Caputo, 1984, Góes and Feijó, 1994









	Conglomerado maciço		Arenito grosso conglomerático maciço		Arenito médio laminado		Arenitos Heterolíticos (Flaser, Linsen and Wavy-Linsen)
	Folhelho argiloso/orgânico maciço		Folhelho argiloso laminado		Siltito laminado		Ironstone bioturbado com oóides de bertierina

Figura 2. Síntese dos principais sistemas deposicionais interpretados para os depósitos silurianos-devonianos da Bacia de Parnaíba. Em vermelho, destaque para o intervalo estratigráfico estudado

5 ESTADO DA ARTE

5.1 Ambientes eodiagenéticos árido, úmido e marinho

Os componentes principais dos arenitos são formados em condições físico-químicas distintas e tornam-se instáveis sob as novas condições ambientais impostas durante o processo de intemperismo, transporte e deposição. Em consequência, os minerais detríticos tendem a reagir com os fluidos aquosos superficiais do ambiente de deposição (Worden & Burley, 2003, Morad, 2010). Os processos diagenéticos podem ocorrer em três estágios distintos: eodiagênese, mesodiagênese e telodiagênese. Embora essa classificação tenha sido originalmente proposta por Choquette e Pray (1970) para descrever a diagênese de rochas carbonáticas, ela é aplicável a sedimentos clásticos, uma vez que os processos fundamentais que ocorrem em ambos os tipos de rocha são semelhantes (Choquette & Pray, 1970).

Os processos diagenéticos iniciais são uma ferramenta fundamental para caracterizar as condições ambientais e climáticas presentes nas áreas de deposição, resultantes da interação com águas subterrâneas, que são influenciadas pelo ambiente de deposição. Segundo definido por Worden & Burley (2003), existem três condições eodiagenéticas principais que são representadas por assembleias de constituintes distintas, são elas: (1) Ambientes subaéreos continentais sob clima árido; (2) Ambientes subaéreos sob clima úmido; e (3) Ambientes marinhos.

A variação dos padrões diagenéticos em arenitos continentais está principalmente ligada a fácies de deposição, conseqüentemente à química da água nos poros, porosidade e permeabilidade primárias, quantidade e tipos de grãos intrabaciais e extensão da bioturbação; composição detrítica; taxa de deposição (controle do tempo de permanência dos sedimentos nas condições geoquímicas específicas perto da superfície) e história térmica e de soterramento da bacia (Morad et al., 2010).

Ambientes continentais sob condições climáticas áridas (Fig. 3) são caracterizados por uma baixa taxa de intemperismo químico devido à limitada quantidade de circulação meteórica, oxidação e preservação insuficiente de matéria orgânica. Os fluidos intersticiais neste ambiente são geralmente alcalinos e oxidantes, altamente concentrados e com elevados níveis de Ca^{+2} , Mg^{+2} e HCO_3^- , e menor teor de SO_4^{-2} . O ferro geralmente ocorre na forma férrica e é frequentemente encontrado

como cutículas de hematita (Worden & Morad, 2003). A precipitação de cimentos carbonáticos durante a eodiagênese é comum em depósitos fluviais em áreas com clima semiárido (Dutta & Suttner, 1986; Garcia et al., 1998; Morad, 1998; Morad et al., 2010). Os carbonatos precipitados neste ambiente não possuem Fe^{+2} .

O processo de evaporação costuma ser mais forte do que a entrada de água, levando à precipitação de calcita, dolomita e gipsita, às vezes resultando em formações como calcretes, dolocretes e gipcretes (Tucker, 2009). O limitado fluxo de água na superfície também favorece a formação de diversos tipos de esmectita (Worden & Burley, 2003). A formação de calcita tende a ocorrer nas áreas próximas aos canais dos sistemas fluviais, uma vez que este mineral remove íons de Ca^{+2} da água. Em contraste, a dolomita é mais frequentemente encontrada em áreas distantes dos sistemas fluviais, pois sua precipitação é favorecida pelo aumento da relação Mg/Ca na água subterrânea. A cimentação dolomítica é comum principalmente na parte distal de sistemas fluviais entrelaçados, uma vez que está relacionada com a diminuição da relação Ca^{+2}/Mg^{+2} na água dos poros, devido à precipitação de calcita nos depósitos próximos (Spötl e Wright, 1992; Garcia et al., 1998; Morad, 1998).

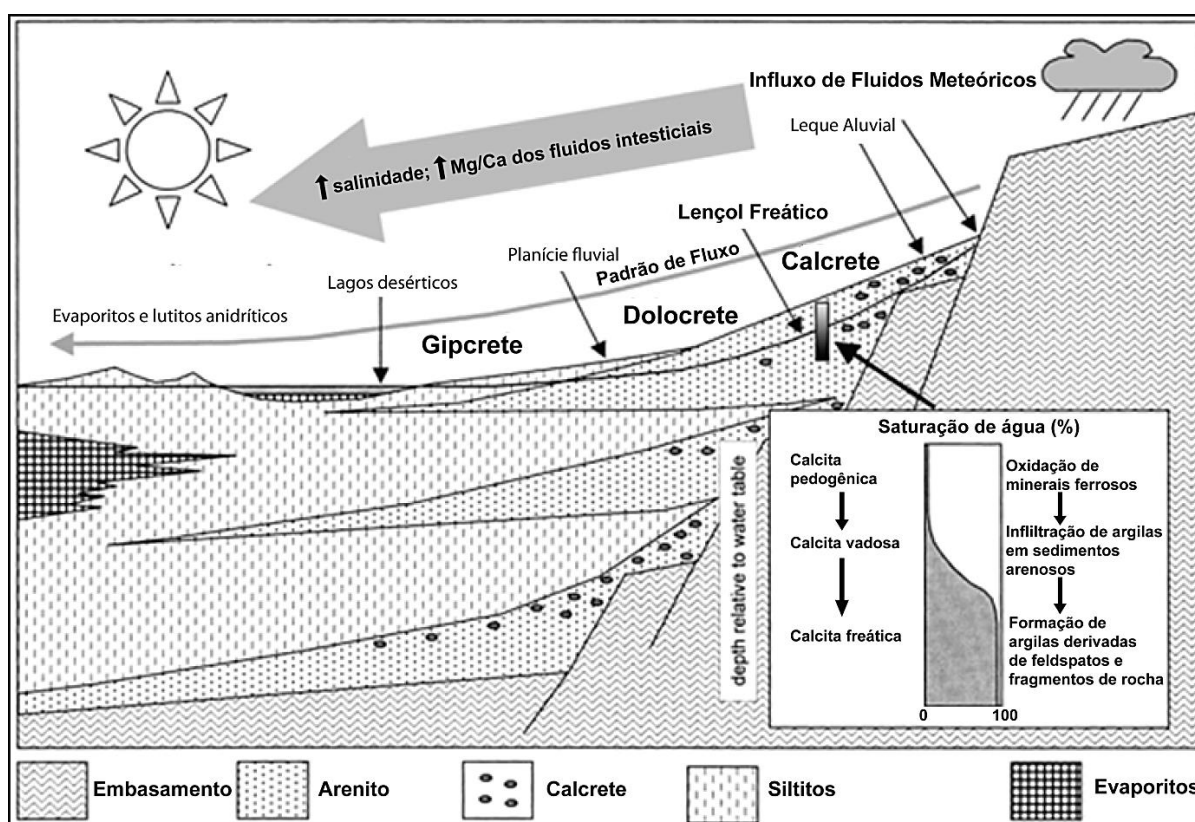


Figura 3. Representação gráfica das reações em um ambiente aluvial-fluvial seco e quente. Os fluidos se tornam extremamente salinos devido ao processo de evaporação e mudança de grãos detríticos.

Calcretes, dolocretes e gipcretes são formados perto da superfície. Modificado de Worden & Burley (2003).

Em ambientes subaéreos úmidos e quentes (Fig. 4), a circulação intensa de fluidos ligeiramente ácidos devido à interação com a matéria orgânica é comum. Quando em condições estagnadas, a decomposição bacteriana da matéria orgânica resulta em um ambiente altamente redutor, favorecendo a formação de calcita, dolomita ferrosa e siderita. A circulação intensa de águas meteóricas também contribui para a dissolução de feldspatos e a formação de caulinita e crescimentos de quartzo (Tucker, 2001; Worden & Burley, 2003; Worden & Morad, 2003). Em ambientes úmidos, processos como a dissolução

Profundidade relativa da lâmina

s, principalmente feldspatos, podem levar à formação de porosidade intragranular e móldica, assim como a carstificação. Esses processos são comuns em locais onde há percolação de água meteórica, favorecendo a dissolução tanto dos grãos siliciclásticos quanto dos carbonatos. (Worden & Morad, 2003; Ketzer et al.; 2003; Morad et al., 2012).

Em ambientes continentais úmidos durante a eodiagênese, a siderita é um tipo de cimento carbonático característico (Worden & Burley, 2003). Devido à baixa disponibilidade de sulfato dissolvido em águas meteóricas em comparação com águas marinhas, a precipitação de pirita é inibida, permitindo que o Fe^{+2} em solução seja incorporado pela siderita (Morad, 1998). Esse tipo de cimento diagenético é mais comumente encontrado em áreas afastadas dos canais de sistemas fluviais, como em planícies de inundação e zonas deltaicas, onde há maior concentração de Fe^{+2} no ambiente e maior presença de matéria orgânica (Ketzer et al., 2003; Morad et al., 2012).

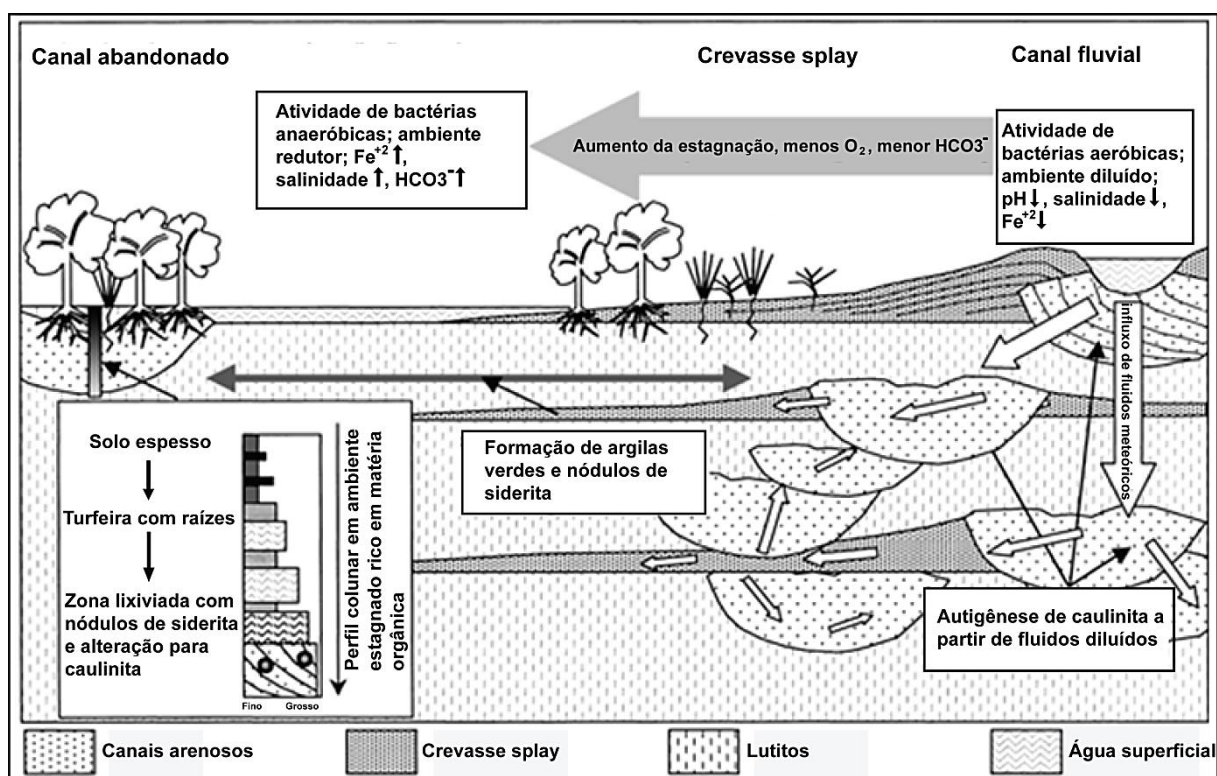


Figura 4. Diagrama representativo dos processos eodiagenéticos no ambiente marinho. Águas marinhas ricas em sulfato dissolvido estão saturadas e passam por uma série de reações bacterianas. A introdução de Fe^{+2} no sistema resulta na formação de pirita e argilas verdes. As regiões costeiras são dominadas por fluidos meteóricos e possuem pouco sulfato dissolvido, o que resulta em autigênese distinta (adaptado de Worden & Burley, 2003).

Em ambientes marinhos, as águas salgadas possuem uma composição levemente alcalina, com pH de 8.3, e são dominadas por Na^+ e Cl^- , além de serem ricas em SO_4^{2-} (Worden & Morad, 2003; Worden & Burley, 2003). De acordo com Morad et al. (2010), fatores-chave para a eodiagênese marinha incluem a composição salina típica, alta atividade de sulfatos e a presença de organismos com carapaças carbonáticas e silicosas. A presença de matéria orgânica e oxigênio livre nas camadas superficiais do ambiente marinho permite que bactérias aeróbicas atuem, liberando bicarbonato e reduzindo o pH, o que favorece a precipitação de calcita, geralmente magnesiana, e aragonita (Tucker, 2009; Morad et al., 2010).

Em ausência de oxigênio, bactérias anaeróbicas reduzem o sulfato dissolvido, resultando na formação de pirita, calcita ou dolomita sem ferro (Love, 1967, Morad, 1998, Tucker, 2009, Morad, 2010). O ambiente marinho é também propício à formação de glauconita, bertierina e esmectita, dependendo da disponibilidade de sais dissolvidos, matéria orgânica e atividade bacteriana (Fig. 5).

Em ambientes marinhos siliciclásticos, a precipitação calcita pode acontecer por meio de reações que envolvem a redução de sulfato e a oxidação de metano. Essas reações variam de acordo com as zonas geoquímicas de precipitação do carbonato. A pirita framboidal, resultado da ação bacteriana de redução do sulfato, é frequentemente encontrada na diagênese marinha (Morad, 1998). A presença da pirita é um sinal evidente de condições químicas redutoras das águas oceânicas.

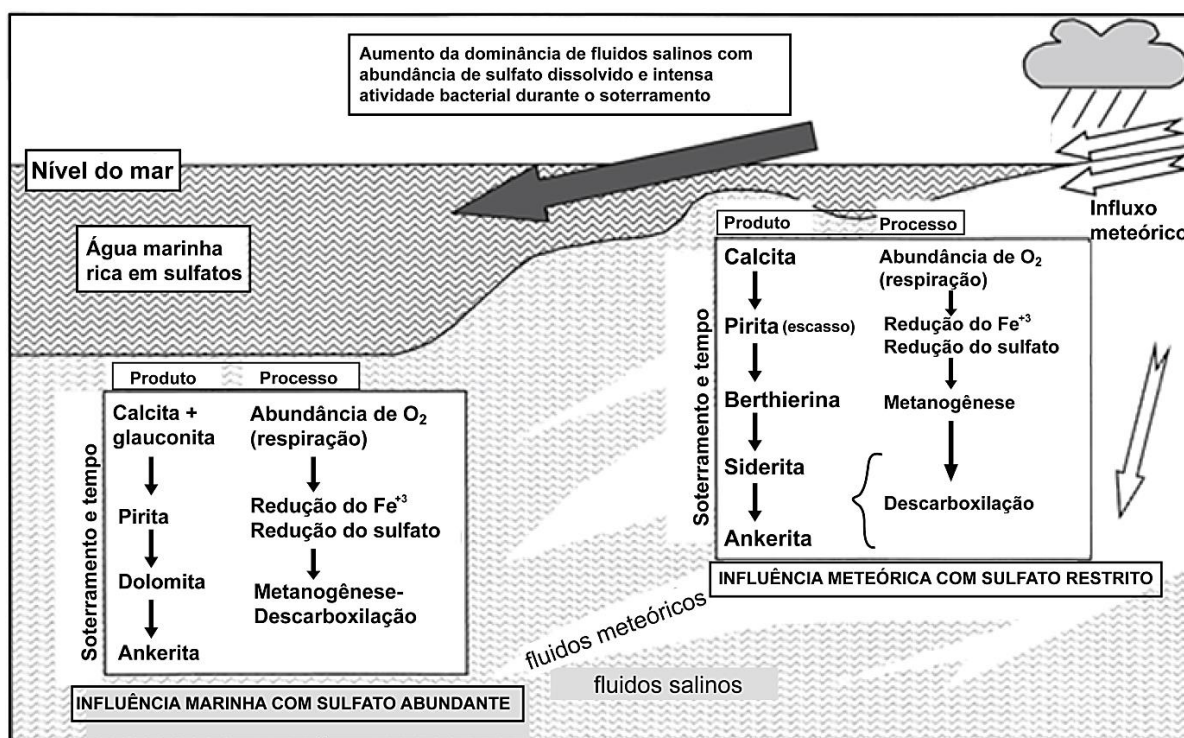


Figura 5. Representação gráfica dos processos eodiagenéticos no ambiente marinho. Águas marinhas saturadas e ricas em sulfato dissolvido sofrem uma série de reações bacterianas. A entrada de Fe²⁺ no sistema resulta na formação de pirita e argilas verdes. Regiões costeiras, influenciadas por fluidos meteóricos, apresentam baixos níveis de sulfato dissolvido e possuem uma autigênese distinta. Modificado de Worden & Burley (2003).

Com o aumento da pressão e temperatura durante o soterramento, o limite entre os estágios eodiagenético e mesodiagenético pode ser difícil de estabelecer de acordo com a definição de Choquette & Pray (1970), que o posiciona como correspondente a um "soterramento efetivo", ou seja, efetivo isolamento em relação aos fluidos superficiais. Como resultado, Morad et al. (2000) propõe um limite de 2 km de profundidade, correspondente a cerca de 70°C, enquanto Worden & Burley (2003) sugerem um limite de soterramento de 1-2 km de profundidade (30 e 70°C, respectivamente). O limite entre mesodiagênese e os estágios iniciais do metamorfismo de baixo grau ocorre a profundidades equivalentes a 200-250°C.

A estabilidade dos argilominerais é controlado pela temperatura e o seu histórico térmico, resultando na transformação parcial das folhas de caulinita em camadas intercaladas de illita-caulinita e camadas intercaladas de clorita-caulinita. A transformação de caulinita para illita é predominante em temperaturas acima de aproximadamente 70°C, mas se torna ampla em temperaturas acima de 130°C (Worden & Burley, 2003, Morad 2010). A ilitização da caulinita também pode ser causada por uma entrada de K⁺ de fontes externas (Worden & Burley, 2003).

5.2 Argilominerais singenéticos e eodiagenéticos em contextos continentais

Argilominerais eodiagenéticos podem ser formados por precipitação de águas intersticiais, substituição de grãos ou transformação de argilominerais diagenéticos. De acordo com Worden & Burley (2003), a caulinita é geralmente formada em ambientes continentais sob condições climáticas úmidas, pela ação de águas intersticiais de baixo pH. A quantidade de caulinita é determinada pela distribuição de silicatos detríticos instáveis, como feldspatos, circulação de fluidos de baixo pH e a condutividade hidráulica no arenito, sendo as águas meteóricas responsáveis pela sua precipitação eogenética. Já em ambientes úmidos e quentes (subtropicais a temperados), as águas dos poros são diluídas e dominadas por Ca²⁺ e HCO₃⁻ e são levemente ácidas (Worden & Morad, 2003). A formação de caulinita é frequentemente observada durante a eodiagênese em depósitos deltaicos e fluviais (Worden & Burley, 2003; Morad et al., 2010). Na dinâmica dos sistemas fluviais, águas meteóricas tendem a fluir com mais facilidade em camadas com partículas maiores (maior permeabilidade) e melhor conexão entre os poros dos arenitos fluviais entrelaçados, em comparação aos sistemas meandrantos (Morad et al., 2010). Em condições úmidas, silicatos instáveis como feldspatos e micas são suscetíveis à dissolução e formação de caulinita diagenética com mais intensidade em arenitos fluviais entrelaçados do que em sistemas meandrantos (Bjørlykke e Nedkvitne, 1992). A exposição dos sedimentos aos efeitos das condições climáticas devido ao abaixamento do nível relativo do mar em ambientes costeiros aumenta a probabilidade da geração de caulinita (Worden & Morad, 2003). A presença de caulinita pode variar de acordo com a instabilidade dos minerais e as condições climáticas favoráveis para a alteração dos grãos.

Esmectitas são compostos por uma estrutura 2:1 de folhas octaédricas e tetraédricas, e são formados por substituição de silício por alumínio na estrutura tetraédrica, o que resulta em uma deficiência de carga compensada pela presença de cátions (como Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+) e água nos espaços interlamelares (McKinley et al., 2003). Esses minerais são frequentemente encontrados como constituintes eodiagenéticos formados em condições climáticas semiáridas a áridas, com composições detríticas menos estáveis, composições alcalinas e circulações restritas de fluidos intersticiais (Worden & Burley, 2003; Worden & Morad, 2003; McKinley et al., 2003). Esmectitas são dominantes em ambientes desérticos ou sabkhas, mas também podem ser encontradas em sistemas lacustres, fluviais e eólicos (McKinley et al., 2003). A infiltração de esmectita é mais ampla em arenitos fluviais entrelaçados, em comparação a sistemas meandrantés, formando barreiras ao fluxo em reservatórios consolidados (De Ros & Scherer, 2012). As argilas infiltradas mecanicamente podem ajudar a preservar a porosidade durante a sedimentação, impedindo a precipitação de cristais de quartzo.

Entretanto, a clorita não se forma em ambientes eodiagenéticos e tem origem deposicional detrítica, ao invés de diagenética, quando encontrada em solos e sedimentos que não sofreram diagênese profunda por soterramento (Wilson, 1999). A clorita autigênica em arenitos pode ocorrer durante a mesodiagênese como resultado da degradação de grãos vulcânicos e minerais detríticos ricos em Fe^{+2} e Mg^{+2} , como granadas, biotitas e anfibólios. Esse tipo de clorita ocorre como substituições de grãos, que, quando deformadas por compactação, aparecem como pseudomatrizes (e.g. Burns & Ethridge, 1979; Seeman & Scherer, 1984; Chan, 1985; Mathisen & McPherson, 1991). A clorita é formada a partir do fornecimento de Fe^{+2} e Mg^{+2} proveniente da dissolução de grãos ferromagnesianos detríticos (De Ros et al., 1994).

5.3 Argilominerais singenéticos e eodiagenéticos em contextos transicionais e marinhos: a problemática da gênese dos oóides argilosos

A bertierina é uma argila aluminosa rica em Fe^{+2} , pertencente à série de minerais caulinita-serpentina, ocorrendo como pequenos ($< 5 \mu\text{m}$) revestimentos de grãos (franjas ou dispostos tangencialmente), pellets, oóides, como preenchimentos

de poros intergranulares, ou intragranular pela substituição de grãos detríticos (silicatos e bioclastos carbonáticos, entre outros). Bertierina, verdina e glauconita são frequentemente associadas com fosfatos (Morad & Al-Aasm, 1994; Purnachandra et al., 1995), especialmente em áreas costeiras deltaicas/estuarinos ricas em nutrientes (Hornibrook & Longstaffe, 1996; De Hon et al., 1999; Morad et al., 2010). A predominância de Fe^{+2} nas bertierinas indica sua formação em condições fortemente redutoras (ou seja, águas intersticiais relativamente pobres em oxigênio dissolvido), principalmente subóxicas (Worden & Morad; 2003).

Esses argilominerais comumente se formam durante a diagênese ou na eodiagênese abaixo da interface sedimento-água em depósitos deltaicos-estuarinos (Hornibrook & Longstaffe, 1996; De Hon et al., 1999), principalmente em mares tropicais a subtropicais (Odin, 1990; Kronen & Glenn, 2000; Thamban e Purnachandra, 2000). A bertierina é observada tanto em plataformas marinhas antigas, quanto recentes, depositada ou neoformada em águas mais rasas e sob condições fortemente redutoras, ou seja, de águas intersticiais mais ricas em Fe^{+2} (Worden & Morad, 2003). A presença de pelóides e oóides de bertierina em arenitos de origem deltaica/estuarina é também um indicador estratigráfico eficiente, indicando depósitos típicos do Trato de Sistema Transgressivo (TST) (Morad et al., 2012).

Processos catalisados por bactérias caracterizam a eodiagênese marinha. A combinação de matéria orgânica, solutos inorgânicos oxidantes, como o sulfato (SO_4^{2-}), e minerais, como o ferro (Fe^{+3}), causa uma rápida transformação eodiagenética em sedimentos pouco soterrados. Concentrações elevadas de ferro, responsáveis pela formação de bertierina ou glauconita, consistem no resultado do enriquecimento dos sedimentos detríticos em matéria orgânica metabolizável e/ou águas salobras dos poros, em condições de baixas concentrações de sulfato dissolvido, quando comparadas à composição das águas marinhas, ligeiramente alcalinas (com pH de 8,3) e dominadas por sódio-cloreto (Na^+ ; Cl^-) (Worden & Burley, 2003).

A bertierina forma-se próxima à superfície do sedimento, mas requer isolamento da água oxidada para prevenir a reoxidação (Odin & Matter, 1981). À medida que o Fe^{+3} primário é reduzido, o Fe^{+2} subsequente fica livre para formar a argila bertierina na zona metanogênica e depois a siderita na zona de descarboxilação mais profunda (Pye et al., 1990). Sistemas diagenéticos com formação autigênica de siderita estão frequentemente associados à degradação da matéria orgânica por bactérias metanogênicas em ambientes sem oxigênio (Tucker, 2009; Worden &

Burley, 2003). A siderita é precipitada em condições de baixa concentração de sulfato (SO_4^{2-}), geralmente em ambientes terrestres, devido à menor quantidade de sulfato nas águas meteóricas quando comparadas às águas marinhas. Por outro lado, a siderita pode ocorrer em sedimentos finos ricos em matéria orgânica, como em áreas pantanosas, deltaicas e costeiras (Morad, 1998). A siderita geralmente só é formada em ambientes marinhos abaixo da zona de redução do sulfato (Tucker, 2009).

Odin (1975) propôs um modelo para explicar a localização das argilas verdes em ambientes marinhos, assim como a sequência em que essas argilas são precipitadas. A primeira etapa é a acumulação de ferro detrítico, que é transportado pelos rios e é depositado no fundo do mar. A segunda etapa envolve a precipitação química de hidróxidos e a oxidação dos minerais de ferro detríticos. Nessa etapa, os íons ferro dissolvidos na água do mar reagem com os hidróxidos e oxigênio, formando partículas de argila. A terceira etapa é caracterizada pelo crescimento autigênico da bertierina marinha, que é uma variedade de clorita. Esse mineral cresce lentamente ao longo do tempo, à medida que os íons ferro e magnésio se acumulam em sua estrutura. A quarta etapa é o crescimento autigênico de minerais de glauconita, que também ocorre lentamente. A glauconita é um mineral verde que se forma a partir de reações químicas entre os íons ferro, potássio e alumínio. Por fim, a quinta etapa é o crescimento de nódulos de ferro-manganês. Esses nódulos são formados a partir da precipitação de íons de ferro e manganês na água do mar, que se acumulam em torno de um núcleo de material orgânico. Ao longo do tempo, esses nódulos podem crescer consideravelmente, tornando-se grandes o suficiente para serem coletados como depósitos de minério.

Em resumo, o modelo proposto por Odin (1975) consiste numa explicação detalhada dos processos físicos e químicos que ocorrem durante a formação das argilas verdes em ambientes marinhos (Fig. 6). As cinco etapas descritas nesse modelo ilustram como esses processos ocorrem em sequência, culminando na formação de importantes depósitos de minério (Odin, 1975).

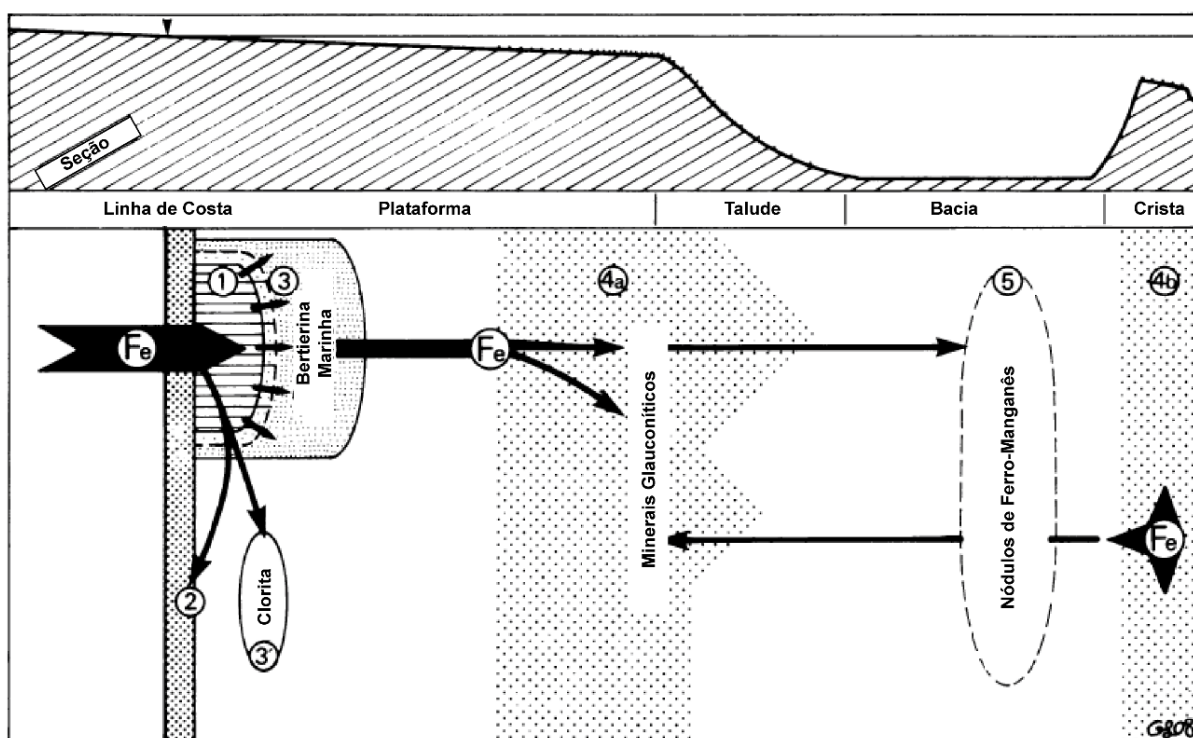


Figura 6. Localização de depósitos de argilas verdes em ambientes marinhos. 1 – Acumulação de ferro detritico; 2 – Precipitação química de hidróxidos e oxidação de minerais de ferro detriticos; 3 – Crescimento autigênico da bertierina marinha (clorita 3); 4 – Crescimento autigênico de minerais de glauconita; crescimento de nódulos de ferro-manganês. Modificado de Odin (1975).

Os ironstones oolíticos são rochas ferríferas comuns no Fanerozóico, nos quais ocorreram períodos de deposição de sedimentos ricos em ferro, especialmente bertierina e chamosita, formados em bacias marinhas rasas. Embora haja concordância sobre a origem desses depósitos estar relacionada a águas moderadas a muito rasas e momentos de não deposição em sequências condensadas (Burkhalter, 1995), ainda há debates sobre o regime hidrodinâmico, se consiste em baixa energia e/ou turbulento, ou se relacionado às variações do nível do mar (Young, 1989b, Young, 1992). Embora o modelo genético não seja consensual, a maioria dos autores (e.g., Astini, 1998) admite que a estrutura concêntrica, com diferentes composições, representa variações químicas ligadas ao ambiente deposicional. O problema dos processos singenéticos e diagenéticos sedimentares em relação ao contexto ambiental é bem representado pelos oóides de bertierina, que requerem um ambiente reduzido para a sua precipitação, o que contraria fortemente a textura dos oóides formados em ambientes rasos, agitados e, sobretudo, oxigenados (Odin et al., 1988).

Kimberley (1994) sugeriu que os oóides de bertierina/chamosita modernos observados em Mala Pascua foram precipitados diretamente no assoalho oceânico a partir de fluidos exalativos. Sturesson et al (1992; 1995; 2000) descreveu a gênese dos oóides a partir de cinzas vulcânicas ricas em ferro que, abaixo da interface água-sedimento (ambiente anóxico), reduziram para Fe^{+2} , e com a sílica amorfa inerente, dariam origem aos agregados ooidais de bertierina, visto que foram observados relictos de fragmentos de vidro vulcânico em associação com os oóides ferrosos na Suécia. Para o autor, tanto atividades vulcânicas quanto hidrotermais seriam responsáveis pelo enriquecimento de ferro, alumínio e sílica nas águas oceânicas.

Dronov e Holmer (1999) sugeriram que esse modelo de precipitação ocorreu a partir de um rápido aumento nas concentrações de ferro e sílica em lagoas fechadas ou em mares epicontinentais durante um trato de sistema de mar baixo.

Young (1989a) relaciona a formação de ironstones ordovicianas com o enriquecimento de ferro durante períodos de não-deposição, nos quais a degradação da matéria orgânica nas zonas óxicas e subóxicas permitiu a formação autigênica de silicatos de ferro. O autor sugere que as argilas ferruginosas ooidais se formam em ambientes marinhos quando produtos de intemperismo terrestre ricos em ferro são introduzidos. Os mecanismos exatos para a precipitação de bertierina na água do mar ainda são desconhecidos (Young, 1989a). Van Houten e Purucker (1984), Madon (1992), Van Houten (2000), Donaldson et al. (1999) e Pufahl et al. (2020) também consideraram que a deposição de ironstone oolítico seria favorecida durante transgressões marinhas e períodos de reduzido influxo de sedimentos clásticos.

Taylor et al. (2002) e Collin et al (2005) sugerem a formação dos ironstones associada a deposição de estágios de argilominerais e óxidos de ferros, alternadas ao retrabalhamento por tempestades. Taylor et al. (2002) gerou um modelo hipotético para os estágios de formação e diagênese dos oóides ferríferos (Fig. 7).

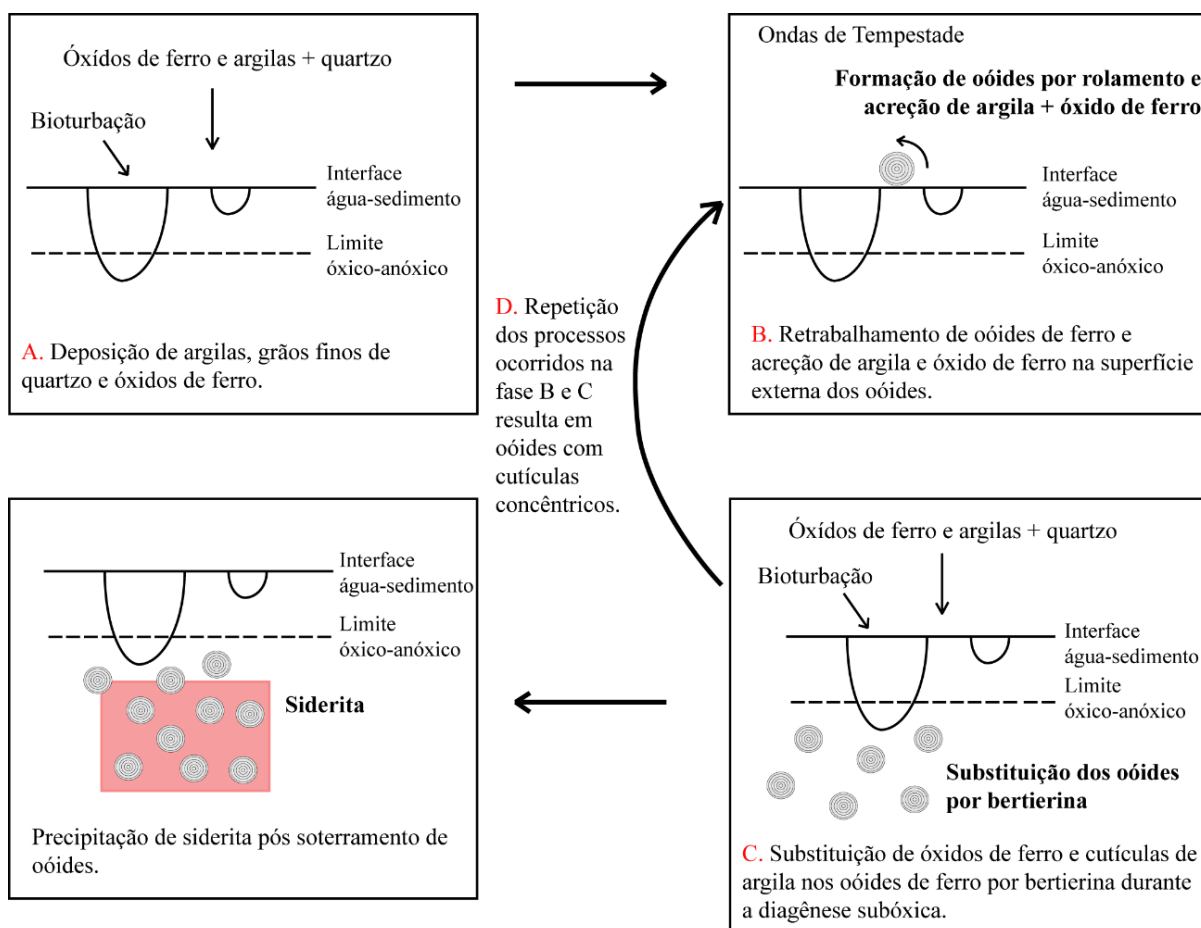


Figura 7. Hipótese para os estágios de formação e diagênese dos oóides ferríferos, modificado de Taylor et al. (2002).

A formação de oóides de berthierina e chamosita encontrados em ironstones pode ser resultado da substituição de oóides primários com diferentes composições mineralógicas, tais como óxidos e hidróxidos de ferro. Estes oóides primários seriam formados em ambientes agitados e oxigenados acima da superfície água-sedimento, e posteriormente seriam soterrados com sedimentos ricos em matéria orgânica de ambiente redutor. O decaimento da matéria orgânica resultaria em um ambiente com Eh negativo, o que levaria à redução do ferro férrico para o ferro ferroso, precipitando assim a berthierina a partir do óxido e hidróxido de ferro e preservando a estrutura ooidal concêntrica original dos sedimentos (Taylor et al, 2002; Oliveira et al., 2011).

Heikoop et al. (1996) sugere a precipitação química direta de óxidos e hidróxidos de ferro e sílica, visto que o formato elíptico é indicativo de precipitação direta (Sturesson et al., 2000), quando comparados a uma acreção mecânica posterior no assoalho oceânico. A forma elíptica dos oóides de ferro é explicada pelo modelo proposto por Sturesson et al. (2000). A precipitação química de óxido de ferro e sílica

a partir da água do mar ocorre principalmente em três lados do grão. A seção equatorial cresce continuamente, enquanto o crescimento perpendicular é mais lento, pois apenas uma das laterais está em contato com a água. Outra evidência disso foi comprovada experimentalmente por Bucher (1918) e Gay (1945), no qual mostrou que grânulos esféricos com uma estrutura concêntrica podem ser gerados a partir de um precursor gelatinoso rico em ferro.

5.4 Ocorrências de ironstones ooidais no Fanerozoico no Brasil

No Brasil, há poucas ocorrências destes depósitos relatadas na literatura, com exceção dos depósitos devonianos das bacias intracratônicas paleozoicas do Parnaíba e do Paraná.

Freitas-Brazil (2004) identificou oóides de bertierina no Devoniano Superior da Bacia do Paraná, que marcam a instalação de um afundamento da bacia, em uma escala progressiva de sequência de 3ª ordem, durante o intervalo Givetiano/Frasiano. O autor identificou também oóides de goethita, precipitados pela substituição dos oóides de bertierina, sugerindo ambientes de alteração oxi-anóxico, durante momentos de inundação regional, favorecendo a precipitação de bertierina, e zonas oxidantes, favorecendo substituição por óxidos. Freitas-Brazil (2004) sugere que a diagênese ocorreu a partir da precipitação de bertierina na forma de cutículas e na forma de oóides, da siderita na forma de nódulos, bem como da precipitação de pirita e dolomita como cimento. O autor também sugere a possibilidade de que esses oóides sejam formados na superfície de deposição, associados à ação biogênica dos fósseis de traço, como o *Spyropliton*.

De acordo com Oliveira et al. (2011), a bertierina foi identificada nos níveis estudados na forma de cutículas, que servem como cimento para as rochas, e principalmente como oóides. Dado que não há registro de vulcanismo para o Devoniano da Bacia do Paraná, o estudo concluiu que os oóides de bertierina no noroeste da Bacia do Paraná teriam sido formados abaixo da superfície transgressiva, de acordo com os modelos propostos por Young (1989), Taylor et al. (2002) e Colin et al. (2005).

Abram & Holz (2020) estudaram a precipitação de argilominerais ferrosos da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba). Os autores sugerem que as fácies refletem a precipitação autigênica na plataforma interna com condições geoquímicas

variáveis, desde ambientes subóxicos a anóxicos, associadas a sedimentos ricos em matéria orgânica (possivelmente relacionadas à degradação progressiva da matéria orgânica e mudanças na composição da água de poros). De acordo com estes autores, o padrão de empilhamento do Grupo Canindé indica que a deposição ocorreu durante transgressões marinhas e pequenas flutuações no nível do mar superpostas com descontinuidades regionais (controladas pela eustasia). Águas oxidantes dominantes e episódios de subidas eustáticas suprimiram a disponibilidade de ferro, sílica e fósforo ao sistema deposicional, com fontes adicionais de ferro associadas a descargas de rios diretamente na plataforma. As taxas de produtividade primária eram suficientes para esgotar o oxigênio dissolvido nas águas profundas, criando condições mais anóxicas (Abram & Holz, 2020).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico envolveu a pesquisa de artigos e dados relacionados à Bacia do Parnaíba, de caracterização da seção Siluro-Devoniana da bacia, com enfoque especial para as Formações Jaicós, Itaim e Pimenteiras, no que tange às principais fácies, associações de fácies e ambientes deposicionais, principais processos e produtos diagenéticos associados, assim como sua relação com as condições paleoambientais. Além disso, foram consultados artigos sobre as condições genéticas e hidrodinâmicas (físicas) que levaram à formação de oóides argilosos no contexto marinho, com ênfase em ocorrências em bacias sedimentares com idades correlatas.

6.2 Análise faciológica

A descrição de fácies é uma parte importante do estudo de rochas sedimentares. Ela se concentra na identificação de corpos de rocha que se caracterizam por uma combinação única de litologia e estrutura sedimentar, o que os diferencia dos corpos adjacentes e reflete o processo de deposição. Segundo Tucker (2003), na descrição de fácies é importante considerar alguns atributos, como a litologia, texturas, estruturas sedimentares, presença ou ausência de fósseis, cor,

geometria da camada e paleocorrentes. Os códigos de fácies foram baseados na nomenclatura proposta por Miall (1996). Após realizar a descrição completa das fácies, as mesmas foram agrupadas em associações de fácies. A associação de fácies é composta por um conjunto de fácies geneticamente relacionadas que possuem um significado ambiental (Collinson & Thompson, 1988), nos quais foram definidos elementos arquiteturais e, posteriormente sistemas deposicionais, que compreendem um agrupamento tridimensional de fácies sedimentares, ligadas geneticamente por processos identificados ou inferidos e por seus respectivos ambientes, que retratam o meio de deposição e as forças que agem nele (Walker & James, 1996).

A descrição litofaciológica foi realizada nas dependências da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em testemunhos de um poço (ARN-1-TO) adquirido pela UFRJ no escopo do Projeto Conexão (PROFEX/CENPES/PETROBRAS). Foi dada ênfase no intervalo de 210 a 100 m deste poço, tendo em vista a ocorrência de níveis ricos em fosfato e minerais com ferro ocorrentes nas Formações Pimenteiras e Itaim.

6.3 Análise petrográfica quantitativa

Para este estudo, uma análise petrográfica detalhada foi realizada em 68 lâminas delgadas preparadas a partir de amostras dos poços Aparecida Rio Negro-1 (ARN-1-TO), Lagoa do Tocantins (LT-1-TO) e Novo Acordo-1 (NA-1-TO), pertencentes a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) adquiridos para o Projeto Conexão (PROFEX/CENPES/PETROBRAS). As lâminas delgadas foram tingidas com uma solução de Alizarina-S e ferricianeto de potássio para diferenciar os carbonatos (Dickson, 1966).

A descrição quantitativa das lâminas delgadas foi realizada por meio da análise modal da composição primária, diagenética e nos tipos de poros utilizando-se o método Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985). Os dados petrográficos adquiridos foram armazenados e processados no software Petroledge® (De Ros et., 2007). As descrições quantitativas foram efetuadas com o auxílio de um microscópio Leitz Laborlux 12 polS. As principais características microscópicas foram registradas por meio de fotomicrografias adquiridas no Microscópio Zeiss AXIO Imager A2, que conta

com uma câmera Zeiss AXIO cam MRc integrada. Para a captura de imagens, foi utilizado o software ZEN 2011 TM.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em seis lâminas delgadas recobertas com ouro e seis amostras de fragmentos de rocha para caracterizar a relação morfológica e textural entre os constituintes primários e diagenéticos sob os modos de elétrons secundários (SEI) e elétrons retroespalhados (BSE). O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6610LV, no Laboratório de Isótopos Geológicos (LGI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A composição química qualitativa dos constituintes primários e diagenéticos foi determinada com um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) acoplado ao equipamento Bruker XFLASH 5030. As condições analíticas foram uma faixa de voltagem de 15-20 kV, tamanho de ponto de 60, distância de trabalho de 10-14 mm e tempo de contagem de 60 s.

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica avançada de análise que oferece uma definição e ampliação superiores à microscopia óptica. Esta técnica é uma ferramenta valiosa para examinar a morfologia, as relações texturais entre os constituintes primários e diagenéticos, a porosidade e a microporosidade (Emery & Robinson, 1993). Em resumo, ela funciona ao direcionar um feixe de elétrons para a amostra e detectando os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados resultantes da interação entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra. As intensidades desses dois tipos de elétrons são processadas e representadas em imagens monocromáticas em escala de cinza para cada pixel analisado na imagem.

A detecção de elétrons secundários na amostra é amplamente utilizada para identificação mineral, distinção de fases diagenéticas, análise de textura e descrição de porosidade (Emery & Robinson, 1993) a partir do estudo da topografia da superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados são produzidos em condições de alta energia (> 50 eV) durante o processo de colisão elástica, e a intensidade de espalhamento elástico está relacionada ao número atômico dos átomos. Quanto maior o número atômico, maior será o retroespalhamento. A aplicação da detecção de elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura é a geração de uma imagem

em tons de cinza que refletem o número atômico médio de cada mineral na amostra ou na seção polida analisada, com tons mais claros indicando números atômicos maiores, auxiliando na identificação semi-quantitativa de pontos focais nas amostras analisadas.

A identificação química de minerais e de zonas químicas em constituintes são as principais aplicações dos elétrons retroespalhados (Emery & Robinson, 1993). Além disso, eles também fornecem imagens de alta resolução da porosidade.

6.6 Difractometria de Raios X

A mineralogia de argilas de dez amostras selecionadas foi analisada por meio de difração de raios-X usando um difratômetro Bruker D8 Advance da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As frações de argila (<4 μm) foram analisadas em amostras secas ao ar, saturadas com glicol e aquecidas. Os difratogramas foram interpretados usando o software DIFFRAC.EVA V5.1 e o banco de dados Powder Diffraction File 2021, fornecido pelo International Centre for Diffraction Data (ICDD).

A técnica da Difração de Raios X é usada para identificar materiais cristalinos, com base no espaçamento uniforme das estruturas cristalinas específicas. Os raios X são direcionados para a amostra em diferentes ângulos e o feixe difratado é capturado, processado e apresentado em um gráfico. Este gráfico apresenta picos de intensidade de difração para cada ângulo que correspondem à distância dos planos de orientação dos elementos na estrutura cristalina. Estes picos são identificados com base em um banco de dados conhecido como *Powder Diffraction File*, o que permite correlacionar os picos da amostra com um padrão específico e identificar os minerais presentes e sua proporção aproximada na amostra. A intensidade dos picos é usada para determinar a quantidade de cada mineral presente. A difração ocorre como resultado da interferência construtiva, onde ondas difratadas em diferentes planos atômicos aumentam sua amplitude. Os raios X interagem com os níveis atômicos dos minerais, pois o comprimento de onda do raio X é similar aos planos atômicos das estruturas cristalinas. A intensidade difratada depende do número de elétrons nos átomos, e conseqüentemente, varia com a densidade de átomos nos planos cristalinos. Este fenômeno é descrito pela Lei de Bragg, que relaciona o comprimento

de onda da radiação incidente, o ângulo de incidência dos raios X e a distância interplanar da estrutura cristalina.

Alguns tipos de argilominerais têm a habilidade de aumentar o espaçamento entre seus planos, sendo conhecidos como argilas expansivas. A técnica da glicolação aproveita essa característica, adicionando etileno-glicol na amostra. Já a calcinação é uma etapa que identifica argilominerais sensíveis ao calor, consistindo em aquecer a amostra a cerca de 550°C por 2 horas. Para identificar as argilas, as amostras foram submetidas a um processo de remoção de óleo com solução de hexano e carbonato com uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio, mantendo um pH ácido (5) a 70°C. O orbitador e o ultrassom foram utilizados para fragmentar os argilominerais da amostra. As frações menores que 2 µm foram separadas por meio da decantação, que depois foram analisadas em um difratômetro SIEMENS θ - θ , com deslocamento simultâneo do feixe incidente e do detector, modelo BRUKER-AXS D5000.

7 SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES

- Foram caracterizadas quatro litofácies no intervalo estudado do poço ARN-1 na Formação Jaicós, representadas por conglomerados clasto-suportados maciços, arenitos com laminação plano-paralela, arenitos conglomeráticos maciços e arenitos maciços, agrupadas em duas associações de litofácies (Barra Cascalhosa e Canal Fluvial).
- A Formação Jaicós foi depositada por um sistema fluvial entrelaçado, como indicado pela predominância de formas de leito de alta energia, conglomerados maciços e arenitos laminados, sem intercalação de lutitos, com condições de fluxo e variabilidade de descarga distintas. O clima foi o principal controle na deposição dos sedimentos e seus processos e produtos diagenéticos subsequentes.
- O primeiro processo eodiagenético reconhecido nos arenitos da Formação Jaicós corresponde a infiltração mecânica de argilas, associadas a variações do influxo meteórico em ambientes semiáridos. Os agregados do tipo livrinho e vermiculares de caulinita são o principal constituinte eodiagenético das amostras analisadas, sugerindo percolação por influxo ativo de água meteórica e, portanto, variações climáticas durante a eodiagênese. O contraste entre argilas infiltradas e caulinita sugere uma mudança de condições climáticas inicialmente secas responsáveis

pela infiltração mecânica de argilas, para condições mais úmidas, ainda antes do soterramento efetivo dos sedimentos. A ilitização parcial da caulinita, a precipitação de quartzo como crescimentos descontínuos e a autigênese limitada de clorita sugerem uma evolução mesodiagenética incipiente. Isso também é indicado pela compactação mecânica e química incipientes, que afetaram principalmente os arenitos grossos e conglomeráticos.

- Foram identificadas oito litofácies no intervalo associado às formações Itaim e Pimenteiras no poço ARN-1-TO, representados por ironstones ooidais e ironstones fosfáticos, heterolitos bioturbados, arenitos híbridos bertierina-siliciclásticos, folhelhos orgânicos maciços a laminados, arenitos finos micáceos, conglomerados intraclásticos e arenitos maciços, agrupados em quatro associações de fácies (Plataforma Interna, Shoreface Superior, Shoreface Inferior e Offshore), associados a um contexto de plataforma deltaica a nerítica, dominada por tempestades.
- Os heterolitos bioturbados são predominantes no intervalo estudado, ocorrendo como depósitos de aproximadamente 20 metros de espessura, representados por intercalações de sedimentos sílticos e arenosos finos a muito finos acinzentados a esverdeados, com ondulações de corrente e ondas, interpretados como resultado da alternância entre processos de tração gerados por fluxo oscilatório e processos de suspensão.
- Os ironstones são compostos predominantemente por oóides de bertierina, alguns com núcleos siliciclásticos, e ocorrem preenchendo bioturbação, por vezes deformados. Os processos de bioturbação, que incluíram escavação, ingestão e defecação de grãos de sedimento sugerem a infiltração de oóides de bertierina e grãos de areia siliciclástica durante períodos de baixa taxa de sedimentação e condições mais óxicas após precipitação autigênica. A gênese da siderita microcristalina foi associada ao enriquecimento de ferro durante períodos de não-deposição, com pouco suprimento de sedimento clástico, durante períodos transgressivos. Localmente, fosfato diagenético prismático preenchendo poros intergranulares e moldes após feldspato, sugere a ressurgência de águas profundas ricas em nutrientes para as áreas costeiras. A precipitação de dolomita antes da compactação significativa pode ter sido precipitada pela mistura de águas marinhas e meteóricas nos ambientes costeiros.

- A deformação dos oóides de bertierina/chamosita pode ser um produto de compactação mecânica, desidratação por sinérese ou precipitação química diferencial na interface sedimento-água.
- A sucessão analisada mostra localmente evidências de uma entrada cíclica de sedimentos siliciclásticos de quartzo, feldspato e micas, transportados por correntes que inibiram o desenvolvimento das condições anóxicas necessárias para a precipitação de bertierina.
- Durante o soterramento, a chamosita originou-se pela transformação parcial de bertierina, indicando uma mesodiagênese limitada dos oóides ferrosos.
- O modelo proposto sugere uma fase inicial anóxica associada a sedimentos originalmente ricos em matéria orgânica, baixas taxas de sedimentação siliciclástica e condições transgressivas. Nessas condições, seriam depositadas argilas precursoras, alternadas a períodos de retrabalhamento por correntes de tempestade, gerando os oóides concêntricos de bertierina. Sob essas condições periodicamente oxigenadas, mas ainda com baixa taxa de sedimentação, houve intensa bioturbação, preenchida totalmente por oóides de bertierina e grãos siliciclásticos arenosos distintos.
- Este estudo contribui para o entendimento das condições deposicionais e diagenéticas dos depósitos Siluro-Devonianos da Bacia do Parnaíba. As informações sobre a geração e evolução dos oóides de bertierina fornecem uma melhor compreensão do papel das flutuações do nível do mar e da bioturbação em ambientes sedimentares, entre outros processos geológicos complexos que moldaram o registro sedimentar desses depósitos no norte do Gondwana.

8 REFERÊNCIAS

- Abram, M.B., Cunha, I.A., Porto, C.G. & Brito, R.S.C. 2011. Projeto Fosfato Brasil: Parte I. Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para Agricultura 13, CPRM, (org.), Salvador (529pp).
- Abram, M.B. & Holz, M. 2020. Early to Middle Devonian ironstone and phosphorite in the northwestern Gondwana Parnaíba Basin, Brazil: a record of an epeiric margin paleoceanographic changes. *Sediment. Geol.* 402, 105646.
- Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A.J. 2002. Proterozoic-Early Paleozoic evolution in western South America - a discussion. *Tectonophysics* 354, 121–137.

- Araújo, D.B. 2015. Bacia do Parnaíba. Sumário Geológico e Setores em Oferta. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Décima Terceira Rodada de Licitações. Superintendência de Definição de Blocos Sdb (21pp).
- Almeida, F.F.M. & Carneiro, C.D.R. 2004. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marque de Almeida*. PETROBRAS, SBG, pp. 30–43.
- Amaral, P.F., Hidalgo, R., Barbosa, R.C.M. & Nogueira, A.C.R. 2013. Palinomorfos da Formação Pimenteiras (Devoniano): contribuição na avaliação do potencial de geração de petróleo da borda oeste da bacia do Parnaíba, região de Pedro Afonso (TO). *Anais do 13º Simpósio de Geologia da Amazônia*, pp. 111–113.
- Amaro, G.J.L., Villas, R.N. & Kotschoubey, B. 2012. Estudo petrográfico e geoquímico dos ironstones da base da Formação Pimenteiras, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins, 2012. *Revista Brasileira de Geociências* 42, 373–396.
- Astini R.A. 1998. El Ordovícico de la región central del Famatina (provincia de La Rioja, Argentina): aspectos estratigráficos, geológicos y geotectónicos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53(4):445-460.
- Barrozo, L.F. 2009. Microfácies ferríferas em testemunhos de sondagem no Devoniano Médio da Bacia do Parnaíba (Formação Pimenteira). Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 83 p.
- Becker, T.P. & Lynds, R. 2012. A geologic deconstruction of one of the world's largest natural accumulations of CO₂, Moxa Arch, southwestern Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 96, 1643-1664.
- Becker, R.T., Königshof, P. & Brett, C.E. 2016. Devonian climate, sea level and evolutionary events: an introduction. *J. Geol. Soc.* 423, 1–10 London, Special Publications
- Bjørlykke, K., Nedkvitne, T., Ramm, M., & Saigal, G. C. 1992. Diagenetic processes in the Brent Group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 61(1), 263-287.

- Burns, L.K. & Ethridge, F.G. 1979. Petrology and diagenetic effects of lithic sandstones: Paleocene and Eocene Umpqua Formation, southwest Oregon. In: Aspects of Diagenesis, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 26 (Ed. by P.A. Scholle and P.R. Schluger), Tulsa, OK, pp. 307–317.
- Blakey, R. 2019. Global paleogeography and tectonics in deep time series. <http://deeptimemaps.com/global-paleogeography-and-tectonics-in-deep-time-series>.
- Bucher, W.H. 1918. On oolites and spherulites. *J. Geol.*, 26: 583--609.
- Burkhalter, R.M. 1995. Ooidal ironstones and ferruginous microbialites: origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains). *Sedimentology*, 42, 57–74.
- Castro, D.L., Bezerra, F.H.R., Fuck, R.A. & Vidotti, R.M. 2016. Geophysical evidence of pre-sag rifting and post-rifting fault reactivation in the Parnaíba basin, Brazil. *Solid Earth Discussions*. <https://doi.org/10.5194/se-2016-21>.
- Caputo, M.V. 1984. Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern basins of Brazil. Tese de doutorado, California University, Santa Barbara, 583 p.
- Chan, M.A. 1985. Correlations of diagenesis with sedimentary facies in Eocene sandstones, western Oregon. *J. Sed. Petrol.*, 55, 322–333.
- Choquette, P.W. & Pray, L. 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 54, 207-250.
- Collin, P. Y., Loreau, J. P. & Courville, P. 2005. Depositional environments and iron ooid formation in condensed sections (Callovian–Oxfordian, south-eastern Paris basin, France). *Sedimentology*, 52(6), 1357-1379. doi: 10.1111/j.1365-3091.2005.00728.x
- Collinson, J.D. & Thompson, D.B. 1988. *Sedimentary Structures*. Unwin–Hyman, London, 207 pp.
- Daly, M.C., Andrade, V., Barousse, C.A., Costa, R., McDowell, K., Piggott, N. & Poole, A.J. 2014. Brasiliano crustal structure and the tectonic setting of the Parnaíba Basin of NE Brazil: results of a deep seismic reflection profile: crustal structure of the Parnaíba Basin. *Tectonics* 33, 2102–2120.

- De Hon, R.A., Clawe, L.N., Washington, P.A. & Young, L.M. 1999. Formation of northern Louisiana ironstones. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, 31: 159–160.
- De Ros, L.F., Anjos, S.M.C. & Morad, S. 1994. Authigenesis of amphibole and its relationship to the diagenetic evolution of Lower Cretaceous sandstones of the Potiguar rift basin, northeastern Brazil. *Sed. Geol.*, 88, 253–266.
- De Ros, L.F., Golberg, K., Abel, M., Victoreti, F., Mastella, M. & Castro, E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the Petroledge® System. AAPG Annual Convention and Exhibition, Long Beach (Expanded Abstracts).
- De Ros, L.F. & Scherer, C.M.S. 2012. Stratigraphic controls on the distribution patterns of diagenetic processes, quality and heterogeneity of continental reservoirs from the Recôncavo Basin, Brazil, in: S. Morad, J. M. M. Ketzer, and L. F. De Ros, eds., *Linking diagenesis to sequence stratigraphy of sedimentary rocks: International Association of Sedimentologists Special Publication 45*.
- De Vleeschouwer, D., Crucifix, M., Bounceur, N. & Claeys, P. 2014. The impact of astronomical forcing on the Late Devonian greenhouse climate. *Glob. Planet. Chang.* 120, 65–80.
- Dickson, J.A.D. 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *J. Sediment. Res.* 36 (2), 491–505.
- Donaldson, W. S., Plint, A. G. & Longstaffe, F. J. 1999. Tectonic and eustatic control on deposition and preservation of Upper Cretaceous ooidal ironstone and associated facies: Peace River Arch area, NW Alberta, Canada. *Sedimentology*, 46(6), 1061-1086. doi: 10.1046/j.1365-3091.1999.00271.x
- Dronov, A. & Holmer, L. E. 1999. Depositional sequences in the Ordovician of Baltoscandia. *Acta Universitatis Carolinae - Geologica*, 43, 133–136. Retrieved from <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:uu:diva-38601>
- Dutta, P. K., & Suttner, L. J. 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate: II. Authigenic mineralogy. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56, 346–358.
- Ferretti, A. 2005. Ooidal ironstones and laminated ferruginous deposits from the Silurian of the Carnic Alps, Austria. *Boll. Soc. Paleont. It.* 44, p. 263–278.

- Freitas-Brazil, F.A. 2004. Estratigrafia de seqüências e processo diagenético: exemplo dos arenitos marinhos da Formação Ponta Grossa, noroeste da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 135 p.
- Garcia, A.J.V., Morad, S., De Ros, L.F. & Al-Aasm, I.S. 1998. Palaeogeographical, palaeoclimatic and burial history controls on the diagenetic evolution of reservoir sandstones: evidence from the Lower Cretaceous Serraria sandstones in the Sergipe-Alagoas Basin, NE Brazil. In: Morad, S., (Eds.), Carbonate Cementation in Sandstones. Blackwell Science, Oxford, 26, 107-141.
- Emery, D. & Robinson, A.G. 1993. Inorganic Geochemistry: Applications to Petroleum Geology. Oxford, Blackwell, 254p.
- Grahn, Y. & Caputo, M.V. 1992. Early Silurian glaciations in Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 99, 9–15.
- Grahn, Y., Young, C. & Borghi, L. 2008. Middle Devonian chitinozoan biostratigraphy and sedimentology in the eastern outcrop belt of the Parnaíba Basin, northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia* 11, 137–146.
- Grahn, Y., Horodyski, R.S., Mauller, P.M., Bosetti, E. & Ghilard, R.P. 2016. A marine connection between Parnaíba and Paraná basins during the Eifelian/Givetian transition: review and new data. *Revista Brasileira de Paleontologia* 19, 357–366.
- Góes, A.M.O. & Feijó, F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8, 57-68.
- Heikoop, J.M., Tsujita, C.J., Risk, M.J., Tomascik, T. & Mah, A.J. 1996. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia. *Geology* 24, 759–762.
- Hornibrook, E.R.C. & Longstaffe, F.J. 1996. Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater Formation, Alberta, Canada. *Clay Clay Miner.* 44 (1), 1–21.
- Kimberley, M. M. 1994. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova* 6, p. 116–132.
- Ketzer, J.M., Morad, S. & Amorosi, A. 2003. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. In: Worden, R.H., Morad, S., (Eds.), Clay cements in sandstones. Blackwell

Publishing Ltd. International Association of Sedimentologists Special Publication, 34, 42–59.

Kronen Jr., J.D. & Glenn, C.R. 2000. Pristine to reworked minerals of the verdine facies: keys to interpreting sequence stratigraphy and sequence condensation in mixed carbonate-siliciclastic fore-reef sediments (Great Barrier Reef). In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L., Lucas, J. (Eds.), *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM Special Publication 66, pp. 387–403.

Love, L.G. 1967. Early diagenetic iron sulphide in Recent sediments of the Wash, England. *Sedimentology*, 9, 327-352. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1967.tb01339.x>

Madon, M. B. H. 1992. Depositional setting and origin of berthierine oolitic ironstones in the lower Miocene Terengganu Shale, Tenggol Arch, offshore peninsular Malaysia. *Journal of Sedimentary Research*, 62(5), 899-916. doi: 10.1306/D4267A0A-2B26-11D7-8648000102C1865D

Manna, M. O., Scherer, C. M. S., Bállico, M. B., Reis, A. D. D., Moraes, L. V., Ferrari, L. A. B., Roisenberg, H. B. & Oliveira, V. G. D. 2021. Changes in fluvial architecture induced by discharge variability, Jaicós Formation (Silurian-Devonian), Parnaíba Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, 420, 105924. doi: 10.1016/j.sedgeo.2021.105924.

Majewski, W. 2000. Middle Jurassic concretions from Częstochowa (Poland) as indicators of sedimentation rates. *Acta Geologica Polonica* 50 (4), 431–439.

Mathisen, M.E. & McPherson, J.G. 1991. Volcaniclastic deposits: implications for hydrocarbon exploration. In: *Sedimentation in Volcanic Settings*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 45 (Ed. by R.V. Fisher and G.A. Smith), Tulsa, OK, pp. 27–36.

Martins, L.P. 2019. Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (170 pp)

McKinley, J.M., Worden, R.H. & Ruffell, A.H. 2003. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. In: (Worden, R.H. Morad, S., eds.) *Clay Mineral Cements in Sandstones* (Eds R.H. Worden & S.

- Morad). Spec. Publs Int. Assoc. Sediment., No. 34, pp. 109-128. Blackwell Publishers, Oxford.
- Memória, S. C., Netto, R. G., Andrade, L. S., Sedorko, D., Cisneros, J. C. & Agostinho, S. M. 2021. Ichnofauna from the Silurian-Devonian beds of the Parnaíba Basin at Poti River Canyon (Piauí State, NE Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103376. doi: 10.1016/j.jsames.2021.103376.
- Miall, A.D. 1996. *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology*. Springer, Berlin (582 pp.).
- Milani, E.J. & Zalán, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. *Episodes* 22, 199 – 205.
- Morad, S., Ben Ismail, H.N., De Ros, L.F., Al-Aasm, I.S. & Serrhini, N.-E. 1994. Diagenesis and formation water chemistry of Triassic reservoir sandstones from southern Tunisia. *Sedimentology*, 41, 1253–1272. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1994.tb01452.x>
- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: Morad, S., (Ed.), *Carbonate cementation in sandstones*: Blackwell Publishing Ltd., International Association of Sedimentologists Special Publication 26, 1-26.
- Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J.M. & De Ros, L.F. 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs: A review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *AAPG Bulletin* 94, 1267–1309.
- Morad, S., Ketzer, J. & De Ros, L. 2012. Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy: An Integrated Tool for Understanding and Predicting Reservoir Quality Distribution. In: Morad, S., Ketzer, J.M., De Ros, L. F., (Eds.), *Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy*. John Wiley & Sons, 45, 1-36. <https://doi.org/10.1002/9781118485347.ch1>
- Moraes, M.A.S. & De Ros, L.F. 1990. Infiltrated clays in fluvial Jurassic sandstones of Recôncavo Basin, northeastern Brazil. *J. Sediment. Petrol.* 60, 809–819.
- Oliveira, L.C. & Pereira, E. 2011. Ocorrência de Ironstones no Devoniano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(3): 447-462.
- Odin, G.S. 1975. Les glauconies, constitution, formation, age (Ph.D. thesis) : l'Universite Pierre et Marie Curie de Paris, Paris, 250 p.

- Odin, G.S. 1988. Green Marine Clays, Oolitic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies—A Comparative Study: Amsterdam, Elsevier, *Developments in Sedimentology* 45, 445 p.
- Odin, G.S. 1990. Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: The verdine facies. *Clay Minerals*, 25, 477–483. doi:10.1180/claymin.1990.025.4.06
- Odin, G.S. & Matter, A. 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 28, 611–641.
- Pereira, E., Rodrigues, R., Souza, M.S.P. & Bergamaschi, S. 2009. Chemostratigraphy applied to Paleozoic black-shale intervals. AAPG International Conference and Exhibition, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 15–18.
- Pereira, E., Rodrigues, R., Bergamaschi, S. & Souza, M.S.P. 2010. Caracterização quimioestratigráfica do Devoniano Inferior da Bacia do Paraná. *Memórias - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico*. vol 14. Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, pp. 349–353.
- Pufahl, P.K., Squires, A.D., Murphy, J.B., Quesada, C. Lokier, S.W., Álvaro, J.J. & Hatch, J. 2020. Ordovician ironstone of the Iberian margin: Coastal upwelling, ocean anoxia and Palaeozoic biodiversity. *The Depositional Record*, 6, 581–604.
- Purnachandra, R.V., Lamboy, M. & Dupueble, P.A. (1995) Verdine and other associated authigenic (glaucony, phosphate) facies from the surficial sediments of the southwestern continental margin of India. *Mar. Geol.*, 111, 133–158.
- Purnachandra, R.V., Lamboy, M. & Dupueble, P.A. 1995. Verdine and other associated authigenic (glaucony, phosphate) facies from the surficial sediments of the southwestern continental margin of India. *Mar. Geol.*, 111, 133–158.
- Pye, K., Dickson, J.A.D., Schiavon, N., Coleman, M.L. & Cox, M. 1990. Formation of siderite–Mg–calcite–iron concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology*, 37, 325–343.
- Ribeiro, C.C. & Dardenne, M.A. 1978. In: SBG (Ed.), *O minério de ferro da Formação Pimenteiras na borda SW da Bacia do Maranhão (Goiás)*. vol 4. Congresso Brasileiro de Geologia, 30, Anais, pp. 1583–1595.
- Ribeiro, C.C. 1984. *Caracterisation sédimentologique et géoqchimique d'un milieu sédimentaire. Cas du Devonien Moyen et Supérieur de la Región de Paraíso do Norte – Miranorte (Bassin de Maranhão – Goiás – Brésil)*. Tese de Doutorado

(3º ciclo), Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, Institute Nacional Polytechnique (França). 230p.

- Rodrigues, A. G. 2012. Padrões composicionais e diagenéticos da seção rifte no campo de Caioba, Bacia de Sergipe-Alagoas. Porto Alegre, 107p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Seeman, U. & Scherer, M. 1984. Volcaniclastics as potential hydrocarbon reservoirs. *Clay Mineral.*, 9, 457–470.
- Sturesson, U. 1992. Volcanic ash; the source material for Ordovician chamosite ooids in Sweden. *Journal of Sedimentary Research*, 62(6), 1084–1094. <https://doi.org/10.1306/D4267A55-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Sturesson, U. 1995. Llanvirnian (Ord.) iron ooids in Baltoscandia: element mobility, REE distribution patterns, and origin of the REE. *Chemical Geology*, 125(1-2), 45-60. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00076-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00076-X).
- Sturesson U., Heikoop J.M. & Risk M.J. 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids—a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 136: 137-146.
- Spotl, C. & Wright, V.P. 1992. Groundwater Dolocretes from the Upper Triassic of the Paris Basin, France — a case study of an arid, continental diagenetic facies. *Sedimentology* 39 6 , Ž . 1119–1136.
- Tribaldos, V.R. & White, N. 2018. Implications of preliminary subsidence analyses for the Parnaíba cratonic basin. In: Daly, M.C., Fuck, R.A., Julià, J., Macdonald, D.I.M., Watts, A.B. (Eds.), *Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil*. Geological Society, London, Special Publications 472, pp. 147–156.
- Trindade, V.S.F., Carvalho, M.A. & Borghi, L. 2015. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: paleoenvironmental implications. *J. S. Am. Earth Sci.* 62, 164–175.
- Taylor, K.G., Simo, J.A., Yocum, D. & Leckie, D.A. 2002. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous Western Interior Seaway: the Peace River Formation, Alberta, Canada, and the Castlegate Sandstone, Utah, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 72, p. 316-327.

- Thamban, M. & Purnachandra, R.V. 2000. Distribution and composition of verdine and glaucony facies from the sediments of the western continental margin of India. In: Marine Authigenesis; from Global to Microbial, Society for Sedimentary Geology Special Publication 66 (Ed. by C.R. Glenn, L.L. Prevot and J. Lucas), Tulsa, OK, pp. 233–244.
- Tucker, M.E. 2009. Sedimentary Petrology, an introduction to the origin of Sedimentary Rocks. Blackwell Science, Malden. 3rd ed. 262 p.
- Van Houten, F. B. & Bhattacharyya, D. P. 1982. Phanerozoic oolitic ironstones--geologic record and facies model. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 10, n. 1, p. 441-457.
- Van Houten, F. B. & Purucker, M. E. 1984. Glauconitic peloids and chamositic ooids - favorable factors, constraints, and problems. *Sedimentary Geology*, 37(3-4), 303-322. doi: 10.1016/0037-0738(84)90060-2
- Van Houten, F.B. 2000. Ooidal ironstones and phosphorites - a comparison from a stratigrapher's view. In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L. and Lucas, J. (Eds.) *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM Special Publication, 66, 127–132.
- Vaz, P.T., Rezende, N.G.A.M., Wanderley Filho, J.R. & Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 253-263.
- Worden, R.H. & Burley, S.D. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. In: Burley, S.D., Worden, R.H. (Eds.), *Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient*. Blackwell Publishing Ltd. Reprint Series of the International Association of Sedimentologists, Oxford, 4, 3–44.
- Worden, R.H., Morad, S., 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. In: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Quartz Cementation in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 29, pp. 1–20.
- Worden, R.H. & Morad, S., 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Clay Mineral Cements in Sandstones*. Blackwell Publishing Ltd.
- Young T.P. 1989a. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. In Young T.P. & Taylor W.E.G. (Eds.), *Phanerozoic Ironstones*. Geological Society Special Publication, 46: ix-xxv.

- Young T.P. 1989b. Eustatically controlled ooidal ironstone deposition: facies relationships of the Ordovician open-shelf ironstones of Western Europe. In: Young T.P. & Taylor W.E.G. (Eds.), *Phanerozoic Ironstones*. Geological Society Special Publication, 46: 51-63.
- Young T.P. 1992. Ooidal ironstones from Ordovician Gondwana: a review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 99: 321-347.
- Young, C.G.K. 2006. Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba). Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 174p.
- Walker, R.G. & James, N.P. 1996. *Facies Models: Response to Sea Level Change*. Geological Association of Canada, pp. 532.
- Witkowska, M. 2012. Palaeoenvironmental significance of iron carbonate concretions from the Bathonian (Middle Jurassic) ore-bearing clays at Gnaszyn, Kraków-Silesia Homocline, Poland. *Acta Geol. Pol.* 62, 307–324.
- Zuffa, G. G. 1980. Hybrid arenites: their composition and classification: *Jour. Sed. Petrology*, V. 50, p. 21-29.
- Zuffa, G.G. 1985. Optical analysis of arenites: Influence of methodology on compositional results. In: (Ed Zuffa, G.G). *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 148, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, pp. 165–189.

9 ARTIGO SUBMETIDO

Submission Confirmation for Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil: Implications for the environmental evolution of northern Gondwana

The Journal of Sedimentary Research <em@editorialmanager.com>

Ter, 18/04/2023 18:36

Para: Matheus Moreira Schirmbeck <schirmbeck@live.com>

Dear Mr. Schirmbeck,

Your submission entitled "Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil: Implications for the environmental evolution of northern Gondwana" has been received by journal Journal of Sedimentary Research

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to

<https://na01.safelinks.protection.outlook.com/?url=https%3A%2F%2Fwww.editorialmanager.com%2Fsepm-jsr%2F&data=05%7C01%7C%7C5c35e55b32464c22343d08db4054feca%7C84df9e7fe9f640afb435aaaaaaaaaaaa%7C1%7C0%7C638174506007490525%7CUnknown%7CTW/FpbGZsb3d8eyJWljojMC4wLjAwMDAiLCJQIjoiV2luMzliCjBTi6lk1haWwiiLCJXVCi6Mn0%3D%7C3000%7C%7C%7C&odata=Qd3jhN2pyGGCLigs68Ab2PRvIvzcpGPChQVVRtO3Ho%3D&reserved=0>

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Sedimentary Research

Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil: Implications for the environmental evolution of northern Gondwana

Matheus Moreira Schirmbeck^{*1}, Amanda Goulart Rodrigues¹, Leonardo Borghi² and Luiz Fernando De Ros¹

*Corresponding author: schirmbeck@live.com

¹ Postgraduate Program in Geosciences, Geoscience Institute, Federal University of Rio Grande do Sul.

² Sedimentary Geology Laboratory (Lagesed), Geoscience Institute, Federal University of Rio de Janeiro.

Abstract

The Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin contain ironstones and organic-rich sediments that globally coincide with greenhouse conditions, increase in weathering, reduction of oceanic circulation, and black shale deposition. This succession provides insight into the evolution of the northern Gondwana epeiric sea margin. This study aims to contribute to the understanding of the interrelation between depositional and shallow diagenetic processes of the Silurian-Devonian units of the Parnaíba Basin, specifically regarding the genesis of iron minerals that compose the ooidal ironstones of the Devonian Itaim and Pimenteiras formations. The Jaicós Formation (Silurian) was formed by a braided fluvial system with two distinct flow and discharge conditions, and eodiagenesis marked by clay infiltration and authigenesis of kaolinite booklets and vermicular aggregates. Incipient mesodiagenesis is indicated by partial illitization of kaolinite, quartz discontinuous overgrowths and outgrowths, and chlorite. The Itaim and Pimenteiras formations are composed of bioturbated heterolites, ooidal ironstones, intraclastic conglomerates, and shales, deposited in a deltaic to neritic, storm-dominated platform. Berthierine ooids were formed by direct precipitation or through early transformation of precursor clays, under low siliciclastic sedimentation rates and transgressive conditions, alternating with periods of reworking by storm currents. Eodiagenetic microcrystalline siderite formed along the redox boundary between oxic/bioturbated and anoxic zones. Bioturbation processes promoted concentration of the berthierine ooids under low sedimentation rates.

Keywords: Berthierine ooids; Diagenesis; Parnaíba Basin; Silurian-Devonian; Marine deposits

1. Introduction

The Silurian-Devonian interval in the giant intracratonic Parnaíba Basin (NE Brazil) is characterized by distinct depositional environments and diagenetic aspects. The Jaicós Formation is representative of a braided fluvial system (Góes and Feijó, 1994; Vaz et al., 2007; Manna et al., 2021) with a typically continental humid to semi-arid climatic and eodiagenetic context (Manna et al., 2021). On the other hand, the Itaim and Pimenteiras formations represent a deltaic system dominated by storms, tides, and a neritic platform with ironstones and phosphates (Vaz et al., 2007; Grahn et al., 2008; Trindade et al., 2015; Martins, 2019; Abram & Holz, 2020; Memoria et al., 2021).

The Devonian sedimentary sequence of the Parnaíba Basin comprises a significant interval with oolitic ironstones and associated rocks, which provide an opportunity for studying the evolution of the depositional environments, climate and shallow diagenetic processes, with a focus on the oceanic record in northern Gondwana (Ribeiro and Dardenne, 1978; Ribeiro, 1984; Abram et al., 2011; Amaro et al., 2012; Amaral et al., 2013; Abram & Holz, 2020). Furthermore, ironstones are good stratigraphic correlation markers due to their continuity throughout the basin, and their small thickness (Van Houten & Bhattacharyya, 1982).

However, there is a broad discussion about the genesis of berthierine ooids regarding the hydrodynamic energy conditions, and their relation to sea level fluctuations (Young, 1989b, Young, 1992). Their concentric structure is believed to result from variations in the chemical conditions of the depositional environment, such as fluctuations in salinity or pH levels, or changes in the source of sediment input (e.g., Astini, 1998). Furthermore, the berthierine-chamosite ooids require a reducing environment for their generation, which is quite different from the environment in which carbonate ooids typically form (i.e., shallow, oxygenated environments; Odin et al., 1988).

The understanding of the paleoenvironmental conditions of these deposits still requires further studies, especially to unravel the specific conditions that promoted the formation of ooids in ironstones, and to clarify the hydrodynamic regime and the ocean chemistry that controlled their origin and evolution. Thus, the main objective of this study is to understand the depositional and diagenetic conditions of the Silurian-Devonian deposits of southern Parnaíba Basin, focusing on the genesis of the iron minerals that compound the ooidal ironstones and associated rocks.

2. Geological Setting

The intracratonic Parnaíba Basin (Fig. 1) is located in northeastern Brazil, occupying an area about 666,000 km² across Piauí, Maranhão, Pará, Tocantins, Bahia and Ceará states (Góes and Feijó 1994). The basin has an elliptical shape, with its NE–SW axis approximately 1,000 km long, and an up to 3,500 m thick sedimentary column in the depocenter (Grahn and Caputo, 1992). Its tectonic history initiated in early Paleozoic with thermally induced rifting, followed by a long-term subsidence related to the stabilization of the South American Platform (Daly et al., 2014; Castro et al., 2016; Tribaldos and White, 2018; Abram & Holz, 2020).

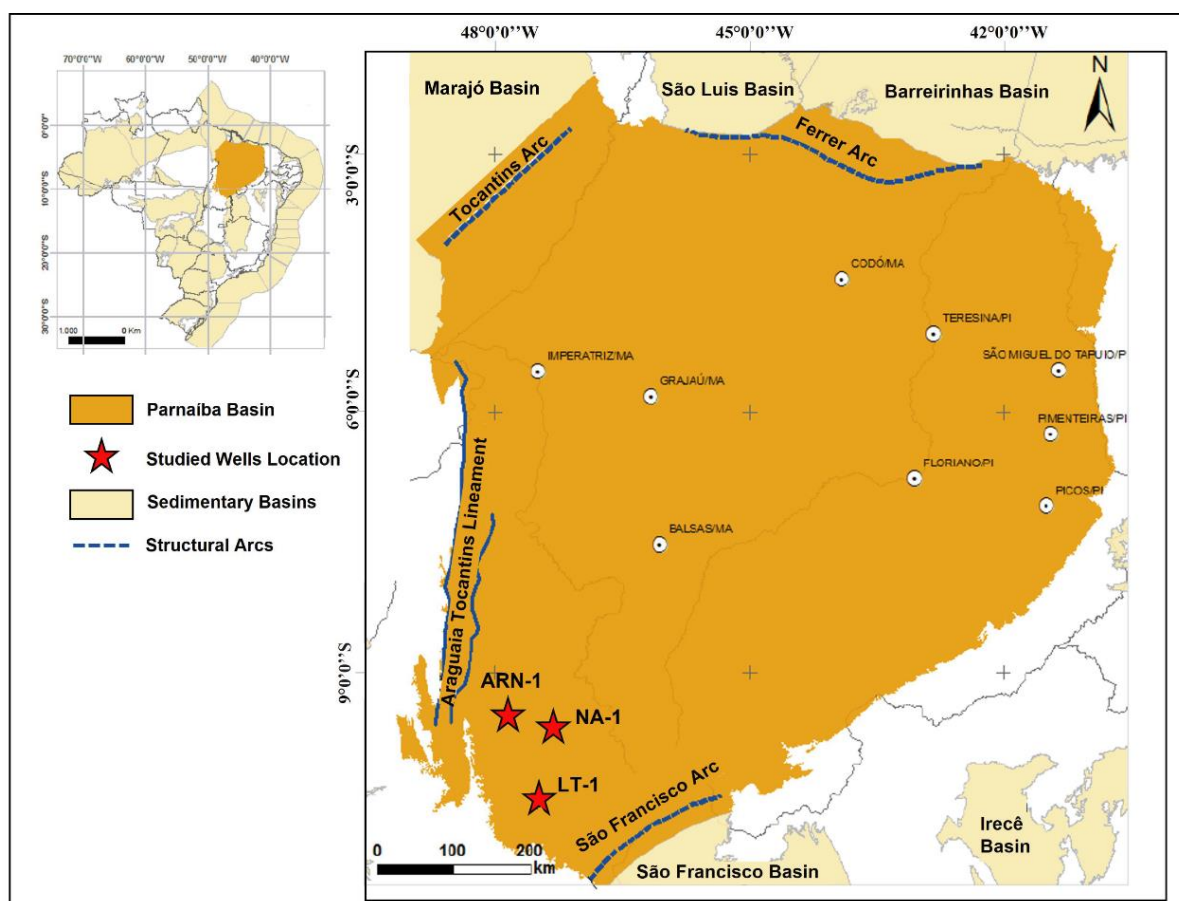


Figure 1. Location map of Parnaíba Basin with the studied wells. Modified from Martins (2021).

The sedimentary record of the basin is subdivided into five supersequences: Silurian, Mesodevonian-Eocarboniferous, Neocarboniferous-Eotriassic, Jurassic and Cretaceous, which are delimited by unconformities that extend over the entire basin (Vaz et al., 2007). The studied interval corresponds to the Silurian and Devonian-Mississippian supersequences (Fig. 2 and 3), in an area located in the southwestern part of the Parnaíba Basin (Fig. 1), which records a variety of depositional

environments that evolved from continental contexts to the establishment of an Epeiric sea on Gondwana (Vaz et al., 2007).

Extensive deposition took place on northern Gondwana in the Parnaíba and Amazonas basins, which were connected to the North to the Rheic Ocean (Aceñolaza et al., 2002). There was no connection with the Paraná basin, located in southern Gondwana, at least during the Pragian-Eifelian (Almeida and Carneiro, 2004; Grahn et al., 2016). Paleontological reconstructions and faunal data suggest that the climate was cool to warm temperate in the Parnaíba Basin during the Devonian (Pereira et al., 2009, 2010; De Vleeschouwer et al., 2014; Blakey, 2019; Abram & Holz, 2020).

The Silurian Supersequence comprises siliciclastic deposits of the Serra Grande Group (Vaz et al., 2017; Memoria et al., 2021) over a Precambrian basement. The basal Serra Grande Group is composed of conglomeratic and medium- to coarse-grained sandstones from braided glacial rivers and deltaic lobes of the Ipu Formation. They were covered by dark gray and black shales, siltstones and micaceous sandstones of the Tianguá Formation, interpreted as deposited in a shallow marine shelf setting (Caputo, 1984), and by medium- to coarse-grained sandstones of the Jaicós Formation, deposited in a braided river setting (Góes and Feijó, 1994; Vaz et al., 2007). The Devonian Canindé Group, deposited unconformably over the Serra Grande Group (Fig. 3) is subdivided into the Itaim, Pimenteiras, Cabeças and Longá formations. The basal, fine- to medium-grained sandstones and bioturbated shales of the Itaim Formation, were deposited in deltaic and tidal-dominated platforms (Vaz et al., 2007; Grahn et al., 2008; Trindade et al., 2015; Abram & Holz, 2020). The Pimenteiras Formation is represented by very fine-grained sandstones and dark-gray to black shales, deposited in a storm wave-dominated shelf, in a neritic setting (Góes and Feijó, 1994; Martins, 2019; Abram & Holz, 2020). The Cabeças Formation comprises fine- to coarse-grained sandstones interbedded with mudrocks, deposited in deltaic, storm and tidal-dominated platforms. Black shales interbedded with fine-grained sandstones, deposited in deltaic and tidal plains, represent the Longá Formation deposits (Vaz et al., 2007).

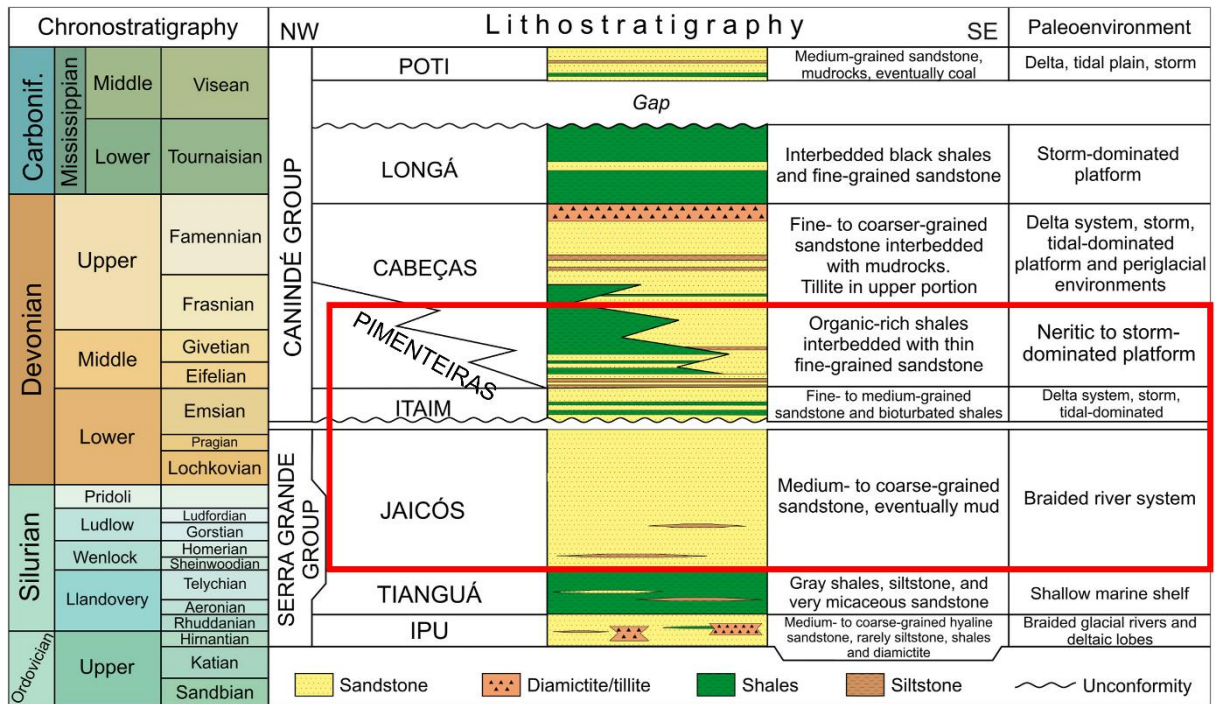


Figure 2. Lithostratigraphic chart and interpreted paleoenvironments of the Serra Grande and Canindé groups, with the studied interval marked in red. Modified from Memoria et al. (2021).

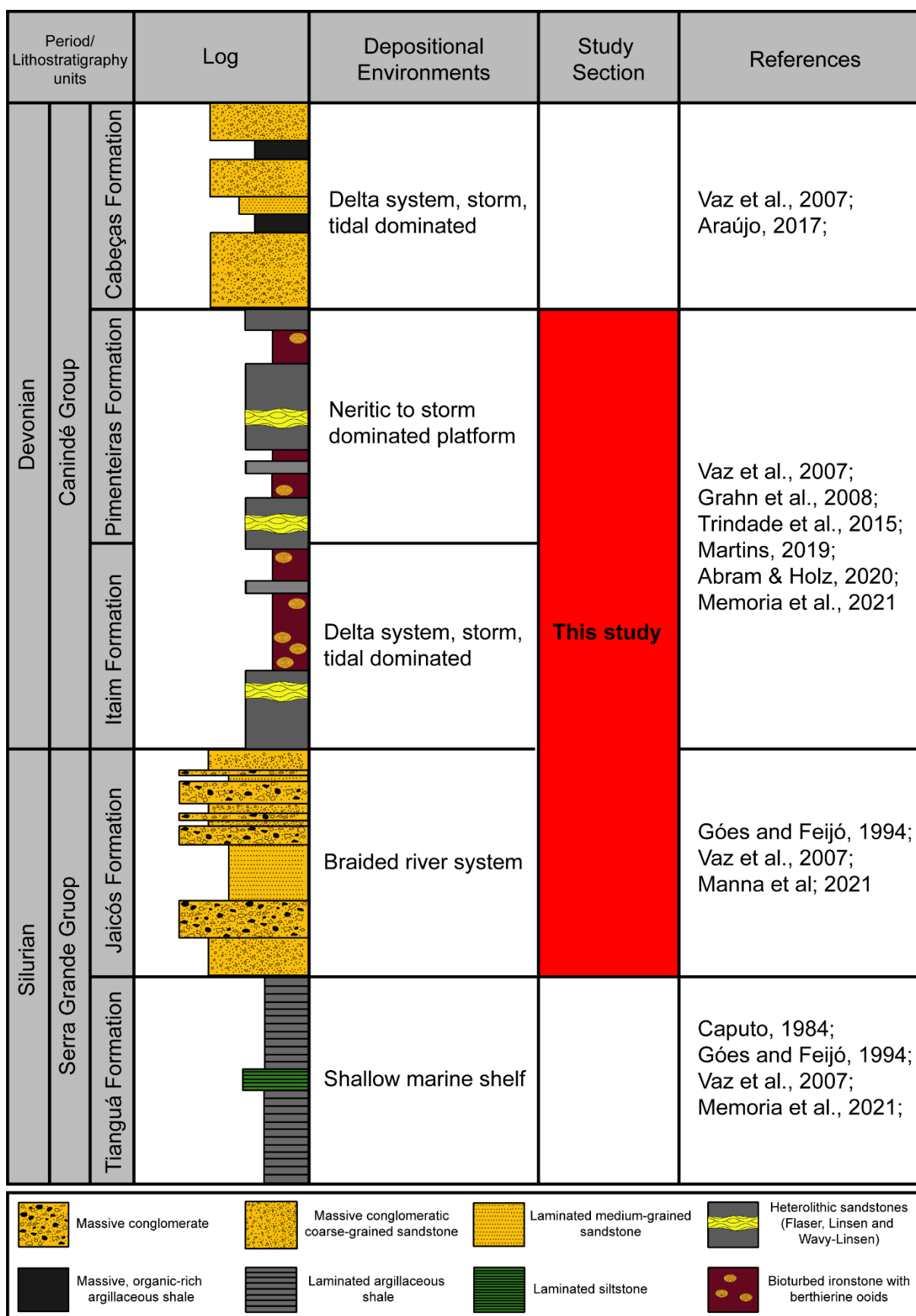


Figure 3. Composite stratigraphic log and interpreted depositional environments for the Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin.

The main petroleum system of the basin is the Pimenteiras-Cabeças system, which source rocks are the radioactive marine shales of the Pimenteiras Formation (2% to up to 6 % TOC), deposited in a global anoxic event represented by a maximum flooding surface (Rodrigues, 1995), and reservoirs are the up to 250 m thick deltaic sandstones of the Cabeças Formation, characterized by high permeability and up to 26% porosity. Martins (2019) recognized a good to moderate gas generating potential (TOC 1.5% - 3.2%) at the eastern part of the basin. To the southwest, samples with the same TOC contents showed moderate gas generating potential. The presence of unsaturated compounds suggests buried limited burial after the Lower Carboniferous deposition. Gas fields with higher production are associated with thick diabase intrusions, which thermally affected the Pimenteiras Formation (Martins, 2019). The Parnaíba Basin emerges as the second largest onshore gas producer in Brazil, with reserves of around 15.3 billion m³ of natural gas (Araújo, 2015). Recently, a new discovery of great potential was made in Block PN-T-102A (MA), with an initially estimated average volume of 6.78 billion cubic meters of natural gas (Eneva, 2022).

3. Materials and Methods

For this study, detailed petrographic analysis was performed on 68 thin sections prepared from core samples of Aparecida Rio Negro-1 (ARN-1-TO), Lagoa do Tocantins (LT-1-TO) and Novo Acordo-1 (NA-1-TO) wells. These wells were acquired by the Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ), during the Conexão Project (PROFEX/CENPES/PETROBRAS). Detailed facies description was executed in 1:50 scale of the 210-110 m interval of ARN-1-TO well, focusing on the ironstones and associated rocks of the Itaim and Pimenteiras formations. The thin sections were prepared from samples impregnated with blue epoxy resin and analyzed in polarized transmitted light microscopes (Zeiss Imager A1; AxioCam Mrc). Staining with a hydrochloridric solution of Alizarin red-S and potassium ferricyanide was applied to differentiate the carbonate minerals (Dickson, 1965). Quantitative petrography was performed using the Gazzi-Dickinson method (cf. Zuffa, 1985), by counting 300 points per sample to evaluate primary detrital and diagenetic constituents, paragenetic relationships and pore types. Petrographic descriptions were acquired, stored and processed using the Petroledge© software (De Ros et al., 2007).

Scanning electron microscopy was performed on six gold-coated thin sections and six rock chip samples to characterize the morphological and textural relation between primary and diagenetic constituents under secondary electrons (SEI) and backscattered electrons (BSE) modes. The equipment was a JEOL JSM-6610LV scanning electron microscope, at the Geological Isotopic Laboratory (LGI) of the Rio Grande do Sul Federal University (UFRGS). The qualitative chemical composition of primary and diagenetic constituents was determined with a coupled Bruker XFLASH 5030 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The analytical conditions were a voltage range of 15-20 kV, spot size of 60, working distance of 10-14 mm, and counting time of 60 s.

The clay mineralogy of ten selected samples was analyzed through X-ray diffraction using a *Bruker D8 Advance* diffractometer from the Rio Grande do Sul Federal University (UFRGS). The clay (< 4 µm) fractions were analyzed on air dried, glycol-saturated, and heated samples. The diffractograms were interpreted using the software *DIFFRAC.EVA V5.1* and the *Powder Diffraction File 2021* data bank, provided by the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

4. Results

Twelve depositional facies were recognized in the ARN-1-TO well cores (210 to 110 m, Fig. 4), which are grouped into six facies associations (Table 1; Fig. 4). The Jaicós Formation (Table 1; Fig. 4) is composed mainly of massive conglomeratic sandstones and conglomerates, ascribed to fluvial channels and gravel bar facies associations respectively. These deposits are grouped and interpreted as a result of a braided fluvial system. However, the Itaim and Pimenteiras formation (Table 1; Fig. 4), separated exclusively by chitinozoans data (Grahn, 2008), are represented by ooidal ironstones (Io), intraclastic conglomerates (Cmi) and berthierine-siliciclastic hybrid arenites (*sensu* Zuffa, 1980) related to inner shelf facies association, massive sandstones associated to upper shoreface facies association, bioturbated heterolites (Hb), hummocky sandstones (Shcs) and laminated micaceous fine-grained sandstones (Slm), grouped into a lower shoreface facies association, and black laminated to massive shales (Fm) from offshore environment. These deposits are ascribed to a storm-dominated platform and to a neritic environment (Table 1; Fig. 4). These formations were deposited unconformably over the early Devonian Jaicós Formation fluvial deposits, on as a widespread erosional unconformity with sub-parallel contact,

marked by sets of coarse-grained sandstones that are covered by marine heterolites (Caputo et al., 2006; Abram & Holz, 2020).

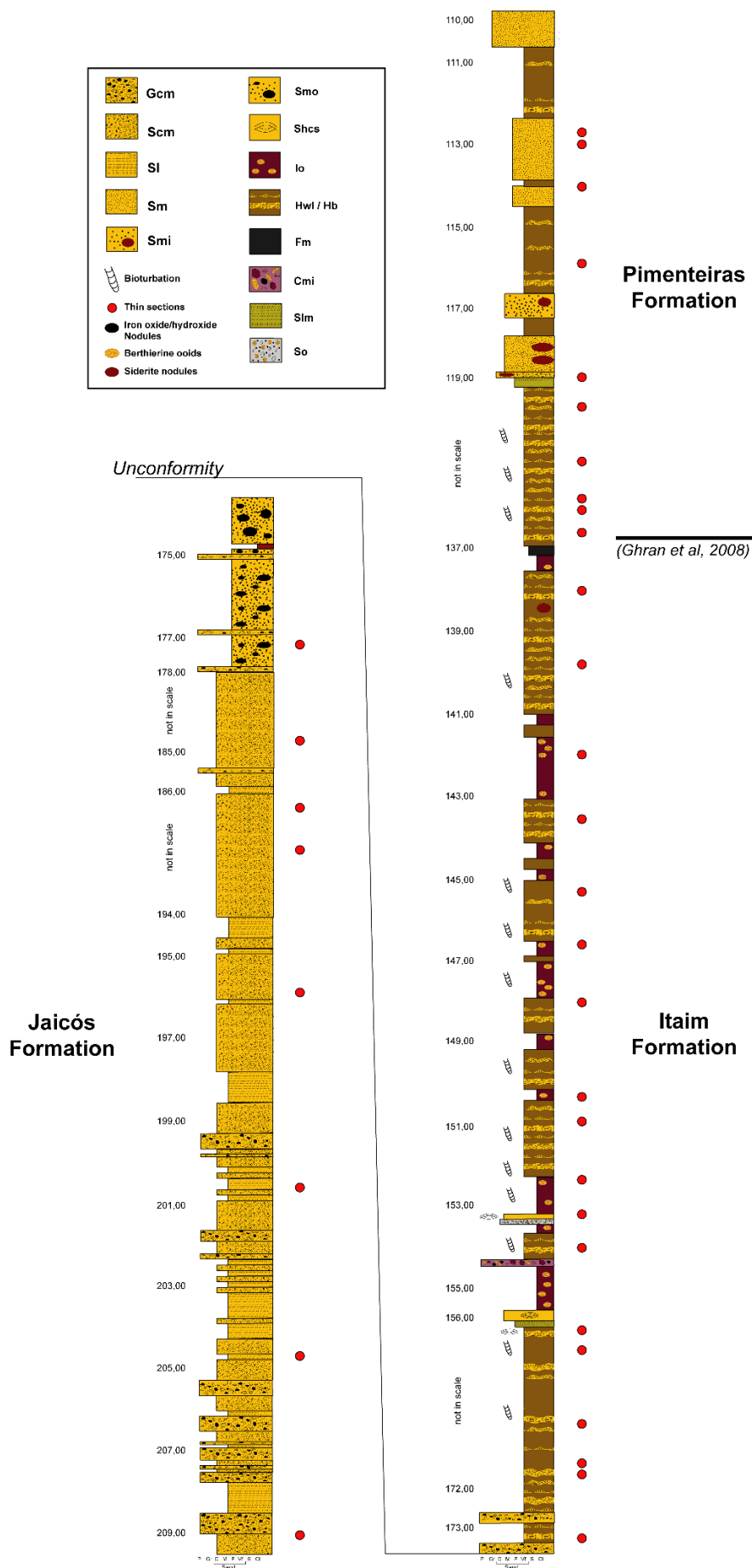


Figure 4. Sedimentologic log of the 210 to 100 m interval of the ARN-1-TO well.

Table 1. Facies description, interpretation and associations for the Jaicós, Itaim and Pimenteiras formations in the ARN-1-TO well.

Jaicós Formation			
Code	Lithofacies	Interpretation	Facies Association
Gcm	Massive granule to pebbly conglomerates, clast-supported, poorly to very poorly-sorted, composed of a sandy matrix and rounded to subrounded pebbles of sandstone and metamorphic rock fragments.	Rapid deposition from highly concentrated sediment flows or flow-turbulent flow (Miall, 1977).	Gravel Bar (Miall, 1996; Blair, 2000)
Sl	Medium-grained reddish sandstones with plane-parallel laminations marked by granulometric variations (fine to medium-grained sands), arkose, moderated to well sorted.	Transition between subcritical and supercritical flows. High fluctuations in discharges during sheetfloods or changes in depth of water blade. Washed-out dunes, unconfined high energy flows (Harms et al., 1982). Supercritical laminated sheet (Manna et al., 2021).	Supercritical laminated sheet (Manna et al., 2021). Sandy fluvial channel (Miall, 1996; Fielding et al., 2006; Scherer et al., 2007).
Scm	Coarse to medium-grained massive sandstones, arkose to subarkose, grayish to reddish in color, with granule and pebble grains, rounded to subrounded grains, moderate to poorly sorted.	Rapid deposition of hyperconcentrated flows or later deformation by fluidization (Miall, 1977; Lowe, 1975; Owen, 1987).	Gravel Bar (Miall, 1996; Blair, 2000)
Sm	Medium-grained massive sandstone, subarkose to quartzarenite, white to grayish in color, moderately to well sorted. Scattered iron nodules and sandy iron-stained intraclasts.	Rapid deposition of hyperconcentrated flows or later deformation by fluidization (Miall, 1977; Lowe, 1975; Owen, 1987).	Fluvial channel (Walker and James, 1992; Allen, 1993; Scherer et al., 2007; Ghazi and Mountney, 2009)

Itaim and Pimenteiras formations

Code	Lithofacies	Interpretation	Facies Association
Hb	Heterolithic-bedded deposits, characterized by intercalation of very fine to fine-grained sandstones and laminated mudstones, grayish to green, characterized by symmetrical and asymmetrical oscillations wave ripples and intense bioturbation.. Heterolytic flaser, linsen and wave-linsen lithofacies are common.	Alternation between traction generated by oscillatory flow (asymmetrical and symmetrical ripples) and suspension processes (Reineck and Sing, 1973). Fluidization and bioturbation processes deforming the structures (Lowe, 1975; Owen, 1987).	Lower shoreface and offshore environments (Walker and Plint, 1992).
Io	Ooidal ironstones occur intensely bioturbated, composed of fine to coarse sand size berthierine ooids (0,1 to 0,8 mm) with siliciclastic nuclei, slightly deformed or preserved, preferentially located in bioturbated areas within a siderite replacive matrix. Siderite, phosphate and pyrite nodules and concretions, and iron silicate coated grains associated.	Authigenic precipitation in suboxic to anoxic environment associated with organic rich sediments. Syndepositional reworking by storm events (e.g. Pufahl and Grimm, 2003; Oliveira and Pereira, 2011). Fluidization and bioturbation processes deforming the structures (Lowe, 1975; Owen, 1987).	Inner shelf with variable geochemistry conditions, from suboxic to anoxic environment, associated with organic rich sediments (Abram & Holz, 2020).
Fm	Laminated to massive mudstones, gray to black in color, rarely interbedded with linsen heterolithes. Carbonaceous fragments are common.	Suspension settling of fine-grained sediments from weak currents or standing water (Miall, 1977). Lack of lamination probably related to flocculation of clay suspension. Settling of suspended sediments. Oxygen-depleted water reflecting more anoxic conditions.	Offshore environment. (Abram & Holz, 2020).
Sm	Mostly composed of fine to medium-grained subarkose white to grayish sandstone, well sorted, structureless. It may have iron and argillaceous nodules or concretions, as well as intraclasts of ferric composition.	Rapid deposition of hyperconcentrated flows or later deformation by fluidization (Miall, 1977; Lowe, 1975; Owen, 1987).	Upper Shoreface (Walker and Plint, 1992; Abram & Holz, 2020).
Shcs	Very fine to fine-grained white sandstones with hummocky cross stratification and mud laminations intercalated. Sets of 20 cm to 50 m thick.	Record of storm-emplaced sands merged with mud deposited during the waning phase of the storm (distal tempestites). Hummocky cross-bedded sandstones represent proximal tempestites (Abram & Holz, 2020).	Lower Shoreface (Walker and Plint, 1992; Abram & Holz, 2020).
Cmi	Intraclastic Sandy Conglomerates, intensely bioturbated with silt claystone pebbles (intensely replaced by microcrystalline siderite and framboidal pyrite) and sandstone clasts. Rounded bioturbations filled with clayey material, with internal circular organization marked by silts. Clay ooids (chamosite?) intensely compacted, forming muddy pseudomatrix.	Reworking of ironstones, heteroliths and fine sandstones by waves across the shelves and platforms (Walker and Plint, 1992; Allen, 1984).	Inner shelf (Walker and Plint, 1992; Abram & Holz, 2020).
So	Massive coarse-grained berthierine ooidal-siliciclastic arenite according to Zuffa (1980) is composed of partially to totally dissolved berthierine ooid particles and siliciclastic grains including quartz, K-feldspar, and plagioclase. The grains are moderately to well sorted, subangular to subrounded, and have medium sphericity. Intense oxidation.	Reworking of berthierinne ooidal particles and siliciclastic grains by waves across the shelves and platforms (Walker and Plint, 1992; Allen, 1984).	Inner shelf (Walker and Plint, 1992; Abram & Holz, 2020).
SIm	Laminated fine-grained to medium-grained sandstones, moderately to well sorted, arkose, with plane parallel lamination marked by concentration of micas and a high proportion of quartz, moderate sorting, and occasional thin layers of clay. Locally bioturbated and with fluidization. They commonly have tasmanites algae.	This rock type indicates variations in sedimentation rate in the lower to middle shoreface (Pemberton et al., 2012), and primarily represents well-preserved fair weather periods.	Lower Shoreface (Walker and Plint, 1992; Abram & Holz, 2020).

4.1. Jaicós Formation

4.1.1. Facies and facies associations

The Jaicós Formation is composed of fine to coarse-grained sandstones, locally slightly conglomeratic, and of massive conglomerates. The grains are predominantly subrounded and moderately sorted (*sensu* Folk 1980). Four lithofacies (Cgm; Sl; Scm; Sm; Table 1) were identified for the studied interval of ARN-1-TO well (210 to 100 m), which are grouped into two facies associations (Gravel bar and Fluvial Channel; Table 1).

Gravel bars are characterized by clast-supported, pebble to boulder, massive conglomerates and conglomeratic sandstones. Conglomeratic sandstones (Scm; Fig. 5) are medium to coarse-grained with granule-pebble clasts, massive, with rounded to subrounded grains, moderate to poor sorting, and , meter-thick (1 to 10 m) beds with abrupt contacts. Massive conglomerates (Gcm; Fig 5) are granule to pebbly, clast-supported, poorly- to very poorly sorted, approximately 50 cm thick, composed mainly of a grayish sandy “matrix” and rounded to subrounded pebble size clasts (Sl facies) of reddish and grayish sandstone, and metamorphic rock fragments (Fig. 5).

Sandy fluvial channel deposits correspond mainly to reddish laminated sandstones and massive white to grayish sandstones, intercalated with the coarse-grained and conglomeratic sandstones with sharp/abrupt basal contacts. Laminated sandstones (Sl; Fig. 5) are composed of medium grained reddish sandstones, with rounded to subrounded grains, moderately- to well-sorted, with plane-parallel lamination in intercalated whitish and reddish layers marked by compositional differences, associated to an upper flow regime and to a transition between subcritical and supercritical flows. Massive sandstones (Sm; Fig. 5) are mostly medium-grained, moderately- to well–sorted, locally with iron oxide/hydroxide nodules and red mud intraclasts.

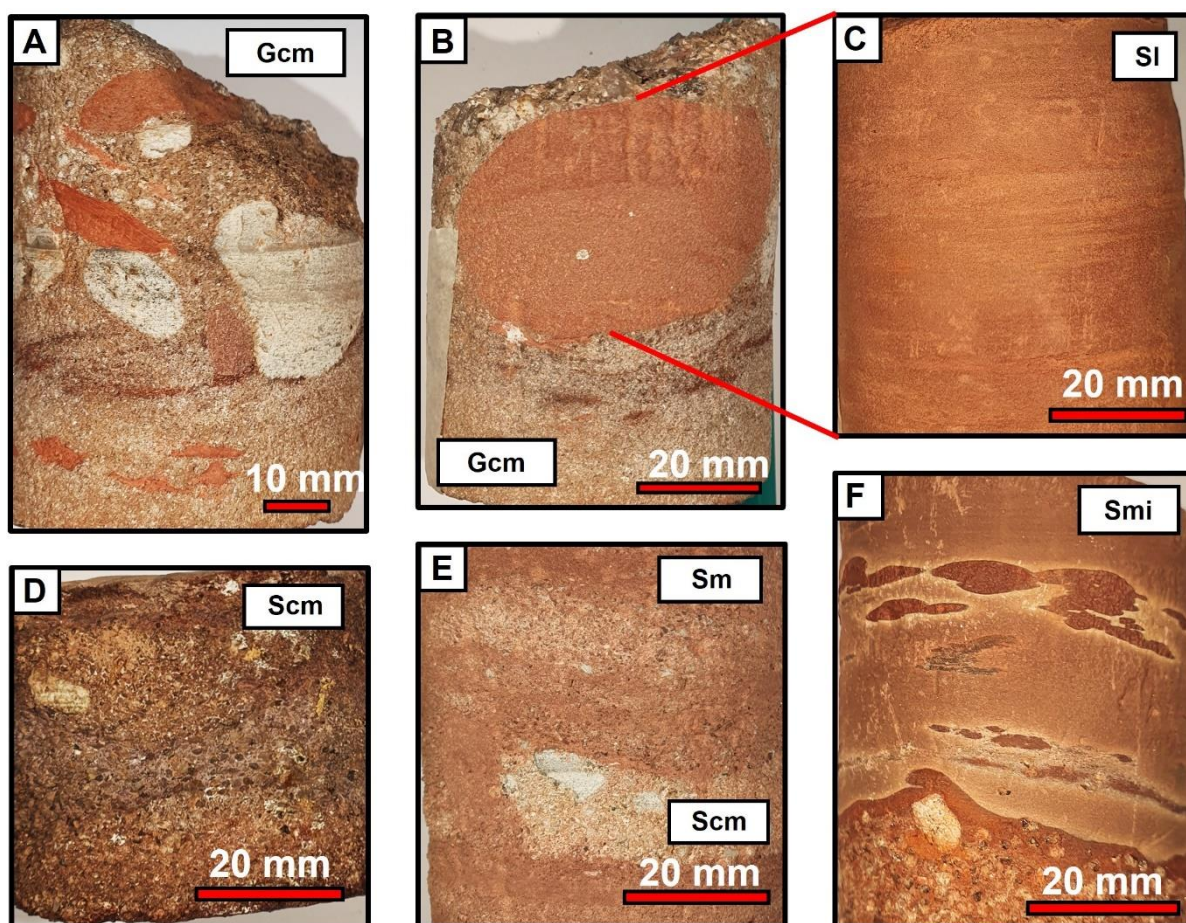


Figure 5. Lithofacies of the Jaicós Formation of the ARN-1-TO well: A) Gcm: Massive, clast-supported conglomerate. B) Reddish laminated sandstone pebble size fragment in massive conglomerate (Gcm). C) Sl: Plane-parallel laminated sandstone. D) Scm: Massive conglomeratic sandstone. E) Sm: Massive sandstone with intercalated Scm. F) Smi: Massive sandstones with red mud intraclasts.

4.1.2. Primary composition

Medium to coarse-grained sandstones are the most common lithotype, composed predominantly of quartz grains, with subordinate orthoclase, microcline and plagioclase. This essential detrital composition corresponds to arkoses and subarkoses *sensu* Folk (1968) (Fig. 6A). Such composition suggests a provenance from transitional to stabilized craton (*sensu* Dickinson 1985, Fig. 6B). Sand and pebble grains are predominantly subrounded and poorly sorted (*sensu* Folk 1980). Most samples are massive (Fig. 7A and 7B), but some have plane-parallel lamination marked by the concentration of biotite. In general, intergranular contacts are mainly

tangential, and the packing is predominantly loose to normal, corresponding to a large intergranular volume. Rarely, coarse sandstones show sutured intergranular contacts and porosity obliteration by discontinuous syntaxial quartz overgrowths (Fig. 7C).

The primary composition of these sandstones corresponds essentially to monocrystalline quartz grains, which are slightly more abundant than polycrystalline metamorphic grains (Table 1). Conglomerates usually have a higher concentration of polycrystalline quartz grains (Fig. 7D). Orthoclase and plagioclase grains were dissolved or replaced by booklets of kaolinite (Fig. 7B), while microcline grains were preserved. Plagioclase and orthoclase grains with a “cloudy” vacuolized aspect are usually replaced by microcrystalline albite.

Metamorphic fragments (Fig. 7E), such as schist, meta-sandstone, meta-siltstone, slate and phyllite, are commonly converted into lithic pseudomatrix due to mechanical compaction. Plutonic rock fragments composed of quartz, K-feldspars, plagioclase and micas are abundant. Sedimentary rock fragments, including chert, siltstone, and sandstone, and aphanitic volcanic fragments are rare. Conglomerates and conglomeratic sandstones usually have a higher concentration of plutonic and metamorphic rock fragments.

Heavy mineral grains, such as zircon, tourmaline, rutile, epidote, garnet, monazite and opaque minerals are common, and occur mainly in medium to coarse-grained sandstones (Fig. 7F). Mud intraclasts occur locally and are usually converted into pseudomatrix by the mechanical compaction.

Table 2. Average and maximum values for the main petrographic parameters of the Jaicós Formation. Values in % correspond to bulk rock volume.

Constituents or pore types	Avg	Maximum
Detrital quartz	51,53	67,67
Detrital plagioclase	0,95	3,33
Detrital K-feldspars	1,98	5,01
Total heavy minerals	1,17	2,66
Metamorphic rock fragments	1,51	4,33
Volcanic rock fragments	0,20	1,00
Sedimentary rock fragments	1,33	12,00
Biotite	0,40	1,00
Muscovite	1,49	3,67
Mud intraclasts	0,29	1,00
Clay Matrix	0,02	0,33

Carbonaceous fragments	0,18	1,00
Undifferentiated grains	3,16	13,00
Undifferentiated feldspars	1,13	2,33
Intergranular infiltrated clay	0,04	0,67
Intergranular bitumen	0,16	1,00
Intragranular albite	0,27	2,00
Intergranular K-Feldspar	0,11	1,67
Intergranular kaolinite	3,71	8,00
Intragranular kaolinite	3,13	7,33
Intragranular chlorite	0,01	0,33
Intergranular Fe-oxide	1,62	6,34
Intragranular Fe-oxide	2,79	8,98
Intergranular illite	0,53	2,67
Intragranular illite	0,31	1,33
Intergranular titanium mineral	0,04	0,67
Intragranular titanium mineral	0,89	1,67
Mud pseudomatrix	1,22	4,33
Lithic pseudomatrix	0,24	1,00
Intergranular quartz	6,11	9,67
Intragranular quartz	0,27	0,67
Inragranular vermiculite	0,07	1,00
Oversized pores	1,20	6,33
Shrinkage pores	0,00	0,01
Fracture pores	0,46	1,33
Intergranular pores	6,09	13,67
Intragranular pores	2,82	5,99
Moldic pores	0,31	1,67

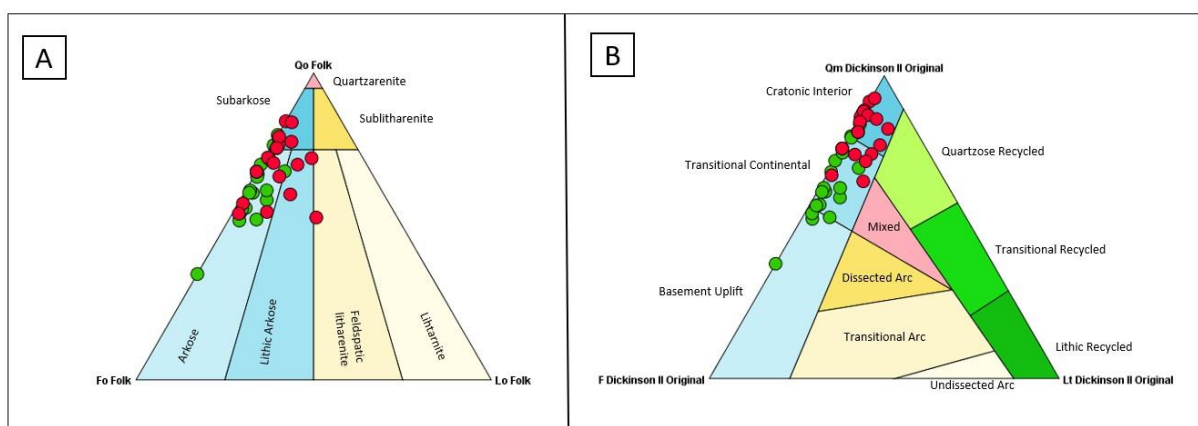


Figure 6. A) Original detrital composition of the Jaicós (red), Itaim and Pimenteiras (green) sandstones and conglomerates plotted on Folk (1968) diagram. B) Original essential composition of the Jaicós (red), Itaim and Pimenteiras (green) sandstones and conglomerates plotted on Dickinson (1985) provenance diagram.

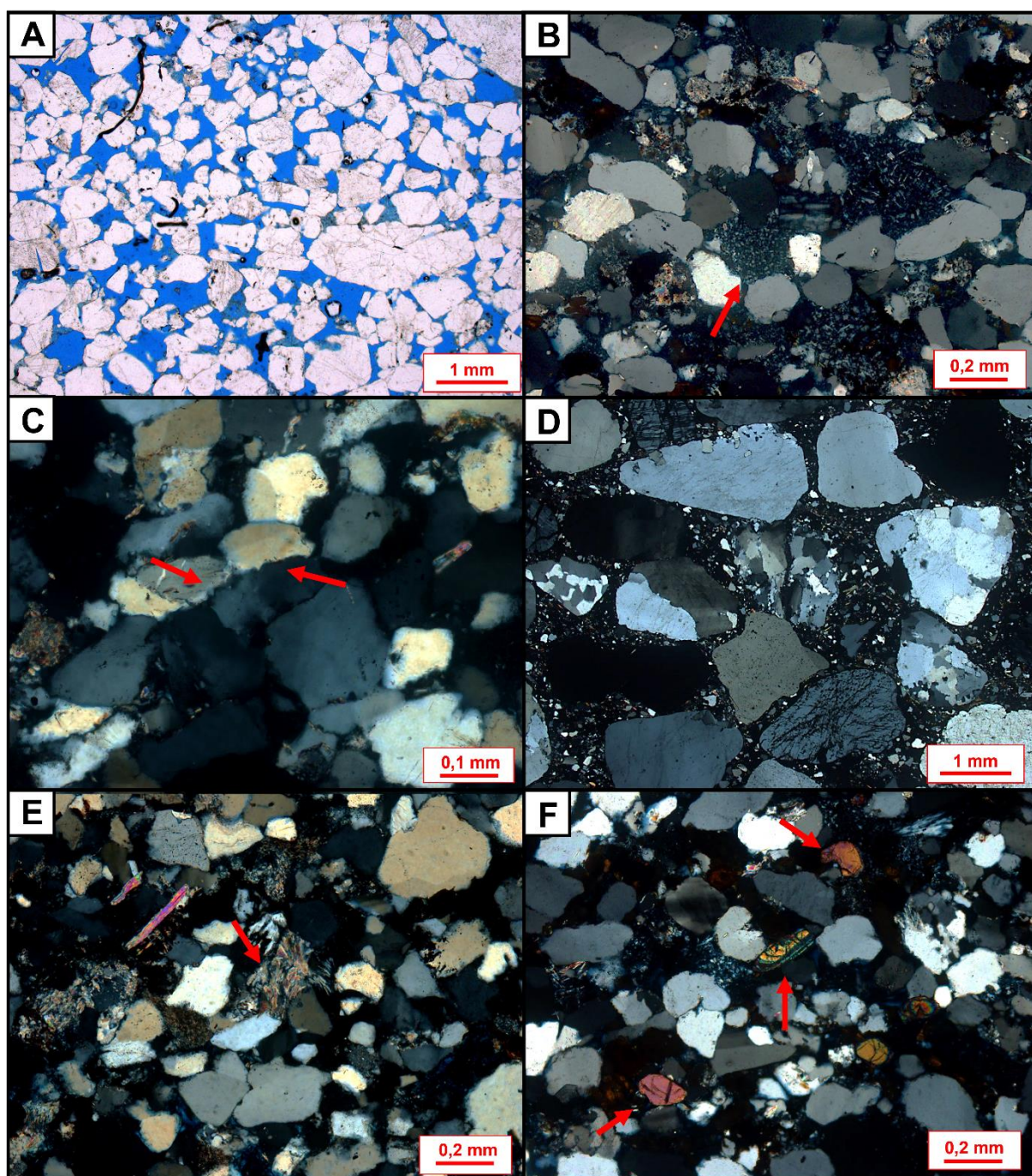


Figure 7. Primary composition of the Jaicós sandstones and conglomerates. A) Massive, conglomeratic, coarse-grained sandstone, arkose, with loose packing. Uncrossed polarizers (//P). B) Coarse-grained sandstone, arkose, with kaolinite booklets filling intergranular pores and replacing grains (arrow). Crossed polarizers (XP). C) Medium-grained sandstones with sutured contacts (arrows) and discontinuous syntaxial quartz overgrowths. (XP). D) Poorly-sorted conglomerate with polycrystalline quartz grains and sandy grains "matrix". (XP). E) Coarse-grained sandstone with metamorphic fragments (arrow) and muscovite grains. (XP). F) Medium-grained sandstone, subarkose, with heavy mineral grains such as zircon and monazite (arrows). (XP).

4.1.3. Diagenetic Processes and Products

Kaolinite is the most common authigenic clay mineral in the studied Jaicós Formation samples. Kaolinite occurs as booklets or vermicular aggregates filling intergranular pores (Fig. 8A) and replacing grains (predominantly feldspars, metamorphic and plutonic fragments, mud intraclasts and argillaceous peloids), and as lamellae replacing and expanding muscovite grains (Fig. 8B). Secondary electron images (SEI) images illustrate the typical booklet and vermicular habits of kaolinite (Fig. 8C), and its common association with framboidal pyrites and prismatic quartz overgrowths (Fig. 8D). Backscattered images show grain-replacive kaolinite booklets and vermicular aggregates (Fig. 8E). Such kaolinite aggregates were partially replaced by illite (Fig. 8F), which also occurs as microcrystalline and fibrous crystals replacing grains (predominantly feldspars) and filling intergranular pores. Microcrystalline vermiculite and chlorite (identified by XRD analysis; Fig. 9) occur replacing and expanding some biotite grains. Infiltrated clays are rare, and occur as discontinuous coatings covering grains, and as microcrystalline to cryptocrystalline intergranular brownish aggregates filling intergranular pores. Kaolinite, chlorite and illite were identified by XRD analyses of the fine ($< 4\mu\text{m}$) fraction of coarse-grained loose-packed sandstones (Fig. 9).

Mechanical compaction features comprise the fracturing of rigid grains (quartz and feldspars), as well as deformation of ductile grains, such as micas, lithic and clay grains. Mud intraclasts (Fig. 10A) and low-grade metamorphic rock fragments, such as phyllite and schist (Fig. 10B), were deformed and partially converted into lithic pseudomatrix.

Quartz occurs as discontinuous syntaxial overgrowths (Fig. 10C) and subordinately as intragranular microcrystalline ingrowths and prismatic outgrowths. Quartz cements are present mainly in coarse-grained sandstones (Scm and Sm facies; Table 1) and conglomerates (Cgm; Table 1), locally obliterating the intergranular porosity.

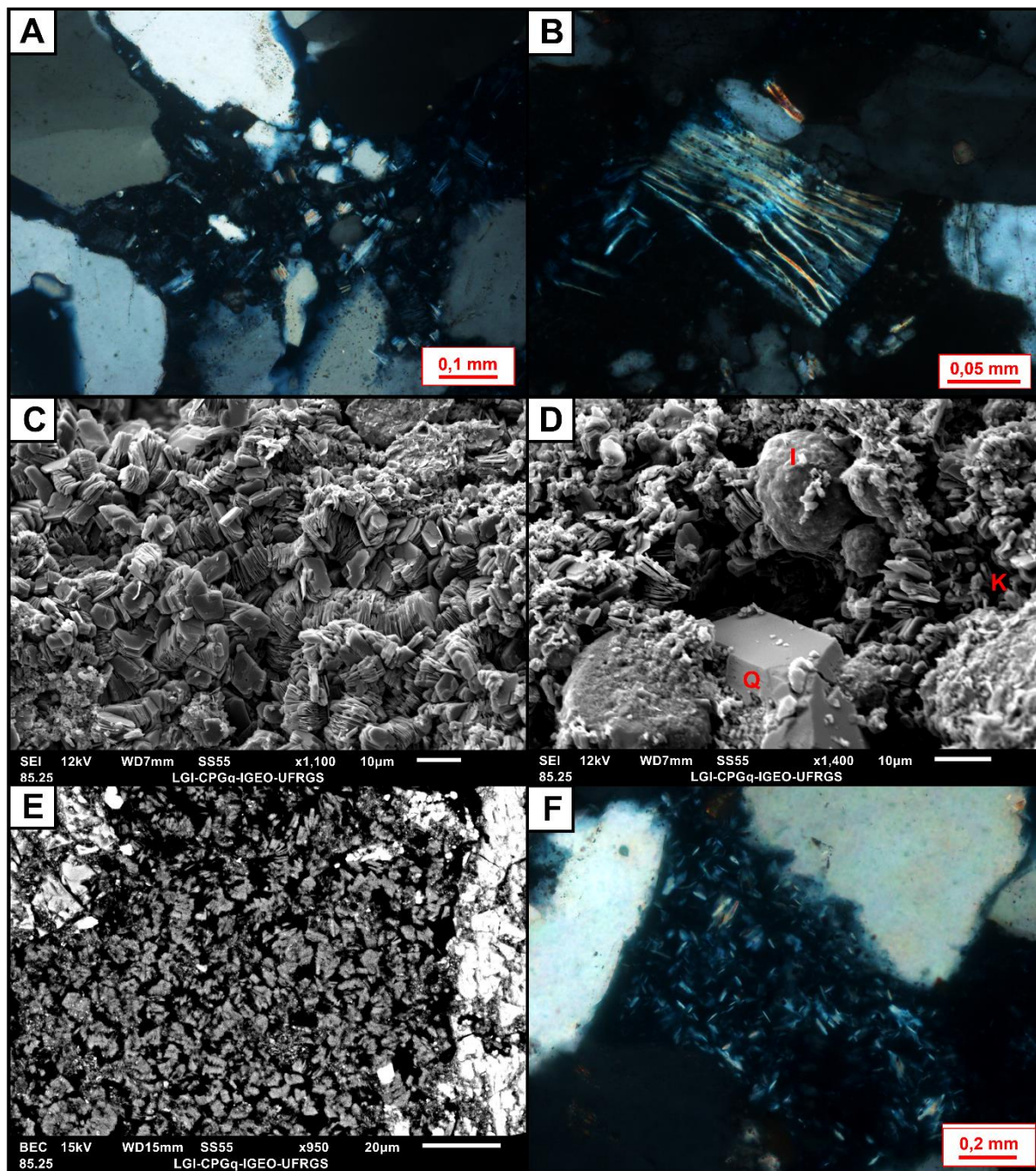


Figure 8. Main diagenetic clay minerals of the Jaicós Formation studied samples. A) Booklets of kaolinite filling intergranular pores and replacing grains. (XP). B) Lamellar kaolinite expanding muscovite grain. (XP). C) Secondary electrons image of kaolinite booklet and vermicular aggregates. (SEI). D) Quartz prismatic overgrowth (Q) and iron oxide/hydroxide (I) associated with kaolinite booklets (K). (SEI). E) Backscattered image of grain-replacive kaolinite booklet and vermicular aggregates. (BSE). F) Partially illitized kaolinite booklets that replaced a dissolved feldspar grain. (XP).

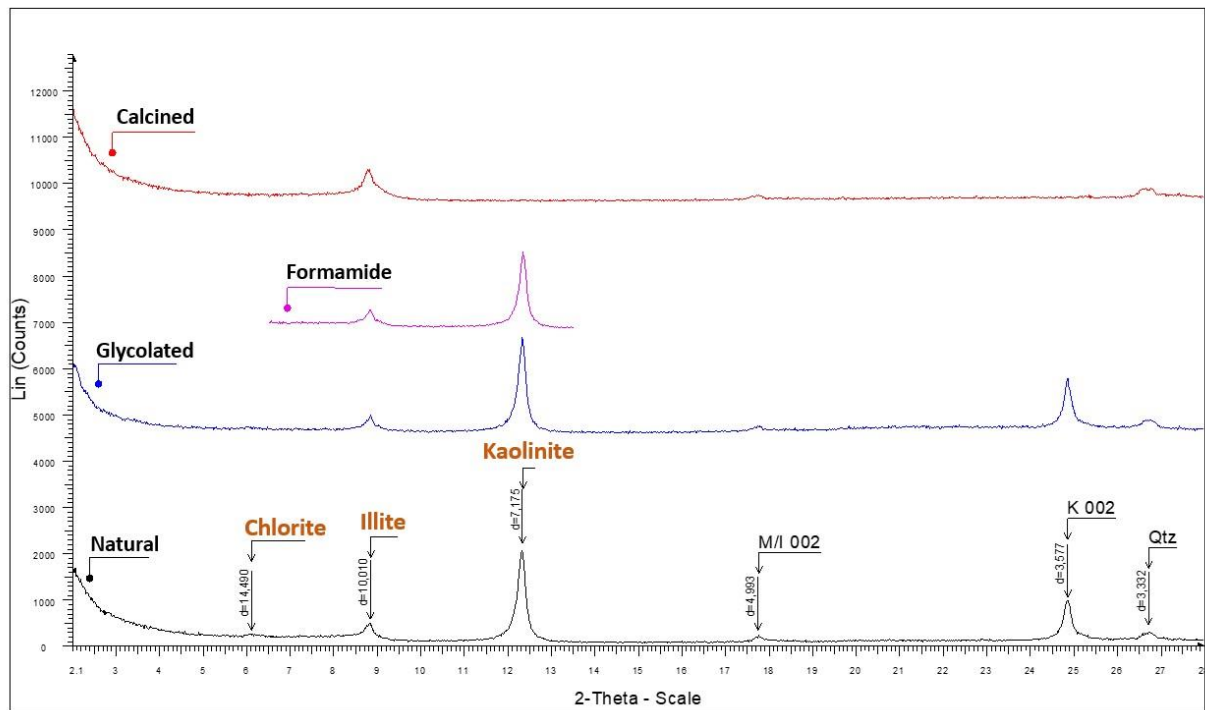


Figure 9. XRD diagrams of the < 4 μ m fraction of a conglomeratic coarse-grained sandstone (Scm; Table 1) with kaolinite, chlorite and illite phases identified.

Chemical compaction was limited in the analyzed samples, affecting mainly the coarse-grained sandstones and conglomeratic coarse sandstones, which present concave-convex and sutured contacts between the grains. Locally, the contacts of rigid grains (quartz and feldspar) and micas are straight, owing to enhanced pressure dissolution along the mica surfaces.

Iron oxides/hydroxides (Fig. 10D) occur as coatings covering grains, and as microcrystalline aggregates replacing feldspar grains, biotite grains, rock fragments and intrabasinal grains, and microcrystalline pyrite aggregates, as well as filling intragranular and intergranular pores.

Other minor diagenetic constituents include microcrystalline celadonite, jarosite and lamellar gypsum, which occur replacing and expanding grains. Halos of polymerized bitumen continuously coat some heavy minerals, such as zircon. Microcrystalline brown crystals of titanium oxides replace mainly lithic pseudomatrix, biotite and heavy minerals, as well as fill intergranular pores. Microcrystalline and prismatic albite partially replaces feldspars and fills intergranular and intragranular pores in dissolved feldspars.

4.1.4. Pore types

Intergranular porosity was partially preserved in the Jaicós Formation samples, although reduced by cementation and by mechanical and chemical compaction. Dissolution of detrital K-feldspar and plagioclase grains (Fig. 10E), mud intraclasts, metamorphic and plutonic fragments generated secondary intragranular porosity. Quartz overgrowths and kaolinite booklets are the main constituents within the intergranular and intragranular porosity (Fig. 10F). Lithic and argillaceous pseudomatrix was also partially dissolved. Fracture pores occur in quartz, feldspar and metamorphic fragments. Rock fractures and shrinkage pores from contraction of mud intraclasts are rare. Some oversized pores may be artifacts from thin-section preparation or products of extensive grain dissolution.

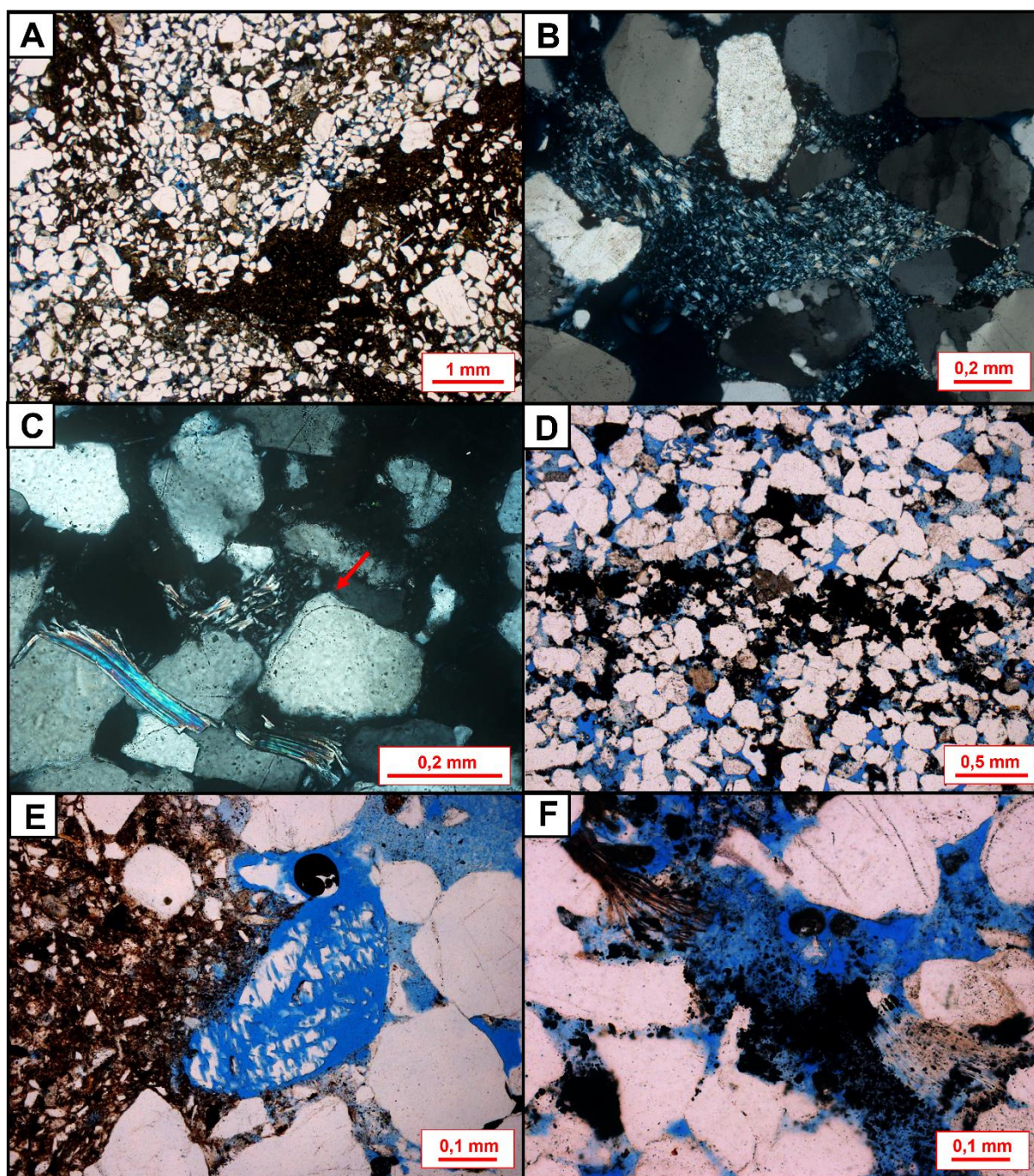


Figure 10. Main diagenetic constituents and pores types of Jaicós Formation samples. A) Pseudomatrix from the mechanical compaction of mud intraclasts in medium-grained sandstone. (//P). B) Low-grade metamorphic rock fragment partially compacted into lithic pseudomatrix and replaced by kaolinite booklets. (XP). C) Discontinuous syntaxial overgrowths covering quartz grains (arrow). (XP). D) Microcrystalline iron oxides filling intergranular pores and replacing heavy mineral grains. (//P). E) Intragranular porosity from partial K-feldspar dissolution. (//P). F) Inter- and intragranular pores partially filled by microcrystalline iron oxides, kaolinite booklets and lamellae, and discontinuous quartz overgrowths. (//P).

4.2. Itaim and Pimenteiras Formations

4.2.1. Facies and Facies associations

Eight lithofacies (Table 3) were identified in the interval from 173 m to 110 m of ARN-1-TO well, which are grouped into four facies associations (Inner Shelf, Upper Shoreface, Lower Shoreface and Offshore; Table 3). The Itaim and Pimenteiras formations were integrated in this study because of the similarities in lithofacies and diagenetic constituents. These rocks correspond predominantly to ooidal ironstones and phosphatic ironstones, bioturbated heterolites, Hybrid berthierine-siliciclastic arenites (*sensu* Zuffa, 1980) massive to laminated organic shales, fine-grained micaceous sandstones, intraclastic conglomerates, and massive sandstones.

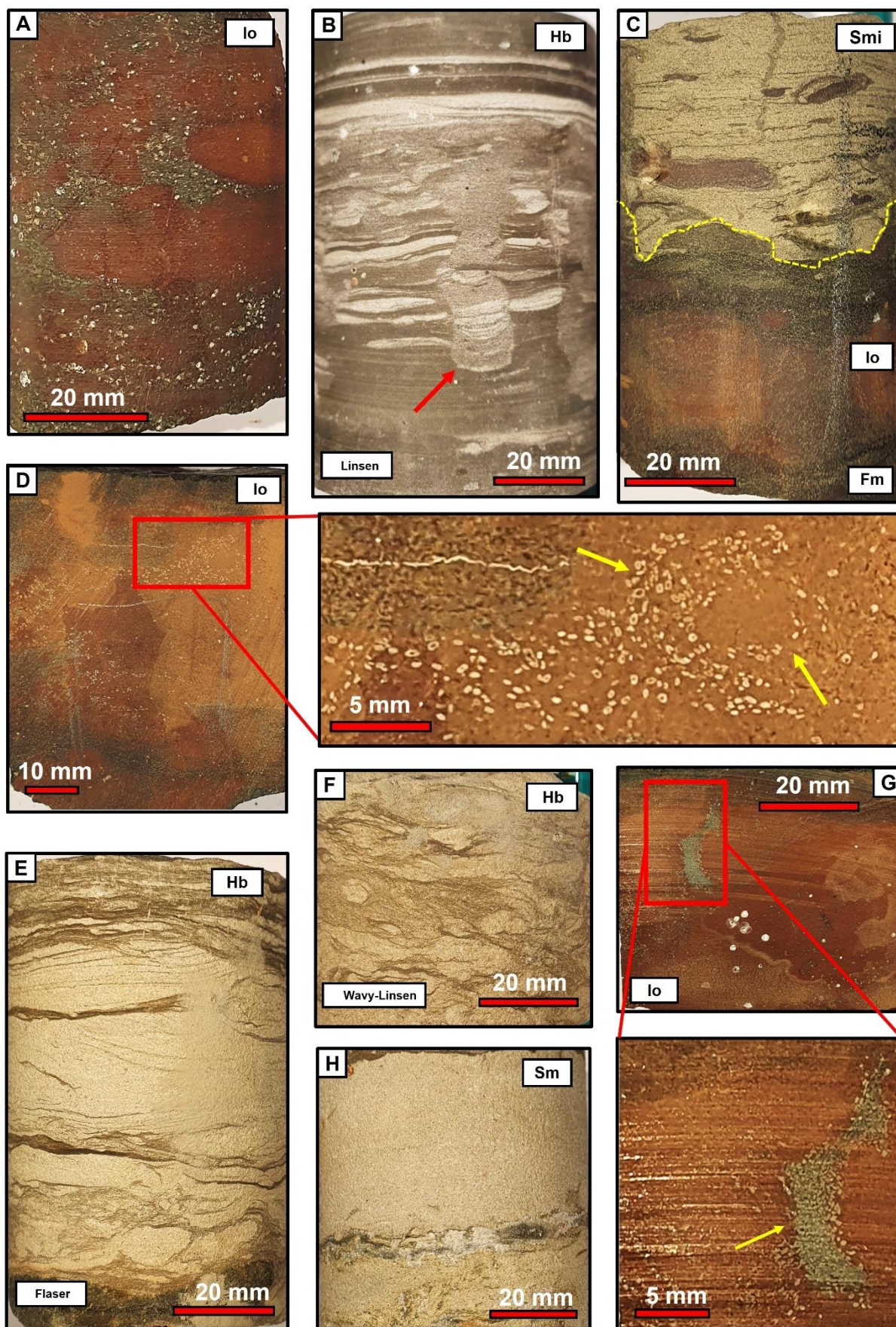


Figure 11. Depositional facies of Itaim and Pimenteiras formations in ARN-1-TO well. A) lo: Ooidal ironstones. B) Hb: Bioturbated heterolites (Wavy-Linsen). C) Contact (yellow dashes) between ironstone (lo) and bioturbated heterolite (Hb) with intraclasts of ironstones. D) Bioturbated ironstone (lo) with

rounded burrows marked by berthierine/chamosite ooids (yellow arrows). E) Hb: Bioturbated heterolites (Flaser). F) Hb: Bioturbated heterolites (Linsen). G) D) Bioturbated ironstone (Io) with burrows filled by deformed berthierine/chamosite ooidal particles (yellow arrow). H) Sm: Massive, fine to medium-grained sandstone.

Inner shelf facies association is intensely bioturbated, composed mainly of ooidal ironstones, mostly composed of berthierine/chamosite ooids replaced by siderite crystals, intercalated with centimetric bioturbated heterolites. The berthierine/chamosite ooids (0.1 to 0.8 mm, Fig. 13) are heterogeneously deformed (Fig. 12B and 12C), commonly with oval shapes, some with siliciclastic nuclei, in places deformed to pseudomatrix by mechanical compaction (Fig. 12D), or distorted to sigmoidal shapes, as a product of shear during compaction (Fig. 12F). They are preferentially located inside rounded to lenticular burrows (Fig. 12E) into argillaceous matrix intensely replaced by microcrystalline siderite. The original berthierine (7 Å) was partially replaced by chamosite (14 Å, identified by XRD analysis; Fig. 13). The dark-red macroscopic color of the argillaceous matrix is due to intense replacement by partially oxidized microcrystalline siderite. Microcrystalline jarosite ($K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$) occurs replacing siderite and pyrite aggregates in the bioturbated areas.

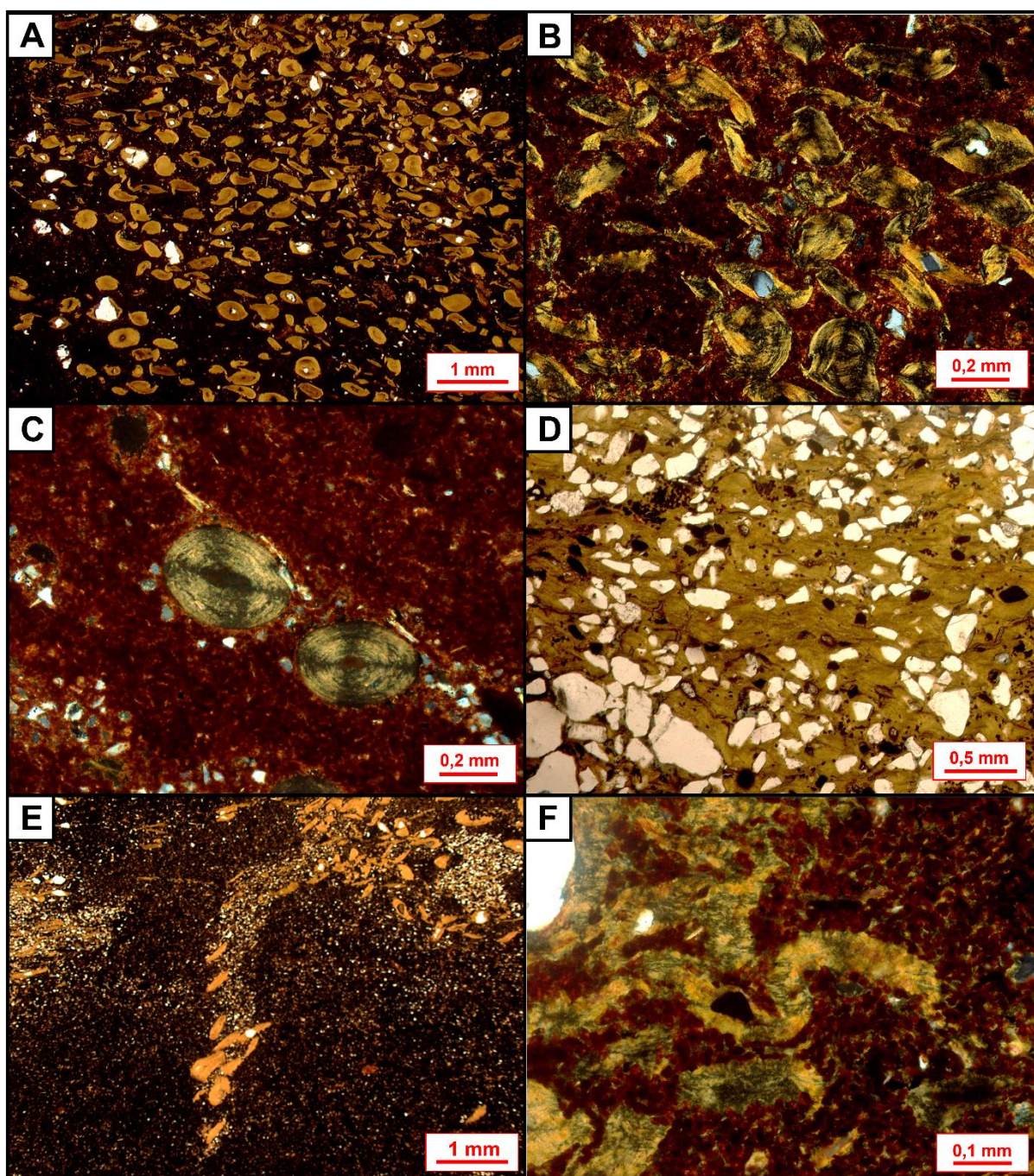


Figure 12. Main diagenetic constituents of the Pimenteiras Formation ironstones. A) Slightly deformed berthierine/chamosite ooids within a matrix replaced by microcrystalline siderite. (//P). B) Detail of deformed ooids, some with siliciclastic nuclei. (XP). C) Ooids with undeformed oval shape, and continuous and regular envelopes. (XP). D) Hybrid berthierine-siliciclastic arenite with strongly compacted ooids and siliciclastic grains. (//P). E) Bioturbation partially filled by heterogeneously deformed ooids (XP). F) Ooids intensely deformed by compaction. (//P)

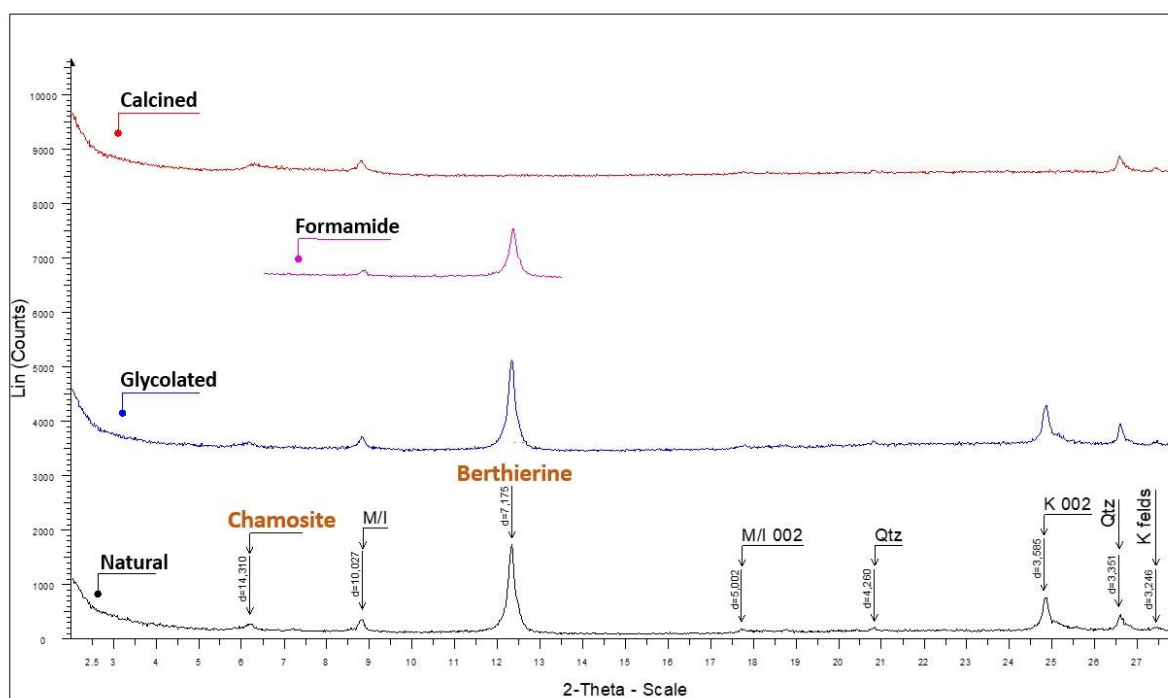


Figure 13. XRD diagrams of the < 4µm fraction of an ironstone with berthierine and chamosite ooids identified.

Hybrid ooidal-siliciclastic arenites (*sensu* Zuffa, 1980) occur at 153.10 m. They are constituted by berthierine/chamosite ooids (Fig. 14A) partially to totally dissolved, and siliciclastic grains such as quartz, K-feldspars and plagioclase. These arenites are massive moderately to well sorted, with subangular to subrounded siliciclastic grains, intensively cemented by iron oxides/hydroxides (Fig. 14B). Mud intraclasts (probably of berthierine-chamosite original composition) are compacted to argillaceous pseudomatrix in some analyzed samples (Fig. 14C). Framboidal pyrite occurs filling intergranular pores and replacing ooids and intraclasts (Fig. 14D). Moldic pores are abundant in these analyzed samples, formed by the intense dissolution of the ooids (Fig. 14E).

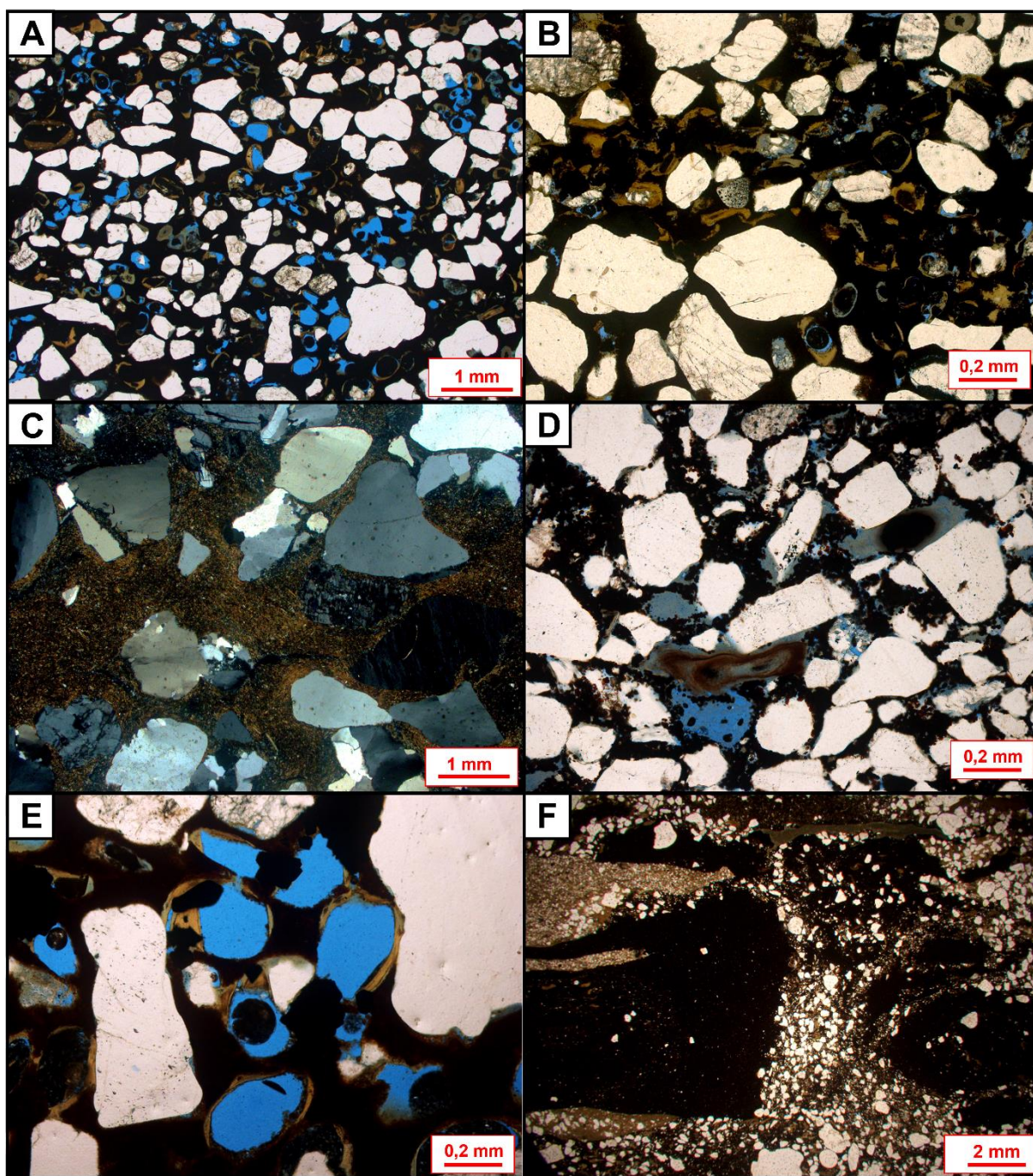


Figure 14. Main primary and diagenetic constituents of hybrid ooidal arenites and intraclastic conglomerates of Itaim and Pimenteiras formations. A) Coarse-grained ooidal-siliciclastic hybrid arenite (sensu, Zuffa, 1980), moderately-sorted, with subrounded grains and dissolved ooids, loose packing. (//P). B) Iron oxides fill intergranular and intragranular pores. (//P). C) Pseudomatrix from mechanical compaction of mud intraclast in coarse-grained arenite. (XP). D) Framboidal pyrite replacing grains and filling intergranular and moldic pores. (//P). E) Moldic pores from partial to total dissolution of berthierine ooids. (//P). F) Intraclastic conglomerate with subangular mud intraclasts and siliciclastic grains (//P).

Approximately 20 cm thick intraclastic sandy conglomerates (Fig. 14F) occur exclusively at 154,20 m depth. They are constituted by pebble-size angular to subangular intraclasts of ironstones and mud intensely replaced by microcrystalline siderite and framboidal pyrite. Predominantly rounded burrows are filled mainly with fine-grained siliciclastic grains. Berthierine ooids and argillaceous intraclasts are intensely compacted by mechanical compaction, usually forming pseudomatrix. Monocrystalline and polycrystalline quartz grains are common, microcline and orthoclase occur in subordinate volume. Heavy mineral grains, including zircon, tourmaline, ilmenite, rutile, epidote, garnet and monazite, are rare.

Table 3. Average and maximum values for the main petrographic parameters of the Itaim and Pimenteiras Formation. Values in % of bulk rock volume.

Constituents or pore types	Avg	Maximum
Detrital quartz	34,70	61,00
Detrital plagioclase	1,40	9,00
Detrital K-feldspars	5,20	10,00
Undifferentiated feldspars	1,83	5,00
Total heavy minerals	1,68	3,66
Metamorphic rock fragments	0,87	4,67
Volcanic rock fragments	0,06	0,66
Sedimentary rock fragments	0,36	0,67
Phosphatic bioclasts/other grains	0,03	0,67
Acritarchs	0,22	0,67
Tasmanites	0,01	0,67
Biotite	4,20	17,00
Muscovite	2,43	6,33
Clay matrix	3,23	34,67
Mud intraclasts	1,15	5,33
Algae Fragments	0,03	1,34
Carbonaceous fragments	0,67	2,33
Glauconitic grains	0,22	1,00
Chamosite/Berthierine grains	0,49	37,98
Undifferentiated grains	0,28	6,67
Intergranular apatite	0,48	6,00
Intergranular undifferentiated clays	0,69	7,00
Intergranular bitumen	0,27	0,66
Intragranular albite	0,01	0,33
Intergranular Fe-dolomite/ankerite	0,00	1,67
Intragranular Fe-dolomite/ankerite	0,08	1,98

Intergranular Fe-calcite	0,01	0,33
Intragranular Fe-calcite	0,01	0,33
Intergranular kaolinite	1,74	6,66
Intragranular kaolinite	3,11	6,66
Intragranular gypsum	0,00	0,33
Intragranular chlorite	0,00	0,33
Intergranular Fe-oxide	2,14	17,00
Intragranular Fe-oxide	1,86	8,99
Intergranular illite	0,06	0,67
Intragranular illite	0,14	1,33
Intergranular jarosite	0,35	3,00
Intragranular jarosite	1,70	15,33
Intergranular titanium mineral	0,19	4,00
Intragranular titanium mineral	0,91	2,00
Intergranular pyrite	1,74	15,00
Intragranular pyrite	3,36	16,33
Mud pseudomatrix	2,17	10,33
Lithic pseudomatrix	0,26	2,33
Intergranular quartz	5,06	8,67
Intragranular quartz	0,24	0,67
Intergranular siderite	0,33	3,67
Intragranular siderite	3,32	65,33
Oversized pores	0,26	2,00
Shrinkage pores	0,00	0,01
Fracture pores	0,18	0,33
Intergranular pores	4,77	15,67
Intragranular pores	3,11	14,66
Moldic pores	0,23	1,67

Upper shoreface facies association is composed of medium-grained, white to gray, well sorted, massive sandstone (Fig. 11H), commonly with trace iron oxides, as well as some intraclasts of ironstones. They have an arkose composition with subrounded, medium sphericity grains, and normal packing. The massive structure of these deposits may be due to pervasive bioturbation or fluidization. They usually have ironstone and heterolithic pebble size intraclasts, probably associated with wave reworking.

Lower shoreface facies association is composed of bioturbated, heterolithic deposits (Fig. 11; Fig. 15A) with linsen, wavy and flaser lamination, characterized by intercalation of very fine to fine-grained, commonly micaceous sandstones, and laminated mudstones. Bioturbated heterolites are dominant in the studied interval, occurring as approximately of 20 m thick deposits, represented by intercalated grayish

to greenish mudstones, siltstones and fine to very fine-grained sandstones, with current and wave ripples, interpreted as a result of alternation between traction generated by oscillatory flow and suspension processes. They usually have medium compositional maturity, with abundant monocrystalline quartz, K-feldspar and plagioclase and rare plutonic and volcanic rock fragments. Laminated, micaceous, fine-grained to medium-grained arkose sandstones (Fig. 15B) are common in this facies association, usually moderately to well sorted, with plane parallel lamination marked by concentration of micas. Current ripples laminations (Fig. 15C) are characterized by mud to fine-grained sand intercalations.

Ferrous clay peloids, which may be originally constituted by berthierine or glauconite (Fig. 15D), present a greenish color, low birefringence and microcrystalline texture. Phosphatic bioclasts, as phosphatic brachiopods and fish bones, and acritarch bioclasts occur locally in the fine- to medium-grained micaceous sandstones. *Tasmanites* algae (Fig. 15E and Fig. 15F) usually occur dispersed in some samples.

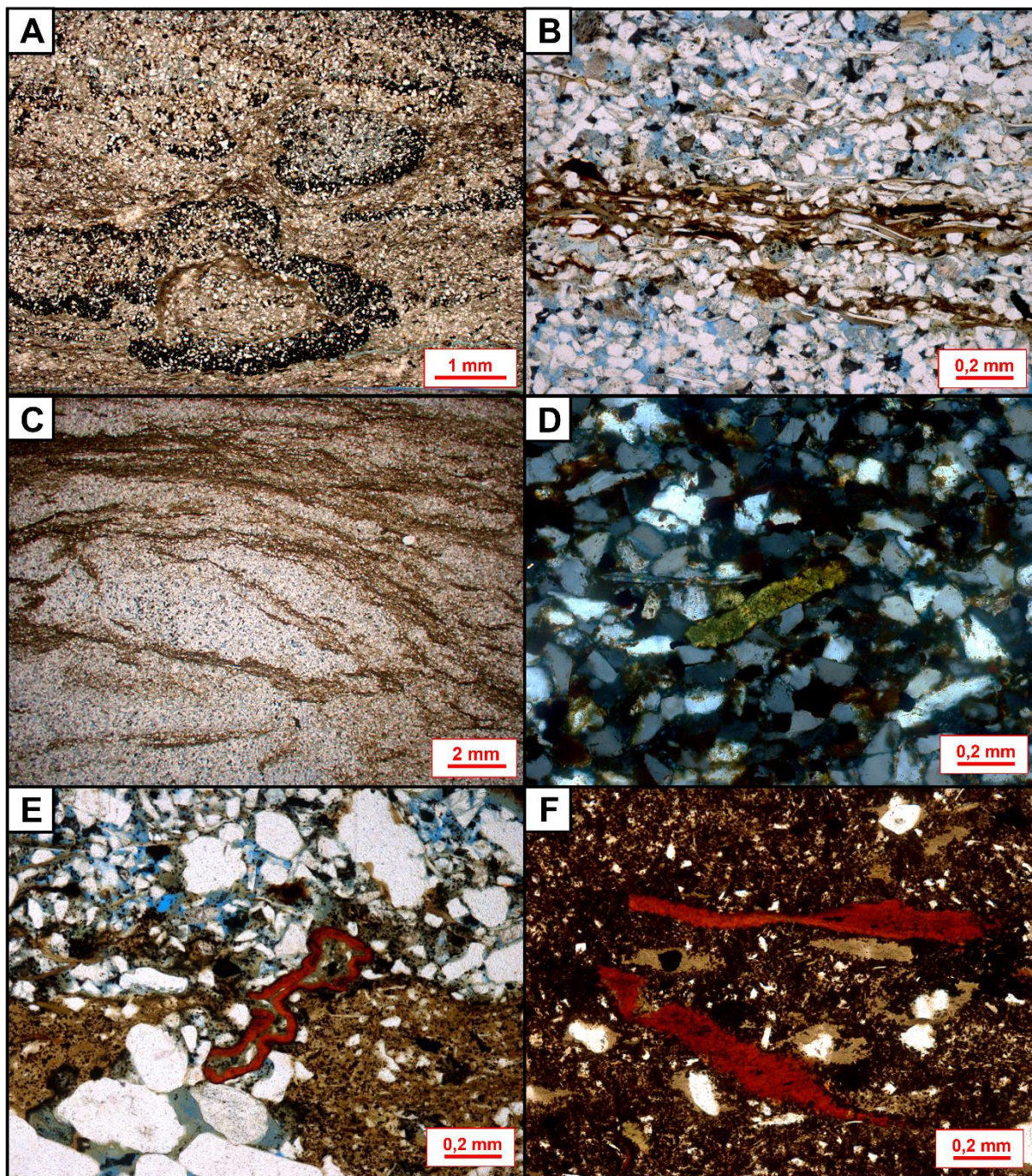


Figure 15. Textural aspects and primary constituents of Itaim and Pimenteiras formations. A) Very fine-to fine-grained, bioturbated heterolite. (//P). B) Fine-grained sandstone with parallel lamination marked by concentration of biotites. (//P). C) Very fine-grained sandstone with current asymmetrical ripple marks deformed by fluidization. (//P). D) Ferroan clay intraclast deformed by compaction. (XP). E) Tasmanites and mud intraclasts deformed by mechanical compaction in a medium- to coarse-grained sandstone. (//P). F) Compacted algae fragments and berthierine ooids. (XP).

The depositional structures of many samples were deformed by processes such as bioturbation and fluidization. In fine-grained, micaceous sandstones, bioturbation often appears as tubular to lenticular burrows cutting the depositional structure. In the

ironstones, bioturbation was intense, as borrows predominantly filled with partially deformed berthierine ooids (Fig. 16A). Circular or oval arrangement of biotite grains is commonly observed within the bioturbation (Fig. 16B). Similarly, rounded to elliptical structures in heterolithic deposits are described as the result of bioturbation (Fig. 16C). These structures are filled with fine to medium-grained siliciclastic grains (quartz and feldspars, Fig. 16E). Additionally, rounded structures filled with ooids and replaced by microcrystalline siderite (Fig. 16D) are also common in ironstones samples. Furthermore, burrows oriented perpendicular to the lamination and typically filled with siliciclastic grains are also common.

The Bioturbation Index (BI) of the analyzed samples (cf. Lazar et al., 2015) show a predominance of moderate (BI 3) to strong (BI 4) bioturbation, which is mainly characterized by remnant bedding and the presence of common burrows that are mostly individual and recognizable. Locally, where burrows are abundant, it may not be possible to distinguish individual bioturbations (BI 4). Fluidization processes are less important in the analyzed samples, deforming muddy and sandy layers with different mechanical and physical properties, and forming features such as load and flame structures (Fig. 16F).

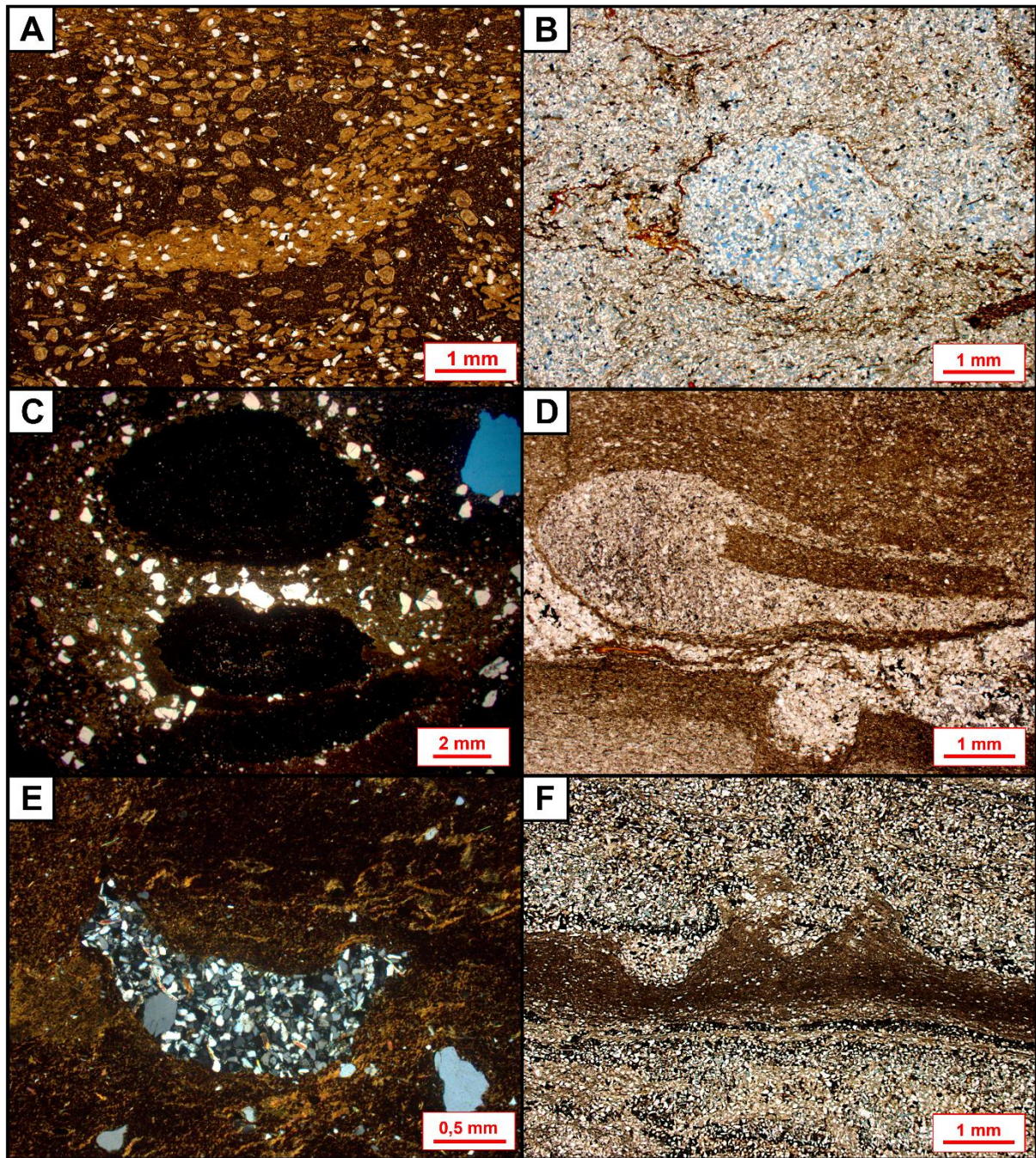


Figure 16. Bioturbation and fluidization textures in Itaim and Pimenteiras formations. A) Burrows filled by compacted berthierine ooids. (XP). B) Biotite grains occur oriented around burrow in bioturbated fine-grained micaceous sandstone. (//P). C) Rounded to oval bioturbation or fluidization. (//P). D) Rounded burrows filled by microcrystalline siderite. (//P). E) Irregular lenticular burrow filled with medium-grained siliciclastic grains. (XP). F) Fluidization features such as flame and load structures along the contact between mud and sand layers (//P).

Offshore facies association is composed of cm thick, gray to black laminated to massive mudstones, commonly with carbonaceous fragments, occurring intercalated with the bioturbated heterolithic deposits, probably result of suspension settling of fine-

grained sediments from weak currents or standing water. The lack of lamination may be caused by clay flocculation processes. Blackish organic mudstones are rare and occur exclusively at 137 m of ARN-1-TO well, intercalated with bioturbated heterolites and hybrid ooidal-siliciclastic arenites.

4.2.2. Syngenetic and Diagenetic Processes and Products

Berthierine occurs as ooids with continuous envelopes (Fig. 17A), some with siliciclastic nuclei, and as argillaceous matrix, partially replaced by siderite and framboidal pyrite. Berthierine ooids preferentially occur within bioturbated areas and are commonly deformed, as described previously. Intraclastic conglomerates show intensely deformed and compacted ooids forming pseudomatrix. Berthierine polycompound particles occur rarely (Fig. 17B).

Backscattered electron images (BSE; Fig. 17C) shows partially deformed elliptical berthierine ooids in a mud matrix partially to totally replaced by microcrystalline siderite. Secondary electrons images (SEI; Fig. 17D) show the morphology and surface topography of berthierine irregular microcrystalline clays (Fig. 17E), with high elemental concentrations of iron, aluminum and silica in EDS analysis (Fig. 17F), typical of berthierine and chamosite. EDS analyses of ooidal berthierine corroborates the XRD analyses, which identified berthierine and chamosite (Fig. 15).

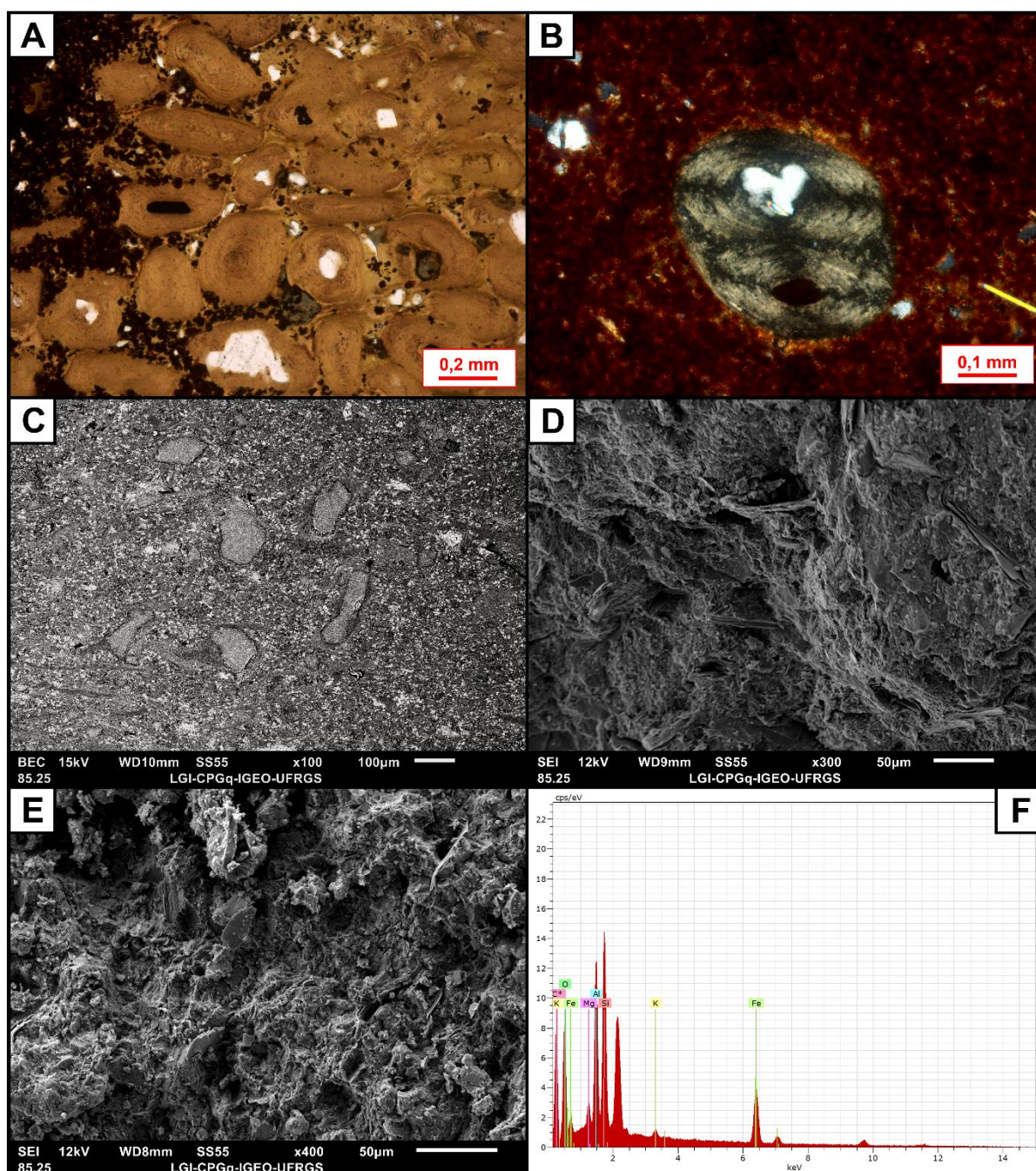


Figure 17. Aspects of berthierine and chamosite ooids in the studied samples. A) Berthierine ooids slightly deformed within a matrix replaced by microcrystalline, oxidized siderite. (//P). B) Berthierine polycompound ooid. (XP). C) Detail of slightly deformed berthierine ooids in backscattered electrons image (BSE). D) Berthierine/chamosite clay minerals in secondary electron image (SEI). E) Berthierine/chamosite clay minerals with irregular microcrystalline texture (SEI). F) Berthierine/chamosite clay minerals associated with siliciclastic grains (SEI).

Siderite is the most abundant diagenetic constituent in the analyzed samples (Fig. 18A). It occurs predominantly in the ooidal ironstone facies (Io), as microcrystalline to cryptocrystalline aggregates, replacing intensely the argillaceous matrix of

berthierine/chamosite composition, the berthierine ooids, and siliciclastic grains (mostly the feldspars). Macrocrystalline siderite was observed rarely, replacing siliciclastic grains such as K-feldspars.

Pyrite is very common, occurring as framboids and microcrystalline, replacing berthierine ooids (Fig. 18B), siliciclastic grains (mostly feldspars), mud intraclasts, carbonaceous fragments, argillaceous pseudomatrix and diagenetic microcrystalline siderite.

Iron oxides/hydroxides occur as microcrystalline aggregates filling intergranular pores and covering grains as continuous coatings, as well as replacing berthierine ooids, rock fragments and other grains. The larger amounts of iron oxide cements occur in coarse-grained, hybrid, ooidal-siliciclastic arenites (*sensu* Zuffa, 1980), as macrocrystalline and microcrystalline cement filling the primary intergranular porosity before any substantial mechanical compaction, as evidenced by their cement-supported loose packing.

Mechanical compaction was observed in most of the studied samples, as fracturing of rigid siliciclastic grains, as well as deformation of ductile constituents. Compaction affected preferentially the berthierine/chamosite ooids, which were flattened and distorted. Berthierine pseudomatrix occurs as a result of intense compaction of ooids (Fig. 18C).

Quartz occurs as microcrystalline aggregates replacing berthierine ooids in ironstones (Fig. 18D). It commonly replaces partially ooidal envelopes. Quartz also occurs as rare, discontinuous syntaxial overgrowths and as outgrowths on detrital quartz grains.

Carbonate cements, essentially represented by ferroan calcite, dolomite/ankerite and siderite occur sparsely, mainly in the fine-grained micaceous sandstones. Blocky and microcrystalline siderite (Fig. 18E) occurs filling intergranular pores, but predominantly replacing biotite grains, mud intraclasts and fragments of phyllite, slates and lutites. Ferroan dolomite/ankerite and ferroan calcite (Fig. 18F) occurs as macrocrystalline and poikilotopic crystals filling intergranular pores and replacing K-feldspar, plagioclase, biotite, mud intraclasts and rock fragments in very fine heterolites and mainly in bioturbated fine-grained micaceous sandstones.

Microcrystalline **albite** occurs replacing feldspars and filling intragranular pores from feldspar dissolution as discrete crystals, also mostly in the heterolithic deposits.

Microcrystalline **jarosite** is rare, replacing microcrystalline siderite adjacent to burrows filled by siliciclastic grains, probably as a product of telodiagenesis in ooidal ironstones.

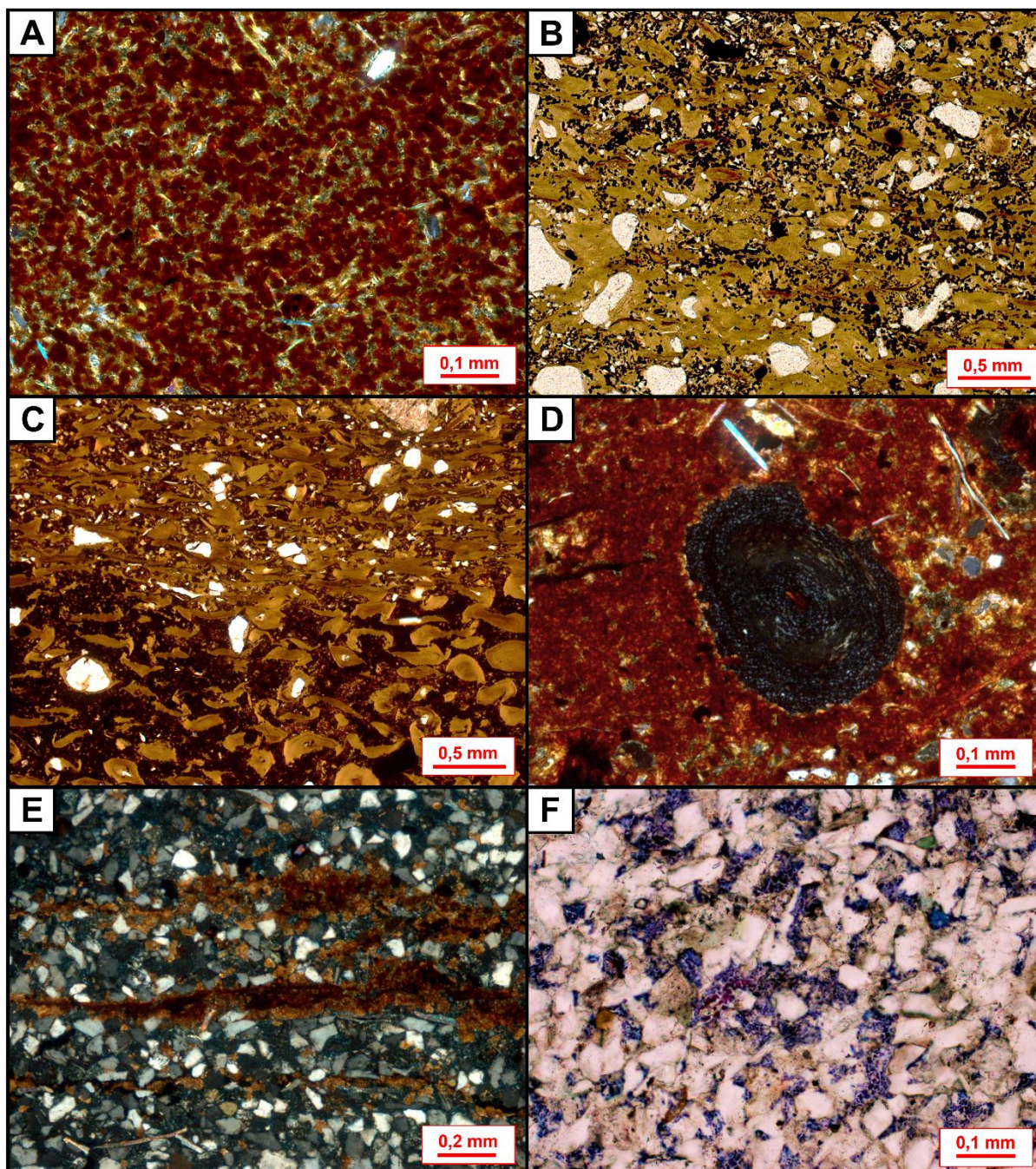


Figure 18. Main diagenetic constituents of the Itaim and Pimenteiras formations. A) Microcrystalline siderite replacing berthierine matrix. (XP). B) Framboidal pyrite replacing berthierine matrix and ooids. (//P). C) Berthierine ooids deformation producing pseudomatrix. (//P). D) Microcrystalline quartz replacing berthierine ooid in a sideritized matrix. (XP). E) Selective replacement of biotite by microcrystalline to blocky siderite. (XP). F) Poikilotopic ferroan calcite and dolomite filling intergranular pores and replacing siliciclastic grains. (//P).

Prismatic phosphate crystals (Fig. 19A; 11B) occur commonly in medium to coarse-grained sandstones filling intergranular pores and locally replacing feldspar grains. These crystals are usually associated with booklets of kaolinite and microcrystalline iron oxide/hydroxide, as observed by BSE images (Fig. 19C; Fig 19D), and corroborated by EDS analysis.

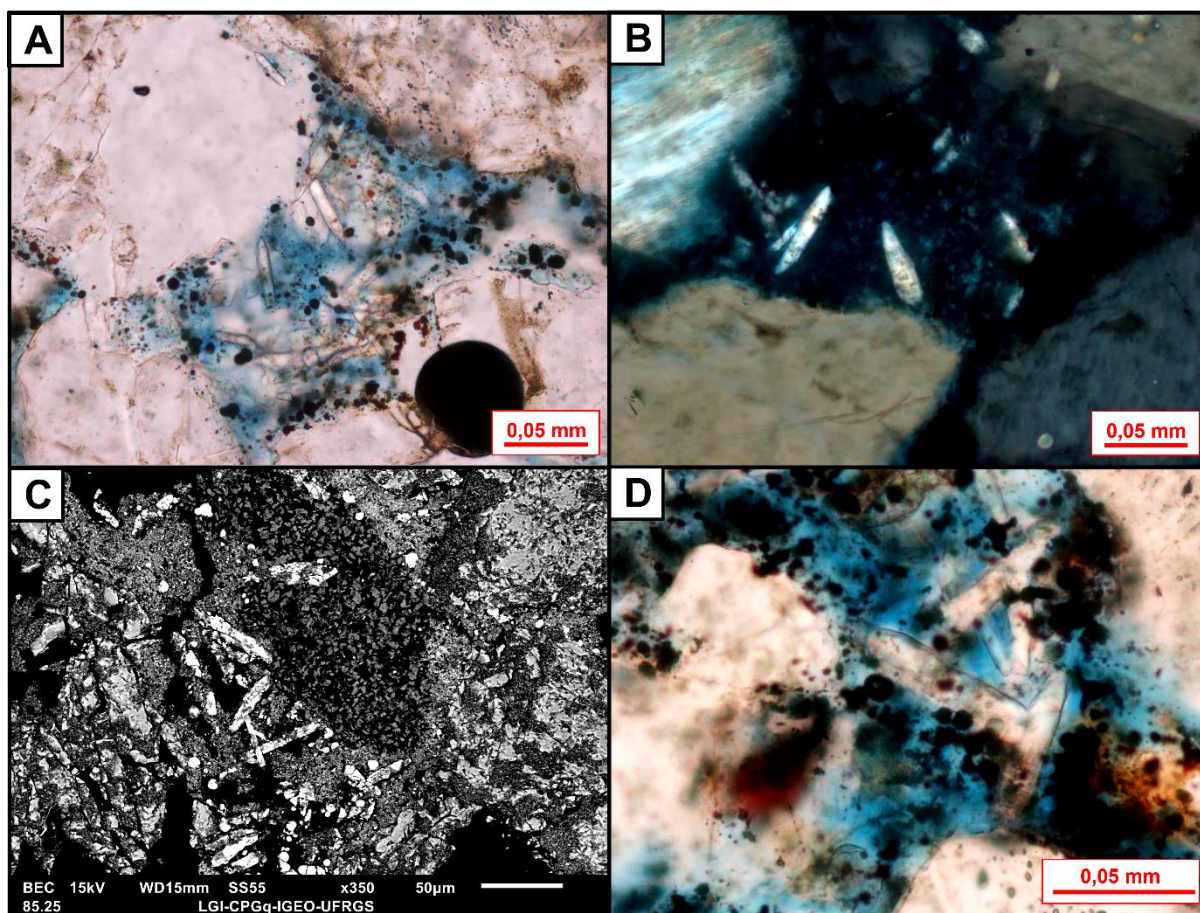


Figure 19. A) Prismatic phosphate crystals in the intergranular and moldic pores. (//P). B) Phosphate diagenetic prisms in the intergranular pores. (XP). C) Phosphate diagenetic prisms and kaolinite booklets filling intergranular pores. (BSE). D) Microcrystalline iron oxide/hydroxide (originally framboidal pyrite) filling intergranular pores associated with prismatic phosphates (//P)

5. Discussion

5.1. Depositional and diagenetic environments of the Jaicós Formation

In terms of depositional environment and facies associations of the Jaicós Formation, Manna et al. (2021) described two planform-based facies from a braided fluvial system, subdivided into: (1) a subcritical flow conditions accretion bars, consistent with a minor and stable discharge; and (2) subcritical and supercritical bedforms deposited in a system with high discharge variation, indicating ephemeral deposits. Regarding the paleogeographic reconstructions, the Jaicós braided fluvial system was deposited at moderate to high paleolatitude (Jaju et al., 2018; Assis et al., 2019). In the analyzed samples of Jaicós Formation, the predominance of high energy discharge bedforms, such as massive conglomerate and laminated sandstones, without any intercalation of lutites as overbank deposits, indicates that the studied interval corresponds to a braided fluvial system.

Climate is the major control on the deposition of fluvial systems (Allen et al., 2013, 2014; Lowe and Arnott, 2016; Soares et al., 2018; Manna et al., 2021). This is in accordance with the first eodiagenetic process recognized in the sandstones, the clays mechanical infiltration that line the intergranular pores as discontinuous coatings (Fig. 20), which their introduction is interpreted as promoted by variations of the meteoric influx in semi-arid environments (Moraes & De Ros, 1990). This concurs with an ephemeral fluvial system for the Jaicós Formation, as suggested by Manna et al. (2021).

The occurrence of booklets and vermicular aggregates of kaolinite as the main eodiagenetic constituent (Fig. 20) filling intergranular pores and replacing feldspars, together with lamellar kaolinite expanding muscovite grains, suggests pre-compaction authigenesis. The early authigenesis of kaolinite is derived from the alteration of detrital silicates (such as feldspars and micas) by the fluids circulation meteoric waters, favored under good hydraulic conductivity conditions (Worden & Morad, 2003). Eodiagenetic kaolinite authigenesis is characteristic of humid, subtropical to temperate environments, where the pore fluids are dilute and slightly acidic. The distribution of pore-filling kaolinite booklets associated to feldspar grains dissolution is ascribed to the percolation of meteoric waters under humid climate conditions (Worden & Morad, 2003; Ketzer *et al.*, 2003; Morad *et al.*, 2012). This suggests a shift from initially dry

climatic conditions responsible for mechanical clay infiltration, to more humid conditions, still before the effective burial of the Jaicós sediments.

Mechanical compaction was incipient, as suggested by the limited deformation of mud intraclasts and low-grade metamorphic rock fragments into pseudomatrix, bending of mica and fracturing of quartz grains. Chemical compaction was incipient, and mainly limited to the coarse-grained sandstones and conglomeratic sandstones, which exhibit concave-convex and sutured intergranular contacts. This suggests an early stage of mesodiagenesis for the Jaicós sandstones (De Ros et al., 2000; Worden & Morad, 2000).

Temperature also controls the clay minerals stability, providing a partial transformation of kaolinite to illite-kaolinite interstratified layers, which was described for the studied samples. The main mesodiagenetic authigenic phases in the Jaicós sandstones are illite and chlorite (Fig. 21). The transformation of kaolinite in illite is dominant at temperatures greater than about 70°C, but becomes pervasive only at temperatures greater than about 130°C (Worden & Burley, 2003). The partial illitization of the eodiagenetic kaolinite (Fig. 8F) suggests an incipient mesodiagenesis in the Jaicós Formation. Moreover, early or shallow illitization of kaolinite may also occur as a result of K⁺ influx from external sources (Worden & Burley, 2003). Chlorite is formed usually from Mg⁺² and Fe⁺² supplied from the dissolution of detrital ferromagnesian grains (De Ros et al., 1994), as observed in the partially chloritized biotite, or from the destabilization of organometallic complexes (Surdam et al., 1989).

In the sandstones that undergo pressure dissolution under mesodiagenetic conditions, discontinuous quartz overgrowths and outgrowths line the intergranular pores. Such limited quartz cementation was probably internally derived by diffusion from intergranular pressure dissolution (Bjørlykke & Egeberg, 1993; Walderhaug, 1994a, b). The replacive microcrystalline diagenetic titanium oxides are probably derived from the alteration of detrital heavy minerals and biotite in a eodiagenetic environment (Morad et al., 1994).

Jaicós Formation

	Eodiagenesis	Mesodiagenesis	Telodiagenesis
Detrital Clay Infiltration	---		
Iron oxide/Hydroxide	---		---
Kaolinite	---		
Dissolution	---	---	
Diagenetic Titanium Mineral		---	
Mechanical Compaction		---	
Muddy and Lithic pseudomatrix		---	
Chemical Compaction		---	
Chlorite		---	
Illite		---	
Quartz		---	
Albitization			---

Itaim and Pimenteiras formations

	Syngenes/Eodiagenesis	Mesodiagenesis	Telodiagenesis
Berthierine	---		
Iron Oxide/Hydroxide	---		---
Dissolution	---	---	
Ferroan Dolomite/Ankerite	---		
Ferroan Calcite	---		
Siderite	---		
Pyrite	---		
Kaolinite	---		
Mechanical Compaction		---	
Muddy Pseudomatrix		---	
Chemical Compaction		---	
Chamosite		---	
Silica		---	
Jarosite			---

Figure 20. Paragenetic sequence of diagenetic processes and products interpreted for the Jaicós Formation and the Itaim and Pimenteiras formations.

5.2. Depositional and diagenetic environments of the Itaim and Pimenteiras formations

Abram & Holz (2020) defined a regional unconformity with regional expression at the contact between the Itaim Formation and the Pimenteiras Formation. These authors interpreted the depositional environment of the Itaim and Pimenteiras formations as marine or deltaic, storm-dominated, based on the occurrence of *Tasmanites* algae and achritarcs, chitinozoans (Grahn, 2008), also supported by the abundance of fish bioclasts, phosphatic peloids intraclasts and nodules, and of the syngenetic berthierine ooids (Abram & Holz, 2020).

In the analyzed samples, berthierine ooids are unevenly deformed (Fig. 12A; 12B; 12E; 12F; 16A; 17A) and occur mainly filling burrows within a microcrystalline argillaceous matrix that has been extensively replaced by microcrystalline siderite. Berthierine ooids commonly form at the sediment–water interface in deltaic–estuarine deposits (Hornibrook & Longstaffe, 1996; De Hon et al., 1999), primarily in tropical to subtropical seas (Odin, 1990; Kronen & Glenn, 2000; Thamban & Purnachandra, 2000). Abram & Holz (2020) described the ooidal deposits of Parnaíba Basin as deposited a deltaic storm-dominated system (Itaim Formation) and a neritic to storm-dominated platform (Pimenteiras Formation).

The predominance of ferrous iron in berthierine indicates its formation under reducing conditions, such as in iron reducing suboxic environments (Worden & Morad, 2003), favored by elevated organic matter content and/or by brackish pore waters with lower concentrations of dissolved sulphate (Morad 1998; Worden & Morad, 2003). Abram & Holz (2020) suggested that the sedimentary record of the Canindé Group presents an increasing amount of primary production, leading to the accumulation of organic-rich sediments, ironstones and phosphorites.

Siderite authigenesis (Fig. 18; 20) is generally associated with methanogenic fermentation in anoxic diagenetic environments (Tucker, 2001; Worden & Burley, 2003). Such precipitation occurs under low SO_4 activity, and consequently, mainly in continental environments, and generally associated with organic-rich, fine-grained sediments, in swampy, deltaic and coastal environments (Morad, 1998). It is usually precipitated in marine environments only below the sulfate reduction zone (Tucker, 2001). Berthierine forms closer to the sediment surface, but requires limited oxidized water circulation, to prevent re-oxidation (Odin & Matter, 1981).

The presence of diagenetic prismatic phosphate (Fig. 19; 20) filling intergranular and moldic pores from feldspars in the analyzed samples is probably related to the upwelling of deep marine, phosphate-rich waters to the coastal areas (Tucker et al., 2009). These crystals may have also been derived from the dissolution of fish bioclasts, phosphatic peloids and nodules during burial.

Dolomite and Fe-dolomite/ankerite precipitation as poikilotopic crystals occurred before significant compaction in early diagenesis (Fig. 20). Mixing of marine and meteoric waters, which occur commonly in coastal environments (Morad et al., 1992) could be related to the precipitation of dolomite in the analyzed samples. Ferroan

calcite, dolomite and ankerite seem to have precipitated during burial, after some compaction (Fig. 18F).

5.3. Implications of the berthierine/chamosite ooids for the Itaim/Pimenteiras depositional environment

There is some agreement on the origin of ironstones, as related to relatively shallow water, deltaic/estuarine/coastal environments and general non-deposition conditions along condensed sequences (Odin, 1988; Burkhalter, 1995). However, the discussion on their hydrodynamic regime, whether low energy and/or turbulent, or whether they are or not related to sea level fluctuations (Young, 1989b, Young, 1992; Van Houten, 2000; Pufahl et al., 2020) still persists. Some authors suggest that the concentric structure and composition represents chemical variations of the depositional environment (e.g., Astini, 1998). A problem particularly complex is that the precipitation of berthierine needs in a reducing environment, which conflicts with the concentric structure of the ooids, which would demand a shallow and agitated environment (Odin et al., 1988).

The elliptical shapes of the ooids in many analyzed samples can be interpreted as a product of mechanical compaction or fluidization, of dehydration by syneresis, or of differential chemical precipitation from seawater, with slower vertical growth due the contact with the substrate (Sturesson et al., 2000). In samples less deformed by fluidization and compaction, the ooids show high sphericity, as expected for direct chemical precipitation (Sturesson et al., 2000). However, the predominance of deformed and low sphericity ooids in the analyzed ironstone samples indicates a combination of syneresis, compaction and fluidization processes. This finding indicates that direct chemical precipitation due to differential seawater composition is unlikely. Moreover, the common occurrence of wave reworking in the analyzed interval suggests that mechanical processes were involved in the genesis of these ooids. Other possibility, as suggested by Young et al. (1989a), a precursor material, represented by goethite dominated ooids with high sphericity and unstable composition could be completely replaced by berthierine in a syngenetic environment (unlikely as goethite ooidal relicts were not observed).

Odin (1990) related the formation of some berthierine ooids to a precursor transformation of ferric odinite, typically formed as peloids and lateritic grain coatings

in pedogenetic soils, associated with near tropical river mouths (Giresse et al. 1988; Odin and Morton 1988; Rude and Aller 1989; Odin 1990).

No evidence of precursor materials, such as other clays or iron oxides/hydroxides, were found in the analyzed samples. The studied ooids were exclusively composed of berthierine/chamosite clays or partially replaced in mesodiagenetic environments by microcrystalline silica. This suggests the direct precipitation of berthierine, rather than the pervasive replacement of a hypothetical syngenetic precursor clay formed at the water-sediment interface, not preserved in any of the analyzed samples.

Young (1989a) associates the genesis of Ordovician ironstones with iron enrichment during non-deposition periods, in which the degradation of organic matter in the oxic and suboxic zones allowed the authigenic formation of iron silicates. The author suggests that ooidal ferruginous clays form in marine environments when terrestrial weathering products rich in iron are introduced. The exact mechanisms for berthierine precipitation from seawater are still unknown (Young, 1989a). Van Houten and Purucker (1984), Madon (1992) Van Houten (2000) and Pufahl et al. (2020) also considered that oolitic ironstone deposition would be favored during marine transgressions and periods of reduced clastic sediment influx.

Young (1989a) indicated three mainly models for the genesis of ironstones in marine environments: 1) the development of ooidal ironstone on offshore swells, with little clastic sediment supply, and intense reworking by wave activity (Hallan, 1975); 2) the *in situ* development of ooids on marine shelves during starving clastic sediment supply, produced by sea rising; 3) the generation of ferruginous allochems in nearshore, restricted lagoonal environments during periods of low sea level, reworked into the basin by storms or transgressive events (Bayer 1989; McGhee & Bayer, 1985).

In the analyzed samples, berthierine ooids occur mainly as continuous, concentric envelopes, some with siliciclastic nuclei, preferentially located inside burrows. The presence of argillaceous intraclasts and ooids dispersed in a conglomeratic ironstone facies is interpreted as a storm reworking context. Oliveira and Pereira (2011) suggested that the formation of the Devonian berthierine ironstones of the Paraná Basin would be formed by periods of fair weather in a shallow marine environment, alternating with reworking periods by storm currents. Bioturbation processes, involving the reworking of these sediments by burrowing, ingestion, and defecation of sediment grains, as defined by Meysman et al. (2006), would have mixed the berthierine ooids and siliciclastic sand size particles. Abram & Holz (2020) suggested that the pervasive

bioturbation observed in the Devonian deposits of Parnaíba Basin, would indicate low sedimentation rate and more oxic conditions after authigenic precipitation.

In the model proposed in this work, ooidal berthierine formed along the sediment-water interface, by direct berthierine precipitation from marine waters or through early transformation of precursor clays. The ooids would be then introduced by bioturbation in the muddy substrate. During burial, the syngenetic and eodiagenetic mineral assemblages often became unstable (Young, 1989a; Worden & Burley, 2003). XRD analysis of the ooidal ironstones indicates a slight replacement of berthierine by chamosite. The genesis of chamosite is interpreted as the product of berthierine transformation at temperatures above 120 - 160 °C (Curtis, 1985; Ijima & Matsumoto, 1982). The incipient transformation in the analysed samples suggests a limited mesodiagenetic evolution.

The localized replacement of berthierine ooids by microcrystalline quartz could be related to a reaction between siderite and kaolinite during burial. The reaction of berthierine, hydrated iron oxides, kaolinite and siderite tend to produce chamosite, dehydrated iron oxides and quartz during burial diagenesis (Young, 1989a).

Anoxic conditions, a decrease in sedimentation rate, and also the redox boundary between oxic/bioturbated zones (common in the analyzed bioturbated samples) and anoxic/ non-bioturbated zones are major factors for siderite formation (Majewski, 2000; Witkowska, 2012).

The model proposed herein (Fig. 21) suggests an initial anoxic stage associated with originally organic rich sediments, low siliciclastic sedimentation rates and associated with transgressive conditions, as described by Donaldson et al. (1999). Under these conditions, precursor iron clays (Fig. 21A) would be deposited, alternating with periods of reworking by storm currents (Fig. 21B), as suggested by Taylor et al. (2002) and Collin et al. (2005), generating the concentric berthierine ooids. The analyzed succession shows locally evidence of a cyclic siliciclastic sedimentary input of quartz, feldspars and micas, by currents that inhibited the development of the anoxic conditions needed for berthierine precipitation (Fig. 21C)

Under these periodically oxygenated conditions, but still with low sedimentation rate (Abram & Holz, 2020), intense bioturbation resulting in the formation of burrows (Fig. 21D). The heterogeneously deformed ooids and siliciclastic grains filled the burrows. These burrows were excavated in an argillaceous substrate, subsequently replaced by microcrystalline siderite (Fig 21E). Majewski (2000) and Witkowska (2012) suggests

that the redox boundary between oxic/bioturbated and anoxic/non-bioturbated zones are major factors to siderite formation during early stages of diagenesis (Fig. 21F). During shallow burial, chamosite was originated by partial transformation of berthierine, indicating a limited mesodiagenesis of the ooidal ironstones. Reaction of berthierine, hydrated iron oxides, kaolinite and siderite generated chamosite, dehydrated iron oxides and quartz during burial (Fig. 21G; Young, 1989a; Worden & Burley, 2003).

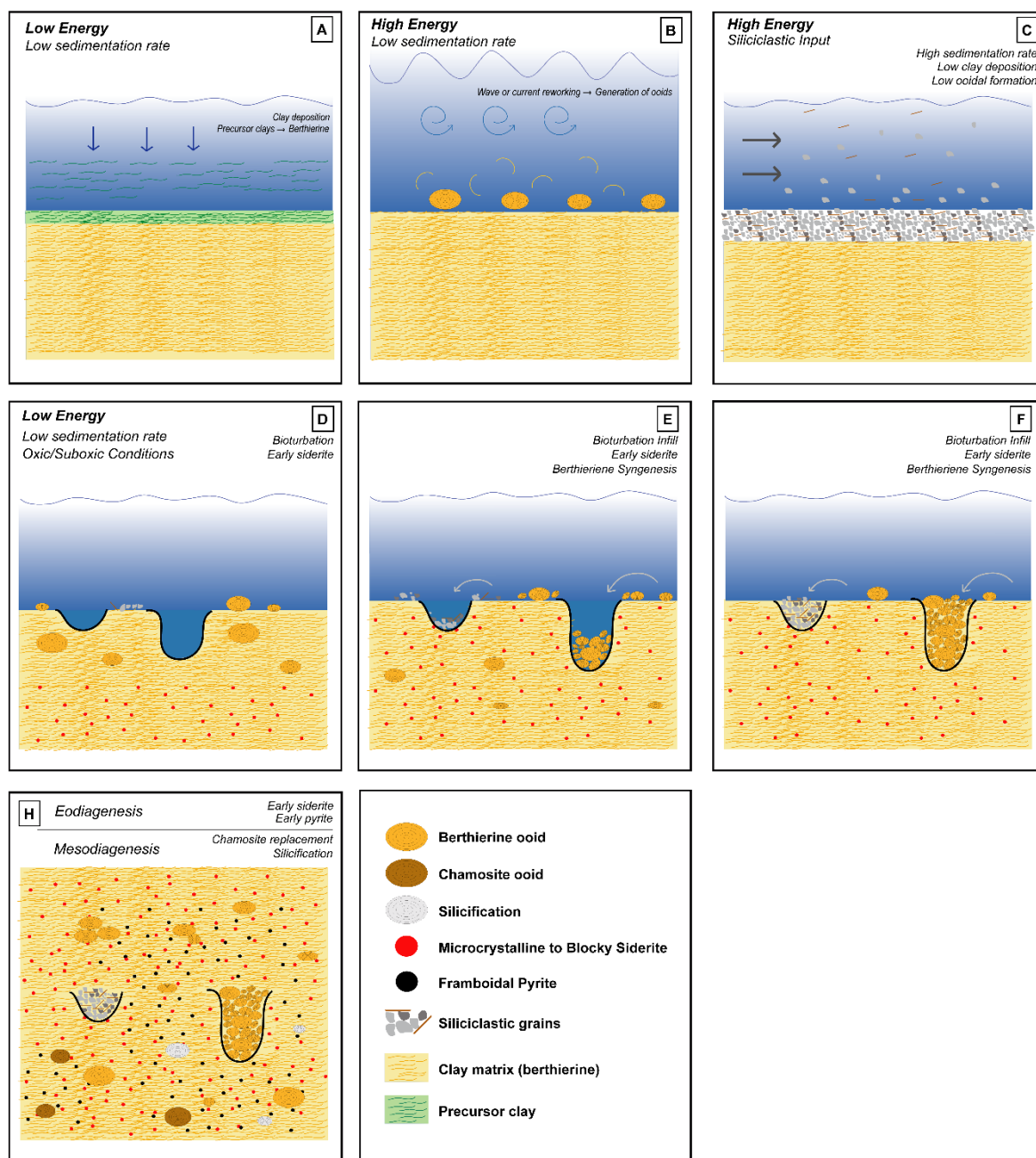


Figure 21. Proposed model for deposition, syngensis and diagenesis of the ooidal ironstones of the Parnaíba Basin. A) Initial stage with anoxic environment rich in organic matter forming precursor iron clay minerals. B) Periods of reworking by storm currents, generating argillaceous ooids, some with siliciclastic nuclei. C) Cyclic siliciclastic sedimentary input, which inhibited anoxic conditions; D)

Bioturbation resulting in the formation of burrows, still under oxic conditions. E) Siliciclastic grains and argillaceous ooids filling the burrows. The argillaceous matrix was heterogeneously replaced by microcrystalline siderite. F) Ooidal berthierine and siliciclastic grains filling the bioturbation burrows. G) Microcrystalline to blocky siderite, and framboidal pyrite replacing the clay matrix; Transformation of berthierine to chamosite during burial.

6. Conclusions

This study provides information about the depositional conditions and diagenetic evolution of southern Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, as a key record of the paleoenvironmental conditions along the northern Gondwana margin during this period. Furthermore, it was proposed a model for the genesis of oolitic ironstones and associated phases of the Itaim and Pimenteiras formations.

- The Jaicós Formation was deposited by a braided fluvial system as two planform-based facies with distinct flow conditions and discharge variability, indicated by the predominance of high energy bedforms as massive conglomerates and laminated sandstones, without intercalation of lutites. The climate was the main control on the deposition of the Jaicós sediments and their subsequent diagenetic processes and products.
- Regarding the diagenetic aspects of the Jaicós Formation, booklets and vermicular aggregates of kaolinite are the main eodiagenetic constituent, suggesting percolation by active influx of meteoric water, and thus climatic variations during eodiagenesis. The partial illitization of kaolinite, minor authigenesis of chlorite and discontinuous quartz overgrowths suggest incipient mesodiagenetic evolution.
- The Itaim and Pimenteiras formations are composed mainly of bioturbated heterolites, ooidal ironstones, intraclastic conglomerates and massive shales, deposited in a deltaic to neritic, storm-dominated platform. The abundant berthierine ooids, some with siliciclastic nuclei, are unevenly deformed, and mainly found filling burrows within an argillaceous matrix. The matrix was extensively replaced by microcrystalline siderite, formed during eodiagenesis of the deltaic deposits. Locally, prismatic diagenetic phosphate filling intergranular and moldic pores after feldspars, suggests an upwelling of nutrient-rich deep waters to the coastal areas. Dolomite precipitation before significant compaction may have

precipitated by the mixing of marine and meteoric waters in the coastal environments.

- The genesis of ironstones was associated with the enrichment of iron during periods of non-deposition, with little clastic sediment supply, during transgressive periods. Bioturbation processes, which included burrowing, ingestion, and defecation of sediment grains would have promoted the introduction of berthierine ooids and siliciclastic sand during low sedimentation rate and more oxic conditions after authigenic precipitation. Anoxic conditions, the decrease in sedimentation rate, and also the redox boundary between oxic/bioturbated and anoxic/non-bioturbated zones are major factors for siderite precipitation. Chamosite formed by partial transformation of berthierine, indicating incipient mesodiagenetic evolution of the ooidal ironstones.
- These insights into the generation of berthierine ooids and their introduction into argillaceous deposits provide understanding of the role of sea level fluctuations and bioturbation in sedimentary environments, among other complex geological processes that shaped the sedimentary record of the Devonian deposits in northern Gondwana.

Acknowledgments

This study was developed as part of the first author's Master's thesis research at UFRGS. We acknowledge the Sedimentary Geology Laboratory (Lagesed) – UFRJ for providing support and access to the Conexão Project well data. We would also like to thank the "Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH.14 - ANP)" for the scholarship of the first author.

7. References

- Abram, M.B., Cunha, I.A., Porto, C.G. & Brito, R.S.C. 2011. Projeto Fosfato Brasil: Parte I. Informe de Recursos Minerais. Série Insumos Minerais para Agricultura 13, CPRM, (org.), Salvador (529pp).
- Abram, M.B. & Holz, M. 2020. Early to Middle Devonian ironstone and phosphorite in the northwestern Gondwana Parnaíba Basin, Brazil: a record of an epeiric margin paleoceanographic changes. *Sediment. Geol.* 402, 105646.

- Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A.J. 2002. Proterozoic-Early Paleozoic evolution in western South America - a discussion. *Tectonophysics* 354, 121–137.
- Allen, J.R.L. 1984. *Sedimentary structures: their character and physical basis*. Developments in Sedimentology. 30. Elsevier, Amsterdam (663 pp.).
- Allen, J.R.L. 1993. Studies in fluvial sedimentation: bars, bar-complexes and sandstone sheets (low-sinuosity braided streams) in the brownstones (L. Devonian), Welsh borders. *Sediment. Geol.* 33, 237–293.
- Allen, J.P., Fielding, C.R., Rygel, M.C. & Gibling, M.R. 2013. Deconvolving signals of tectonic and climatic controls from continental basins: an example from the late Paleozoic Cumberland Basin, Atlantic Canada. *Journal of Sedimentary Research* 83, 847–872.
- Araújo, D.B. 2015. Bacia do Parnaíba. Sumário Geológico e Setores em Oferta. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Décima Terceira Rodada de Licitações. Superintendência de Definição de Blocos Sdb (21pp).
- Almeida, F.F.M. & Carneiro, C.D.R. 2004. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marque de Almeida*. PETROBRAS, SBG, pp. 30–43.
- Amaral, P.F., Hidalgo, R., Barbosa, R.C.M. & Nogueira, A.C.R., 2013. Palinomorfos da Formação Pimenteiras (Devoniano): contribuição na avaliação do potencial de geração de petróleo da borda oeste da bacia do Parnaíba, região de Pedro Afonso (TO). *Anais do 13º Simpósio de Geologia da Amazônia*, pp. 111–113.
- Amaro, G.J.L., Villas, R.N. & Kotschoubey, B. 2012. Estudo petrográfico e geoquímico dos ironstones da base da Formação Pimenteiras, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins, 2012. *Revista Brasileira de Geociências* 42, 373–396.
- Assis, A.P., Porto, A.L., Schmitt, R.S., Linol, B., Medeiros, S.R., Martins, F.C. & Silva, D.S. 2019. The Ordovician-Silurian tectono-stratigraphic evolution and paleogeography of eastern Parnaíba Basin, NE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 95, 102241. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102241>.

- Astini R.A. 1998. El Ordovícico de la región central del Famatina (provincia de La Rioja, Argentina): aspectos estratigráficos, geológicos y geotectónicos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53(4):445-460.
- Bayer, U. 1989. Stratigraphic and environmental patterns of ironstone deposits, In: Young, T.P. & Taylor, W.E.G. (eds) *Phanerozoic Ironstones*, Geological Society, London, Special Publication 46, 105-117.
- Becker, T.P. & Lynds, R. 2012. A geologic deconstruction of one of the world's largest natural accumulations of CO₂, Moxa Arch, southwestern Wyoming. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 96, 1643-1664.
- Becker, R.T., Königshof, P. & Brett, C.E. 2016. Devonian climate, sea level and evolutionary events: an introduction. *J. Geol. Soc.* 423, 1–10 London, Special Publications
- Blair, T.C. 2000. Sedimentology and progressive tectonic unconformities of the sheetflood-dominated Hell's Gate alluvial fan, Death Valley, California. *Sediment. Geol.* 132, 233–262.
- Bjørlykke, K. & Egeberg, P.K. 1993. Quartz cementation in sedimentary basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77, 1538–1548.
- Blakey, R. 2019. Global paleogeography and tectonics in deep time series. <http://deetimemaps.com/global-paleogeography-and-tectonics-in-deep-time-series>.
- Burkhalter, R.M. 1995. Ooidal ironstones and ferruginous microbialites: origin and relation to sequence stratigraphy (Aalenian and Bajocian, Swiss Jura mountains). *Sedimentology*, 42, 57–74.
- Castro, D.L., Bezerra, F.H.R., Fuck, R.A. & Vidotti, R.M. 2016. Geophysical evidence of pre-sag rifting and post-rifting fault reactivation in the Parnaíba basin, Brazil. *Solid Earth Discussions*. <https://doi.org/10.5194/se-2016-21>.
- Caputo, M.V. 1984. Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of Northern basins of Brazil. Tese de doutorado, California University, Santa Barbara, 583 p.
- Caputo, M.V., Melo, J.H.M. & Vaz, L.F. 2006. Late Devonian and Early Carboniferous glaciations in South America. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs* 38, 266.
- Collin, P. Y., Loreau, J. P. & Courville, P. 2005. Depositional environments and iron ooid formation in condensed sections (Callovian–Oxfordian, south-eastern Paris

- basin, France). *Sedimentology*, 52(6), 1357-1379. doi: 10.1111/j.1365-3091.2005.00728.x
- Curtis, C.D., Hughes, C.R., Whiteman, J.A. & Whittle, C.K. 1985. compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Mineral. Mag.*, 49, 375–386.
- Daly, M.C., Andrade, V., Barousse, C.A., Costa, R., McDowell, K., Piggott, N., & Poole, A.J. 2014. Brasiliano crustal structure and the tectonic setting of the Parnaíba Basin of NE Brazil: results of a deep seismic reflection profile: crustal structure of the Parnaíba Basin. *Tectonics* 33, 2102–2120.
- De Hon, R.A., Clawe, L.N., Washington, P.A. & Young, L.M. 1999. Formation of northern Louisiana ironstones. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, 31: 159–160.
- De Ros, L.F., Anjos, S.M.C. & Morad, S. 1994. Authigenesis of amphibole and its relationship to the diagenetic evolution of Lower Cretaceous sandstones of the Potiguar rift basin, northeastern Brazil. *Sed. Geol.*, 88, 253–266.
- De Ros, L.F., Morad, S., Broman, C., De Césero, P., & Gomez-Gras, D. 2000. Influence of uplift and magmatism on distribution of quartz and illite cementation: evidence from Siluro-Devonian sandstones of the Paraná Basin, Brazil. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.*, 29, 231–252.
- De Ros, L.F., Golberg, K., Abel, M., Victoreti, F., Mastella, M. & Castro, E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the Petroledge® System. AAPG Annual Convention and Exhibition, Long Beach (Expanded Abstracts).
- De Vleeschouwer, D., Crucifix, M., Bounceur, N. & Claeys, P. 2014. The impact of astronomical forcing on the Late Devonian greenhouse climate. *Glob. Planet. Chang.* 120, 65–80.
- Dickson, J.A.D. 1965. A modified staining technique for carbonates in thin section. *Nature*, 205(4971), 587-587.
- Dickinson, W.R. 1985. Interpreting Provenance Relations from Detrital Modes of Sandstones. In: Zuffa, G.C., *Provenance of Arenites*. Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Publishing Company, p. 333-362.
- Donaldson, W. S., Plint, A. G., & Longstaffe, F. J. 1999. Tectonic and eustatic control on deposition and preservation of Upper Cretaceous ooidal ironstone and

associated facies: Peace River Arch area, NW Alberta, Canada. *Sedimentology*, 46(6), 1061-1086. doi: 10.1046/j.1365-3091.1999.00271.x

Eneva, 2022. Eneva declara comercialidade de novo campo na Bacia do Parnaíba (MA). Disponibilized in: <https://eneva.com.br/noticias/eneva-declara-comercialidade-de-novo-campo-na-bacia-do-Parnaíba-ma/>

Fielding, C.R. 2006. Upper flow regime sheets, lenses and scour fills: extending the range of architectural elements for fluvial sediment bodies. *Sedimentary Geology* 190, 227–240.

Freitas-Brazil F.A. 2004. Estratigrafia de seqüências e processo diagenético: exemplo dos arenitos marinhos da Formação Ponta Grossa, noroeste da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 135 p.

Folk, R.L. 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*. University of Texas publication, Austin, 170 pp.

Giresse, P., Wiewiora, A. & Lacka, B. 1988. Mineral phases and processes within green peloids from two Recent deposits near the Congo River Mouth. *Clay Minerals*, 23(4), 447-458. doi:10.1180/claymin.1988.023.4.11

Ghazi, S. & Mountney, N.P. 2009. Facies and architectural element analysis of a meandering fluvial succession: the Permian Warchha Sandstone, Salt Range, Pakistan. *Sediment. Geol.* 221, 99–126.

Grahn, Y. & Caputo, M.V. 1992. Early Silurian glaciations in Brazil. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 99, 9–15.

Grahn, Y., Young, C. & Borghi, L. 2008. Middle Devonian chitinozoan biostratigraphy and sedimentology in the eastern outcrop belt of the Parnaíba Basin, northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia* 11, 137–146.

Grahn, Y., Horodyski, R.S., Mauller, P.M., Bosetti, E. & Ghilard, R.P. 2016. A marine connection between Parnaíba and Paraná basins during the Eifelian/Givetian transition: review and new data. *Revista Brasileira de Paleontologia* 19, 357–366.

Góes, A.M.O. & Feijó, F.J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8, 57-68.

- Hallam, A. 1975. *Jurassic Environments*. Cambridge University Press. Bradshaw, M.J. 1979. Bituminous shales and oolitic ironstones as indicators of transgressions and regressions. *Journal of the Geological Society of London*, 136, 157-164.
- Harms, J.C., Southard, J.B., Spearing, D.R. & Walker, R.G. 1982. Structures and sequences in clastic rocks. *SEPM Short. Course 9*, 161.
- Hornibrook, E.R.C. & Longstaffe, F.J. 1996. Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater Formation, Alberta, Canada. *Clay Clay Miner.* 44 (1), 1–21.
- Iijima, A., and Matsumoto, S.R. 1982. Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clay. Clay Mineral.*, 30, 264–274.
- Jaju, M.M., Mort, H.P., Nader, F. H., Filho, M.L. & Macdonald, D.I.M. 2018. Palaeogeographical and palaeoclimatic evolution of the intracratonic Parnaíba Basin, NE Brazil using GPlates plate tectonic reconstructions and chemostratigraphic tools. In: Daly, M.C., Fuck, R.A., Julià, J., Macdonald, D.I.M., Watts, A.B. (Eds.), *Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil*. Geological Society, London, Special Publications (472 pp.).
- Ketzer, J.M., Morad, S. & Amorosi, A. 2003. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. In: Worden, R.H., Morad, S., (Eds.), *Clay cements in sandstones*. Blackwell Publishing Ltd. International Association of Sedimentologists Special Publication, 34, 42–59.
- Kronen Jr., J.D. & Glenn, C.R. 2000. Pristine to reworked minerals of the verdine facies: keys to interpreting sequence stratigraphy and sequence condensation in mixed carbonate- siliciclastic forereef sediments (Great Barrier Reef). In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L., Lucas, J. (Eds.), *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. SEPM Special Publication 66, pp. 387–403.
- Lazar, O. R., Bohacs, K. M., Macquaker, J. H. S., Schieber, J. & Demko, T. M. 2015. Capturing Key Attributes of Fine-Grained Sedimentary Rocks In Outcrops, Cores, and Thin Sections: Nomenclature and Description Guidelines. *Journal of Sedimentary Research*, 85(3), 230–246. <https://doi.org/10.2110/jsr.2015.11>
- Lowe, D.R. 1975. Water scape structures in coarse-grained sediments. *Sedimentology* 22, 157–204.

- Lowe, D.G. & Arnott, R.W.C. 2016. Composition and architecture of braided and sheet flood dominated ephemeral fluvial strata in the Cambrian–Ordovician Potsdam Group: a case example of the morphodynamics of early Phanerozoic fluvial systems and climate change. *Journal of Sedimentary Research* 86, 587–612.
- Madon, M.B.H. 1992. Depositional setting and origin of berthierine oolitic ironstones in the lower Miocene Terengganu Shale, Tenggol Arch, offshore peninsular Malaysia. *Journal of Sedimentary Research*, 62(5), 899-916. doi: 10.1306/D4267A0A-2B26-11D7-8648000102C1865D
- Manna, M.O., Scherer, C.M.S., Bállico, M.B., Reis, A.D.D., Moraes, L.V., Ferrari, L.A.B., Roisenberg, H.B. & Oliveira, V.G.D. 2021. Changes in fluvial architecture induced by discharge variability, Jaicós Formation (Silurian-Devonian), Parnaíba Basin, Brazil. *Sedimentary Geology*, 420, 105924. doi: 10.1016/j.sedgeo.2021.105924
- Martins, L.P. 2019. Estratigrafia química e potencial gerador da Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (170 pp)
- Majewski, W. 2000. Middle Jurassic concretions from Częstochowa (Poland) as indicators of sedimentation rates. *Acta Geologica Polonica* 50 (4), 431–439.
- McGhee, G.R. & Bayer, U. 1985. The local signature of sea-level changes, pp. 98-112, In: BAYER, U. & SEILACHER, A. (eds) *Sedimentary and Evolutionary Cycles*, Springer, New York.
- Memória, S.C., Netto, R.G., Andrade, L.S., Sedorko, D., Cisneros, J.C., & Agostinho, S. M. 2021. Ichnofauna from the Silurian-Devonian beds of the Parnaíba Basin at Poti River Canyon (Piauí State, NE Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103376. doi: 10.1016/j.jsames.2021.103376.
- Meysman, F.J.R., Middelburg, J.J. & Heip, C. H.R. 2006. Bioturbation: a fresh look at Darwin's last idea. *Trends in Ecology & Evolution*, 21(12), 688-695. doi: 10.1016/j.tree.2006.08.002
- Miall, A.D. 1977. A review of the braided-river depositional environment. *Earth-Science Reviews* 13, 1–62.
- Miall, A.D. 1985. Architectural-element analysis: a new method of facies analysis applied to fluvial deposits. *Earth-Science Reviews* 22, 261–308.

- Miall, A.D. 1996. *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology*. Springer, Berlin (582 pp.).
- Morad, S., Ben Ismail, H.N., De Ros, L.F., Al-Aasm, I.S., & Serrhini, N.-E. 1994. Diagenesis and formation water chemistry of Triassic reservoir sandstones from southern Tunisia. *Sedimentology*, 41, 1253–1272. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1994.tb01452.x>
- Morad, S., Marfil, R., Al-Aasm, I.S., & Gomez-Gras, D. 1992. The role of mixing-zone dolomitization in sandstone cementation: evidence from the Triassic Buntsandstein, the Iberian Range, Spain. *Sediment. Geol*, 80, 53-65.
- Morad, S. & De Ros, L.F., 1994. Geochemistry and diagenesis of stratabound calcite cement layers within the Rannoch Formation of the Brent Group, Murchison Field, North Viking Graben (northern North Sea) - comment. *Sediment. Geol.*, 93, 135-141.
- Morad, S. 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: Morad, S., (Ed.), *Carbonate cementation in sandstones*: Blackwell Publishing Ltd., International Association of Sedimentologists Special Publication 26, 1-26.
- Morad, S., Ketzer, J. & De Ros, L. 2012. Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy: An Integrated Tool for Understanding and Predicting Reservoir Quality Distribution. In: Morad, S., Ketzer, J.M., De Ros, L. F., (Eds.), *Linking Diagenesis to Sequence Stratigraphy*. John Wiley & Sons, 45, 1-36. <https://doi.org/10.1002/9781118485347.ch1>
- Moraes, M.A.S. & De Ros, L.F. 1990. Infiltrated clays in fluvial Jurassic sandstones of Recôncavo Basin, northeastern Brazil. *J. Sediment. Petrol.* 60, 809–819.
- Odin, G.S. 1988. *Green Marine Clays, Oolitic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies—A Comparative Study*: Amsterdam, Elsevier, *Developments in Sedimentology* 45, 445 p.
- Odin, G.S. 1990. Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: The verdine facies. *Clay Minerals*, 25, 477–483. doi:10.1180/claymin.1990.025.4.06
- Odin, G.S. & Matter, A. 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 28, 611–641.

- Odin, G.S. & Morton, A.C. 1988. Authigenic green particles from marine environments. In: Chilingarian, G.V., Wolf, K.H. (Eds.). *Diagenesis*, vol. II. Elsevier, Amsterdam, pp. 213–264
- Oliveira, L.C. & Pereira, E. 2011. Ocorrência de Ironstones no Devoniano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(3): 447-462.
- Owen, G. 1987. Deformation processes in unconsolidated sands. In: Jones, M.E., Preston, R.M.F. (Eds.), *Deformation of Sediments and Sedimentary Rocks*. Geological Society of London. Special Publication, pp. 11–24.
- Pemberton, S.G., MacEachern, J.A., Dashtgard, S.E., Bann, K.L., Gingras, M.K. & Zonneveld, J.P. 2012. Shorefaces. In: Knaust, D., Bromley, R.G. (Eds.), *Trace Fossils as Indicators of Sed*
- Pereira, E., Rodrigues, R., Souza, M.S.P. & Bergamaschi, S. 2009. Chemostratigraphy applied to Paleozoic black-shale intervals. AAPG International Conference and Exhibition, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 15–18.
- Pereira, E., Rodrigues, R., Bergamaschi, S. & Souza, M.S.P. 2010. Caracterização quimioestratigráfica do Devoniano Inferior da Bacia do Paraná. *Memórias - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico*. vol 14. Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, pp. 349–353.
- Pufahl, P.K. & Grimm, K.A. 2003. Coated phosphate grains: proxy for physical, chemical and ecological changes in seawater. *Geology* 31, 801–804.
- Pufahl, P.K., Squires, A.D., Murphy, J.B., Quesada, C. Lokier, S.W., Álvaro, J.J. & Hatch, J. 2020. Ordovician ironstone of the Iberian margin: Coastal upwelling, ocean anoxia and Palaeozoic biodiversity. *The Depositional Record*, 6, 581–604.
- Purnachandra, R.V., Lamboy, M. & Dupueble, P.A. (1995) Verdine and other associated authigenic (glaucony, phosphate) facies from the surficial sediments of the southwestern continental margin of India. *Mar. Geol.*, 111, 133–158.
- Reineck, H.E. & Sing, I.B. 1973. *Depositional Sedimentary Environments*. Springer-Verlag, New York, pp. 439.
- Ribeiro, C.C. & Dardenne, M.A. 1978. In: SBG (Ed.), *O minério de ferro da Formação Pimenteiras na borda SW da Bacia do Maranhão (Goiás)*. vol 4. Congresso Brasileiro de Geologia, 30, Anais, pp. 1583–1595.

- Ribeiro, C.C. 1984. Caracterisation sédimentologique et géoqchimique d'un milieu sédimentaire. Cas du Devonien Moyen et Supérieur de la Región de Paraíso do Norte – Miranorte (Bassin de Maranhão – Goiás – Brésil). Tese de Doutorado (3º ciclo), Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, Institute Nacional Polytechnique (França). 230p.
- Rodrigues, R. 1995. A geoquímica orgânica na Bacia do Parnaíba. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (226 pp).
- Rude, P.D., and Aller, R.C, 1989. Early diagenetic alteration of lateritic particle coatings in Amazon continental shelf sediment. *Journal of Sedimentary Research*, 59(5), 704–716. <https://doi.org/10.1306/212F9052-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Scherer, C.M.S., and Lavina, L.E.C., Dias Filho, D.C., Oliveira, F.M., Bongioiolo, D.E. & Silva, E. 2007. Stratigraphy and facies architecture of the fluvial–aeolian–lacustrine Sergi Formation (Upper Jurassic), Recôncavo Basin, Brazil. *Sedimentary Geology* 194, 169–193
- Sturesson U., Heikoop J.M. & Risk M.J. 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids-a similar volcanic origin. *Sedimentary Geology*, 136: 137-146.
- Surdam, R.C., Dunn, T.L., Heasler, H.P. & MacGowan, D.B. 1989. Porosity evolution in sandstone/shale systems. In: Short Course on Burial Diagenesis (Ed. by I.E. Hutcheon), Mineralogical Association of Canada, Montreal, pp. 61–133.
- Tribaldos, V.R. & White, N. 2018. Implications of preliminary subsidence analyses for the Parnaíba cratonic basin. In: Daly, M.C., Fuck, R.A., Julià, J., Macdonald, D.I.M., Watts, A.B. (Eds.), *Cratonic Basin Formation: A Case Study of the Parnaíba Basin of Brazil*. Geological Society, London, Special Publications 472, pp. 147–156.
- Trindade, V.S.F., Carvalho, M.A. & Borghi, L. 2015. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: paleoenvironmental implications. *J. S. Am. Earth Sci.* 62, 164–175.
- Taylor, K.G., Simo, J.A., Yocum, D. & Leckie, D.A. 2002. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous Western Interior Seaway: the Peace River Formation, Alberta, Canada, and the Castlegate Sandstone, Utah, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 72, p. 316-327.

- Thamban, M. & Purnachandra, R.V. 2000. Distribution and composition of verdine and glaucony facies from the sediments of the western continental margin of India. In: Marine Authigenesis; from Global to Microbial, Society for Sedimentary Geology Special Publication 66 (Ed. by C.R. Glenn, L.L. Prevot and J. Lucas), Tulsa, OK, pp. 233–244.
- Tucker, M.E. 2001. Sedimentary Petrology. 3rd Edition, Blackwell Science, Oxford, 262 p.
- Tucker, M.E. 2009. Sedimentary Petrology, an introduction to the origin of Sedimentary Rocks. Blackwell Science, Malden. 3rd ed. 262 p.
- Van Houten, F. B. & Bhattacharyya, D. P. 1982. Phanerozoic oolitic ironstones--geologic record and facies model. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 10, n. 1, p. 441-457.
- Van Houten, F.B., & Purucker, M. E. 1984. Glauconitic peloids and chamositic ooids - favorable factors, constraints, and problems. *Sedimentary Geology*, 37(3-4), 303-322. doi: 10.1016/0037-0738(84)90060-2
- Van Houten, F.B., 2000. Ooidal ironstones and phosphorites - a comparison from a stratigrapher's view. In: Glenn, C.R., Prévôt-Lucas, L. and Lucas, J. (Eds.) Marine Authigenesis: From Global to Microbial. SEPM Special Publication, 66, 127–132.
- Vaz, P.T., Rezende, N.G.A.M., Wanderley Filho, J.R. & Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2), 253-263.
- Walderhaug, O. 1994a. Temperatures of quartz cementation in Jurassic sandstones from the Norwegian Continental Shelf—evidence from fluid inclusions. *Journal of Sedimentary Research A* 64, 311–323.
- Walderhaug, O. 1994b. Precipitation rates for quartz cement in sandstones determined by fluid-inclusion microthermometry and temperature-history modelling. *Journal of Sedimentary Research A* 64, 324–333.
- Walker, R.G. & Plint, A.G. 1992. Wave- and storm dominated shallow marine systems. In: WALKER, R. G. & JAMES, N. P. (eds) Facies Models - response to sea level change. Geological Association of Canada, St. John's, 219-238.
- Walker, R.G. & James, N.P. 1996. Facies Models: Response to Sea Level Change. Geological Association of Canada, pp. 532.

- Witkowska, M. 2012. Palaeoenvironmental significance of iron carbonate concretions from the Bathonian (Middle Jurassic) ore-bearing clays at Gnaszyn, Kraków-Silesia Homocline, Poland. *Acta Geol. Pol.* 62, 307–324.
- Worden, R.H. & Morad, S. 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. In: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Quartz Cementation in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 29, pp. 1–20.
- Worden, R.H., & Burley, S.D., 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. In: Burley, S.D., Worden, R.H. (Eds.), *Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient*. Blackwell Publishing Ltd. Reprint Series of the International Association of Sedimentologists, Oxford, 4, 3–44.
- Worden, R.H., & Morad, S. 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: Worden, R.H., Morad, S. (Eds.), *Clay Mineral Cements in Sandstones*. Blackwell Publishing Ltd.
- Young T.P. 1989a. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. In Young T.P. & Taylor W.E.G. (Eds.), *Phanerozoic Ironstones*. Geological Society Special Publication, 46: ix-xxv.
- Young T.P. 1989b. Eustatically controlled ooidal ironstone deposition: facies relationships of the Ordovician open-shelf ironstones of Western Europe. In: Young T.P. & Taylor W.E.G. (Eds.), *Phanerozoic Ironstones*. Geological Society Special Publication, 46: 51-63.
- Young T.P. 1992. Ooidal ironstones from Ordovician Gondwana: a review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 99: 321-347.
- Zuffa, G. G., 1980. Hybrid arenites: their composition and classification: *Jour. Sed. Petrology*, V. 50, p. 21-29.
- Zuffa, G.G. 1985. Optical analysis of arenites: influence of methodology on compositional results. In: Zuffa, G.G. (ed.), *Provenance of Arenites*. NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, 148, 165–189.


10 ANEXOS

Uma pasta em forma digital contendo:

1. Perfil colunar e amostras macroscópicas do intervalo estudado do poço ARN-1-TO.
2. Documentos com fotomicrografias das principais feições das lâminas analisadas com as respectivas legendas.
3. Planilhas em formato Excel exportadas do programa Petroledge®, contendo os resultados das descrições petrográficas quantitativas.
4. Resultados obtidos pelas análises de EDS e imagens adquiridas em MEV.
5. Difratogramas de DRX das frações finas (<4 µm).

A pasta encontra-se disponível para acesso no seguinte link:

https://drive.google.com/drive/folders/136l3bGcwZxveO9L2kiSkw49gQSBn8q39?usp=share_link

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE GONDWANA”	
Área de Concentração: Estratigrafia	
Autor: Matheus Moreira Schirmbeck	
Orientadora: Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros	
Examinadora: Profa. Dra. Maria Rita Caetano Chang	
Data: 03.05.2023	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>O Mestrando apresenta uma excelente dissertação, resultado de um trabalho criterioso, detalhado e atual, muito bem redigido em um texto claro e objetivo sobre tema de investigação importante e de interesse científico. Demonstra conhecimento abrangente do tema, perpassando por diferentes áreas da geologia sedimentar; e também pleno domínio dos diferentes métodos/técnicas utilizados no desenvolvimento da pesquisa, abrangendo descrição e interpretação dos dados. A revisão bibliográfica é abrangente, atualizada e adequada aos vários aspectos abordados na dissertação, sem, contudo, ser prolixa ou desnecessária. Interpretações e conclusões são muito bem fundamentadas na literatura e nas observações resultantes do estudo, abrangendo ampla gama de dados e seus significados ambientais (condições climáticas, condições hidrodinâmicas e físico-químicas do ambiente deposicional; história diagenética e suas implicações genético-interpretativas; história da evolução sedimentar, dentre outras). O texto-síntese da dissertação apresenta uma visão geral da pesquisa desenvolvida, enquanto o artigo submetido ao JSR complementa, detalha e amplia significativamente o escopo da pesquisa, com excelentes ilustrações e interpretações muito bem documentadas. Enfim, a dissertação vai muito além do que se depreende do título e demonstra pleno preparo e conhecimento do tema pelo autor. Mestrando e orientadores estão de parabéns!</p>	
Assinatura: 	Data: 03.05.23
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I
Título da Dissertação:
“OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE GONDWANA”
Área de Concentração: Estratigrafia
Autor: Matheus Moreira Schirmbeck
Orientadora: Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros
Examinadora: Profa. Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin
Data: 24 de maio de 2023
Conceito: A
<p>PARECER:</p> <p>A dissertação de mestrado apresentada pelo estudante Matheus Moreira Schirmbeck intitulada “<i>OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE GONDWANA</i>” representa um avanço no entendimento estratigráfico e petrográfico e das sucessões Siluro – Devonianos da Bacia do Parnaíba, abrangendo as Formações Jaicós, Itaim e Pimenteiras. O volume é apresentado de forma clara e objetiva. As figuras são representativas e claras, apenas sente-se a necessidade de um mapa de localização da área em estudo. As referências citadas são recentes, além disso, o autor citou referências consagradas e demonstra domínio do estado da arte. Na introdução, o autor enfatiza a caracterização do problema, e delimita os objetivos. Cabe salientar que nos objetivos específicos, a Formação Jaicós não foi contemplada. Na área de estudo, foi realizada uma breve revisão sobre os processos formadores e registros sedimentares da Formação Parnaíba. O estado da arte está organizado de forma clara e objetiva, faz uma revisão profunda sobre ambientes diagenéticos árido, úmido e marinho, descrevendo os argilominerais sindiagenéticos e eodiagenéticos e trazendo uma ótima discussão sobre a problemática da gênese dos oóides argilosos, o que posteriormente, embasa os resultados e discussões. A metodologia empregada compreende etapas bem definidas, eficientes na resolução do problema. O texto introdutório da dissertação está muito bem redigido, está sucinto e atende as necessidades de evolução do conhecimento científico sobre o tema. O manuscrito “<i>Berthierine/chamosite ooids and associated phases in Silurian-Devonian deposits of the Parnaíba Basin, NE Brazil: Implications for the environmental evolution of northern Gondwana</i>”, submetido ao periódico Journal of Sedimentary Research está muito bem escrito e representa um avanço considerável no conhecimento do tema. Os resultados petrográficos obtidos são robustos, bem discutidos e sustentam a proposta apresentada. Parabéns ao Matheus e seus orientadores pela finalização desta etapa e pela qualidade e relevância dos resultados e discussões apresentados.</p>

fichelin

Assinatura

Data: 24 de maio de 2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE GONDWANA”	
Área de Concentração: Estratigrafia	
Autor: Matheus Moreira Schirmbeck	
Orientadora: Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros	
Examinadora: Profa. Dra. Ana Maria Góes	
Data: 02/06/2023	
Conceito:	A
PARECER:	
<p>Considero que o mestrando Matheus Moreira Schirmbeck cumpriu todos os requisitos exigidos para a obtenção do título de mestre em <i>Geociências</i>. A análise do documento da dissertação “OÓIDES DE BERTIERINA/CHAMOSITA E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS SILURO-DEVONIANOS DA BACIA DO PARNAÍBA, NE BRASIL - IMPLICAÇÕES PARA EVOLUÇÃO PALEOAMBIENTAL NO NORTE DE GONDWANA” revelou que o estudante Matheus soube conduzir uma pesquisa científica, cujos principais pontos positivos discorro a seguir. A pesquisa desenvolvida pelo Matheus envolveu múltiplas técnicas relacionadas à análise faciológica e evolução diagenética, o que resultou em grande volume de dados robustos. Estes foram organizados em um manuscrito submetido a um periódico internacional com corpo de revisores, publicação científica com grande prestígio na área de <i>Geologia Sedimentar</i>. Destaco a parte da petrografia muito bem conduzida se apoiando em difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, o que resultou em dados robustos e de alto nível. Além da excelente apresentação do “estado da arte” sobre a diagênese, gostei muito da discussão sobre a evolução diagenética. Outro destaque é que os dados petrográfico deposicionais são usados como um <i>plus</i> nas descrições de fácies. Sendo assim eu considero este desempenho notável para uma dissertação e, sem sombra de dúvidas, meu parecer é que o mestrando faz jus ao título de mestre. Parabenizo a ele e seus orientadores.</p> <p>A despeito disso, encontrei vários problemas que aponto no documento em detalhes, que mostram uma necessidade maior dedicação do Matheus no seu amadurecimento científico. Processo que demanda tempo, que espero que ele</p>	

tenha porque sua pesquisa traz contribuições que precisam ser divulgadas para a comunidade de Geociências. Ficou para mim a impressão de que a adição dos dados da Formação Jaicós é excedente e foge ao foco do artigo que se situa nos ironstones oolíticos das formações Itaim e Pimenteiras, que representam a base da outra supersequência distinta da anterior. Como sugestão, considero que o expressivo volume de dados da Jaicós, na sua parte superior, pode ser organizado em outro manuscrito. Outra questão que quero destacar é que como foi apresentado os dados faciológicos da sucessão Itaim e Pimenteiras me pareceram um contínuo. Infelizmente, talvez pela organização escolhida fiquei com esta impressão. Observei também problemas na apresentação dos dados bibliográficos referente à Bacia do Parnaíba, seu posicionamento no Gondwana, e o estado da arte sobre revisão dos artigos que estudaram o mesmo tema dele.

Espero que os comentários críticos contribuam para a reflexão do Matheus, e sejam um convite a vencer os obstáculos e prosseguir na pesquisa científica.



Assinatura:

Data: 02/06/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: