

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

**ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS  
MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS  
DO PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS,  
BRASIL**

**NATASHA PEREIRA ROCHA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Porto Alegre, 2023

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

**ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS  
MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS  
DO PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS,  
BRASIL**

**NATASHA PEREIRA ROCHA**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

BANCA EXAMINADORA

Dra. Camila Wense Ramnani – Petróleo Brasileiro S.A., Petrobras

Dr. Bruno Eustáquio Moreira Lima – Petróleo Brasileiro S.A., Petrobras

Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues– Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

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

Porto Alegre, 2023

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**Reitor:** Carlos André Bulhões Mendes

**Vice Reitor:** Patricia Pranke

### INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

**Vice-Diretor:** Tatiana Silva da Silva

#### CIP - Catalogação na Publicação

Rocha, Natasha Pereira  
ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS  
MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS DO  
PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS, BRASIL /  
Natasha Pereira Rocha. -- 2023.  
156 f.  
Orientador: 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. Silicatos magnesianos. 2. Pré-sal. 3. Diagênese.  
4. Bacia de Santos. I. De Ros, Luiz Fernando, orient.  
II. 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 3308-6329; Fax: +55 51 33086337

E-mail: [ppggeo@ufrgs.br](mailto:ppggeo@ufrgs.br)

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Luiz Fernando De Ros, por todo o suporte, por nos reapresentar esses depósitos do Pré-sal com um olhar diferente e nos incentivar a interpretá-los de maneira diferente, sempre baseado nas evidências. Por incentivar que eu continuasse mesmo em um cenário mais desafiador (da pandemia COVID) e me orientar tanto, mesmo que quase 100% à distância.

Ao meu orientador Carlos Manuel de Assis Silva, por me ajudar a materializar esse Mestrado e se empenhar muito internamente na empresa mostrando a importância da realização desse estudo, mesmo diante das adversidades, por todas as discussões antes desse trabalho se materializar e ao longo dele, por todos os momentos de descontração e leveza no dia a dia.

À PETROBRAS, à Helga Voelcker, e à Tatiana de Oliveira, pela liberação parcial para a realização desse trabalho, que me possibilitou estudar melhor esses depósitos com os quais trabalhei por 10 anos, e que sempre tive a curiosidade de estudar mais a fundo. À todas as pessoas da Petrobras que possibilitaram a realização das análises a tempo, mesmo com todas as urgências das demais pessoas e com o cenário adverso da pandemia.

Aos meus amigos, em especial Alessandra Cacela, Carlos Manuel, Caroline Nardi, Vinicius Carbone, Mirella Moreira, Nivea Carramal, e Bruno Pereira, pela compreensão nos momentos em que eu não pude me dedicar completamente aos projetos em que trabalhamos juntos, pelas sugestões e trocas de conhecimento e todos os momentos cotidianos que tornaram esse trabalho mais leve.

À Olimpia e ao Niécio, meus pais, à minha madrinha Neusa, ao meu padasto Samuel, por me ensinarem a sempre persistir, por sempre destacarem a importância de estudar, e se sacrificarem para me oferecer as melhores oportunidades. A Yuri, Igor e Yan, meus irmãos, a meu esposo Filipe e nossas filhas caninas Cacau, Julie, Amora e Kiara, por todo o companheirismo, apoio, compreensão nos momentos ausentes e leveza em todos os momentos desse trabalho e ao longo da minha vida. A Deus, que sempre manteve a minha força e foco, mesmo nos momentos mais desafiadores.

---

## RESUMO

Os reservatórios do Pré-sal da Bacia de Santos, situada na região *offshore* do sudeste do Brasil, contém acumulações de petróleo gigantes. Os depósitos aptianos da Formação Barra Velha são essencialmente compostos por carbonatos e silicatos magnesianos, acumulados em um contexto lacustre alcalino-salino. Um estudo de 4 poços no Campo de Tupi foi realizado para determinar a formação, distribuição e preservação dos silicatos magnesianos e fases associadas, para subsidiar a caracterização e modelagem dos reservatórios. Foram selecionados 2 poços situados em baixos deposicionais (L1 e L2) e 2 poços em altos deposicionais (H1 e H2), para avaliar a ocorrência dos silicatos magnesianos nos principais contextos deposicionais. Spherulstones e shrubstones diagenéticos com matriz de argilominerais magnesianos predominam nos baixos deposicionais, enquanto nos altos deposicionais os principais depósitos correspondem a spherulstones e shrubstones dolomitizados, e arenitos com oóides de silicatos magnesianos. Intensa eodiagênese promoveu substituição da matriz, principalmente por esferulitos e shrubs calcíticos, mas também por dolomita e sílica. Os litotipos dos baixos deposicionais que apresentam matriz preservada ou intensamente dolomitizada/silicificada comumente apresentam baixa qualidade de reservatório. Os litotipos dos altos que possuem uma intensa dissolução dos silicatos magnesianos e baixa a moderada dolomitização/silicificação possuem boa qualidade. Subordinados processos mesodiagenéticos e/ou hidrotermais são registrados por dolomita em sela, quartzo, calcita e barita macrocristalinos, e betume. Nos baixos deposicionais, os Mg-silicatos correspondem a estevensita, interestratificados kerolita-estevensita e kerolita. Nos altos deposicionais, a dissolução dos silicatos magnesianos resultou em uma fração argilosa constituída por micas, pontualmente por interestratificados illita-esmectita e caulinita. O predomínio de estevensita e análises isotópicas das calcitas associadas no Intervalo Basal do poço L1 indicam condições de alta salinidade, provavelmente no fundo de um lago estratificado. O maior conteúdo de siliciclásticos no Intervalo Intermediário podem estar relacionados a condições de menor salinidade e entrada de plumas hipopícnais diluídas. O predomínio de kerolita no Intervalo Superior dos poços L1 e L2 pode refletir condições de menor salinidade e/ou mudanças na estratificação do lago, pH ou razão de Mg/Si.

**Palavras-chave:** silicatos magnesianos; Pré-sal; diagênese; Bacia de Santos.

## ABSTRACT

The Pre-salt reservoirs of Santos Basin, offshore eastern Brazil, contain giant petroleum accumulations. The Aptian Barra Velha deposits are essentially composed by carbonates and Mg-silicates, accumulated in an alkaline-saline lacustrine setting. A study of 4 wells from the Tupi Field was performed to determine the formation, distribution and preservation of Mg-silicates and associated phases, in order to subsidize the reservoirs characterization and modeling. The selection of wells L1 and L2, situated at depositional lows and wells H1 and H2, located at depositional highs, aimed to discuss the occurrence of Mg-silicates at the main depositional settings. Spherulstones with laminated Mg-silicate matrix, diagenetic shrubstones, and hybrid arenites predominate at the depositional lows, while at the depositional highs the main deposits are dolomitized spherulstones and shrubstones, and Mg-silicate ooidal arenites. The deposits were strongly affected by eodiagenesis, presenting variable replacement of the original Mg-silicate matrix, mainly by calcite spherulites and shrubs, but also by dolomite and silica. Lithotypes of the depositional lows with preserved matrix, or strongly dolomitized or silicified, generally have low reservoir quality. Lithotypes of the depositional highs with strong dissolution of the Mg-silicates and mild dolomitization/silicification show good quality. Mesodiagenetic and/or hydrothermal processes are subordinate, recorded by the occurrence of saddle dolomite, macrocrystalline quartz, calcite, barite, and bitumen. At the depositional lows, Mg-silicates usually correspond to stevensite, kerolite-stevensite mixed layers and kerolite. At the depositional highs, the dissolution of Mg-silicates left a clay fraction constituted mainly by micas, locally with some illite-smectite mixed layers and kaolinite. The predominance of stevensite and the isotopic analyses of associated calcite at the Basal Interval of well L1 indicate conditions of higher salinity, probably at the bottom of a stratified lake. Kerolite-stevensite mixed layers and the larger amounts of siliciclastic silt in the Middle Interval at the depositional lows may be related to less saline conditions and to the inflow of dilute hypopycnal plumes. The predominance of kerolite in the Upper Interval of wells L1 and L2 may reflect less saline conditions and/or changes in lake stratification, pH or Mg/Si ratios.

**Key words:** Mg-silicates; Pre-salt; diagenesis; Santos Basin.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** A) Representação esquemática do *sag* do Atlântico sul durante o Aptiano, com as bacias da margem continental brasileira e suas contrapartes no oeste da África, mostrando a provável extensão do sistema lacustre Pré-sal (modificado de Lentini *et al.*, 2010). O campo de Tupi está destacado (com cor vermelha) na Bacia de Santos. B) Mapa estrutural do campo de Tupi, com a localização dos 4 poços estudados.....11
- Figura 2:** Carta estratigráfica da Bacia de Santos, destacando (em vermelho) o intervalo estudado na Formação Barra Velha (Moreira *et al.*, 2007).  
.....12
- Figura 3:** Carta estratigráfica simplificada da Bacia de Santos, exibindo a Formação Barra Velha, intervalo estratigráfico estudado (adaptado de Moreira *et al.*, 2007)  
.....15
- Figura 4:** Modelos esquemáticos de estratificação em lagos. A. Perfil vertical de temperatura, pH e oxigênio em um lago durante o verão. B. O lago perde a sua estratificação durante o inverno, quando a superfície resfria, favorecendo a mistura das águas superficiais e de fundo. C. A meromixis (estratificação estável) pode ser desenvolvida quando as águas superficiais estão mais quentes, ou quando as águas superficiais estão menos salinas e acima de águas mais salinas e densas (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).  
.....19
- Figura 5:** Modelo com a distribuição paleogeográfica das argilas, predominantemente magnesianas e dos depósitos carbonáticos da Bacia de Madri (Pozo e Calvo, 2018)  
.....29
- Figura 6:** Seção esquemática oeste-leste no campo de Tupi, mostrando a distribuição dos principais litotipos nos poços e intervalos estratigráficos analisados. (RG = perfil de raios gama espectral (potássio em laranja, tório em marrom, urânio em preto); RMN= perfil de ressonância magnética (fluido livre em azul, porosidade total em marrom, porosidade efetiva em verde oliva).  
.....42

**Figura 7:** Distribuição dos principais processos e produtos diagenéticos nos quatro poços estudados, ao longo da seção oeste-leste no campo de Tupi.

.....45

**Figura 8:** Seção oeste-leste ao longo do campo de Tupi, mostrando a variação das assinaturas dos perfis de raios gama e ressonância magnética nuclear dos litotipos, da composição dos silicatos-Mg, distribuição dos grãos sílticos siliciclásticos e dos fragmentos de rocha vulcânica (RG = perfil de raios gama espectral (potássio em laranja, tório em marrom, urânio em preto); RMN= perfil de ressonância magnética (fluido livre em azul, porosidade total em marrom, porosidade efetiva em verde oliva).....47

**Figura 9:** Diagramas de porosidade (%) x permeabilidade (mD) dos litotipos in situ (A) e retrabalhados (B). SPH-dl= spherulstone dolomitizado, SHB-dgdl= shrubstone diagenético dolomitizado, SPH-ag= spherulstone com matriz de silicato-Mg, SHB-dgag= shrubstone diagenético com matriz de silicato-Mg, MUD= mudstone, DOL=dolostone, SHB-sin= shrubstone singenético, CCN= calcarenito, ARN-OO= arenito ooidal, ARN-HIB= arenito híbrido, PRIM= porosidade primária, SEC= porosidade secundária, COMP= compactação intensa, AC= cimentação intensa, PM=alto conteúdo de pseudomatriz.

.....48

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Resumo dos produtos formados no estudo de Tosca e Masterson, (2014) (Sep: sepiolita, Ker: kerolita, Stev: estevensita, Am.SiO<sub>2</sub>: sílica amorfa. Os parênteses indicam a presença de constituintes interestratificados.

.....20

**Tabela 2:** Análises realizadas nos 4 poços do campo de Tupi.

.....37



## SUMÁRIO

ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO.....	7
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>9</b>
<b>3. GEOLOGIA REGIONAL E ESTRATIGRAFIA DA BACIA DE SANTOS .....</b>	<b>10</b>
<b>4. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>16</b>
4.1. Sistema lacustre.....	16
4.2. Estratificação em lagos.....	18
4.3. Argilominerais-magnesianos.....	19
4.3.1. Síntese experimental.....	20
4.3.2. Gênese dos argilominerais magnesianos – ocorrências mundiais.....	21
4.3.3. Estudos de caso: Ambientes de formação de argilominerais magnesianos....	23
<b>5. MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
<b>6. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>39</b>
6.1. Distribuição dos litotipos.....	39
6.1.1. Intervalo Basal.....	39
6.1.2. Intervalo Intermediário.....	40
6.1.3. Intervalo Superior.....	40
6.1.4. Marco Lula.....	41
6.2. Processos e produtos diagenéticos ao longo do campo de Tupi.....	43
6.3. Ocorrência dos silicatos magnesianos ao longo do campo de Tupi.....	44
6.4. Aspectos sobre a qualidade de reservatório.....	46

<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>52</b>
<b>9. CÓPIA DA MENSAGEM DE RECEPÇÃO PELA REVISTA.....</b>	<b>63</b>
<b>10. ARTIGO SUBMETIDO - ORIGIN AND DIAGENETIC EVOLUTION OF MAGNESIAN CLAYS AND ASSOCIATED PHASES IN THE PRE-SALT DEPOSITS OF THE TUPI FIELD, SANTOS BASIN, BRAZIL.....</b>	<b>64</b>

## **ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo “Origin and diagenetic evolution of magnesian clays and associated phases in the Pre-Salt deposits of the Tupi Field, Santos Basin, Brazil” submetido ao periódico *Sedimentary Geology*. A sua estrutura compreende as seguintes partes principais:

### **PARTE I**

Introdução sobre o tema e objetivos do estudo realizado, localização da área de estudo, geologia regional e estratigrafia da Bacia de Santos, revisão bibliográfica com o estado da arte dos temas envolvidos na execução deste trabalho, materiais e métodos utilizados, resumo dos principais resultados e interpretações do trabalho, conclusões e referências bibliográficas.

### **PARTE II**

Corpo principal da dissertação, constituído pelo artigo escrito pela autora como resultado do estudo desenvolvido: “Origin and diagenetic evolution of magnesian clays and associated phases in the Pre-Salt deposits of the Tupi Field, Santos Basin, Brazil” precedido por carta de recebimento pelo editor da revista científica *Sedimentary Geology*.

## 1. INTRODUÇÃO

Os depósitos da seção Pré-sal das bacias de Santos, Campos e Espírito Santo acumulados durante Aptiano compõe a província petrolífera mais prolífica do Atlântico Sul. O Campo de Tupi corresponde à acumulação mais produtiva, correspondendo à 45% do volume produzido no Pré-sal, apresentando produção diária de 2.2 milhões bpd e acumulando 2 bilhões de boe em 11 anos de produção total desde 2009 (Petrobras, 2020).

Os principais reservatórios do Pré-sal correspondem a Formação Barra Velha, composta essencialmente por carbonatos e silicatos magnesianos, acumulados em um contexto lacustre alcalino-salino (Wright e Barnett, 2015). A compreensão da formação, distribuição e preservação dos silicatos magnesianos têm importância fundamental para a caracterização e modelagem da qualidade e heterogeneidades dos reservatórios do Pré-sal, pois eles têm um papel muito importante na distribuição da porosidade e permeabilidade.

É provável que a ocorrência e distribuição original desses silicatos magnesianos tenha sido subestimada, pois atualmente eles ocorrem preferencialmente preservados nos baixos deposicionais, sendo importante investigar se eles só foram formados nesse contexto, ou se a preservação deles foi favorecida nesse contexto.

Um estudo foi realizado em 4 poços de diferentes contextos deposicionais do Campo de Tupi, para investigar a ocorrência e composição dos silicatos magnesianos e suas alterações, como eles podem refletir mudanças químicas na água do lago durante a deposição e/ou outras modificações diagenéticas mais tardias.

## 2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo caracterizar a ocorrência dos silicatos magnesianos e fases associadas nos diferentes contextos deposicionais do Campo de Tupi, apresentando os contextos em que eles foram formados e como ocorre sua preservação ao longo dos intervalos estratigráficos da Formação Barra Velha, e do campo. Foram detalhadamente avaliadas as fases predominantemente eodiagenéticas associadas aos silicatos magnesianos, diretamente seu impacto na qualidade de reservatório observada atualmente nos depósitos do Pré-sal. Com a realização desse estudo, espera-se melhorar a caracterização do ambiente deposicional lacustre em que esses depósitos foram formados, avaliar os principais controles na formação dos argilominerais magnesianos e das fases diagenéticas associadas.

### 3. GEOLOGIA REGIONAL E ESTRATIGRAFIA DA BACIA DE SANTOS

O foco principal desse estudo foram os depósitos aptianos da Formação Barra Velha no Campo de Tupi, seção Pré-sal da Bacia de Santos (Fig. 1). Essa bacia ocorre ao longo de uma área de aproximadamente 350.000 km<sup>2</sup> da costa dos estados de Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, e é separada da Bacia de Campos a norte pelo Alto de Cabo Frio, e da Bacia de Pelotas a sul pelo Alto de Florianópolis. A Bacia de Santos é limitada a oeste pela Serra do Mar e se estende até os limites externos do Platô de São Paulo (Contreras *et al.*, 2010; Buckley *et al.*, 2015; Kukla *et al.*, (2018).

A gênese das Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo e de suas contrapartes africanas está associada à fragmentação do Continente Gondwana e à abertura do oceano Atlântico Sul, entre a América do Sul e África, durante o Jurássico tardio e início do Cretáceo (Fig. 1).

A Bacia de Santos está configurada pelo Alto Externo de Santos, situado na porção central do Platô de São Paulo, uma área da crosta continental limitada por falhas com *trend* NE-SW, que permaneceu relativamente alto, em contraste com as áreas afinadas e com subsidência adjacentes (Carminatti *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2009). Os reservatórios do Pré-sal foram depositados nesse alto, associados com outros elementos essenciais do sistema petrolífero, como rochas fontes, trapas estruturais, calor e selo efetivo, criando uma província petrolífera prolífica. O Campo de Tupi foi descoberto em 2006, sob regime de concessão em parceria com a Petrogal e Shell, contribuindo com 45% do volume produzido no Pré-sal (Petrobras, 2010). Em novembro de 2022, foi registrada no campo de Tupi a maior produção de petróleo e gás da Bacia de Santos, correspondendo a uma produção de 812,49 mil bbl de petróleo e de 38,38 milhões de m<sup>3</sup> de gás por dia (ANP, 2022).

Moreira *et al.*, (2007) subdivide o arcabouço crono-lito-estratigráfico (Figs. 2, 3) da Bacia de Santos (Fig. 2) no seu embasamento cristalino, e nas supersequências Rifte, Pós-Rifte e Drifte. O embasamento cristalino da Bacia de Santos é composto por granitos e gnaisses do Complexo Costeiro e meta-sedimentos da Faixa Ribeira.

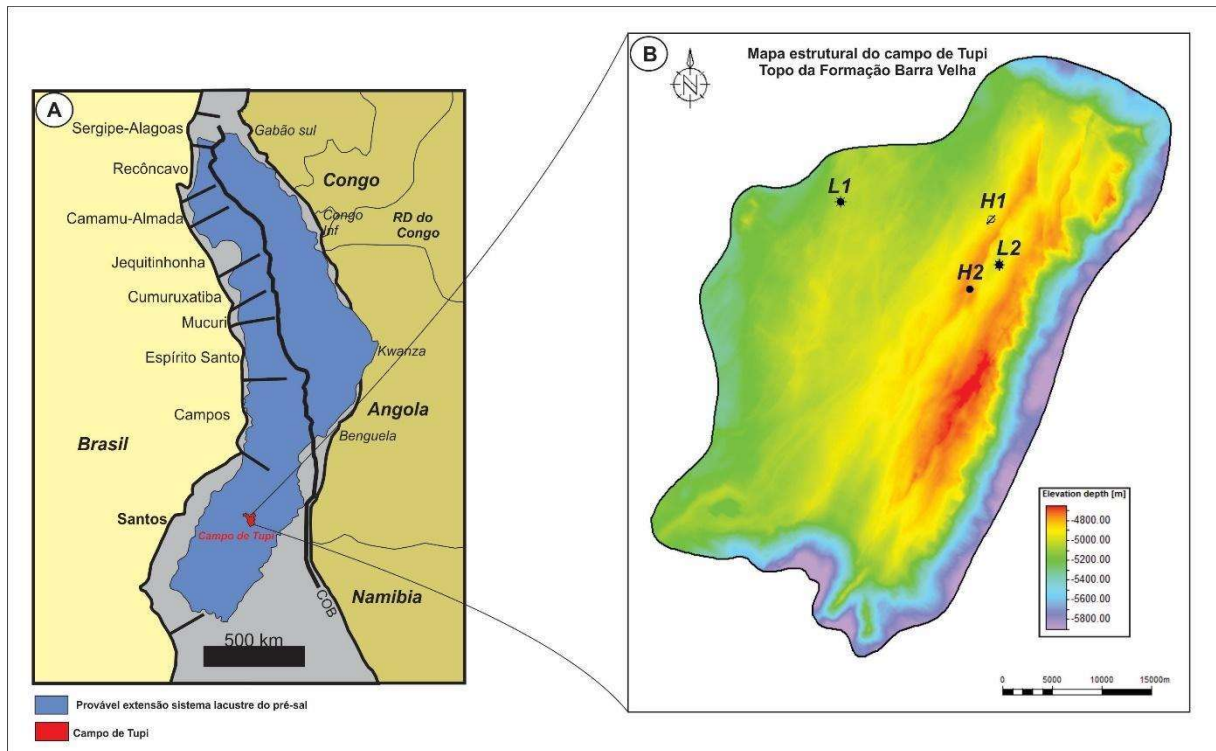
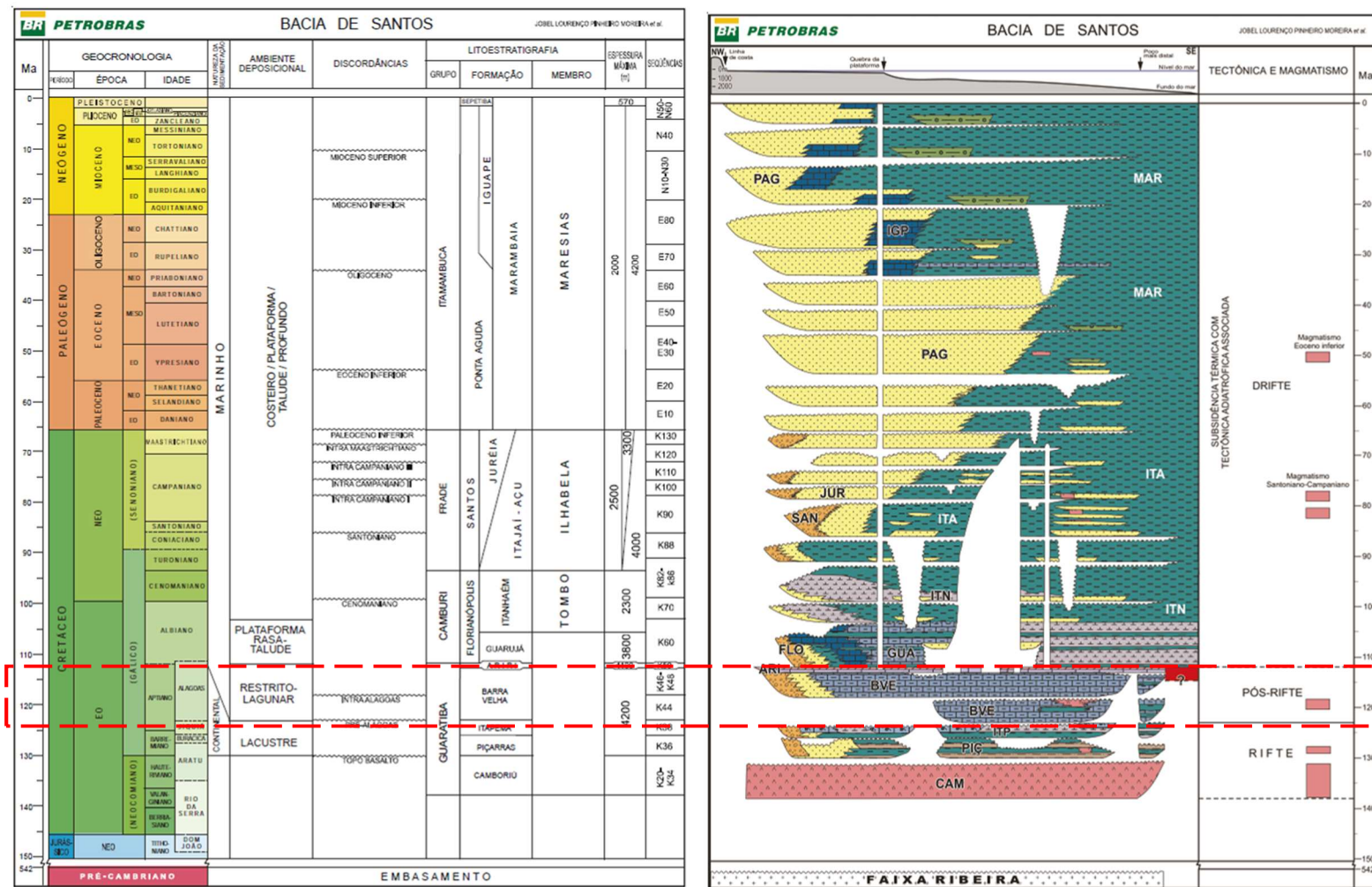


Figura 1: A) Representação esquemática do sag do Atlântico sul durante o Aptiano, com as bacias da margem continental brasileira e suas contrapartes no oeste da África, mostrando a provável extensão do sistema lacustre Pré-sal (modificado de Lentini *et al.*, 2010). O Campo de Tupi na Bacia de Santos está destacado com cor vermelha. B) Mapa estrutural do campo de Tupi, com a localização dos 4 poços estudados.

O estágio Rife está relacionado a um período de atividade vulcânica (Formação Camboriú), com falhamentos normais e preenchimento sedimentar de grabens profundos. Os falhamentos sintéticos e antitéticos possibilitaram a acumulação de sedimentos com espessura variável ao longo do Alto Externo durante esse estágio (Buckley *et al.*, 2015). A Supersequência Rife de Moreira *et al.*, (2007) compreende os depósitos das Formações Camboriú, Piçarras e Itapema.



**Figura 2:** Carta estratigráfica da Bacia de Santos, destacando (em vermelho) o intervalo estudado na Formação Barra Velha (Moreira et. al., 2007).



---

A Formação Piçarras foi acumulada durante o Barremiano e é composta por conglomerados aluviais polimíticos e arenitos com clastos de basalto e plutônicos, grãos de quartzo e feldspato, no contexto proximal, e por arenitos com oóides e pelóides de estevensita e bioclastos de ostracodes, grãos siliciclásticos e vulcanoclásticos, siltitos e folhelhos, no contexto lacustre mais distal (Moreira *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2020).

A Formação Itapema foi depositada do Neobarremiano ao Eoaptiano, e é caracterizada por fácies lacustres, como rudstones de bivalves bioclásticos (Moreira *et al.*, 2007), que correspondem a importantes reservatórios em algumas áreas (Carlotto *et al.*, 2017), e por folhelhos orgânicos, que constituem a principal rocha geradora desse intervalo (Chang *et al.*, 2008).

A Supersequência Pós-Rifte compreende as formações Barra Velha e Ariri (Moreira *et al.*, 2007). As formações Barra Velha e Ariri foram acumuladas durante o estágio sag, de subsidência termal, que foi menos afetado pelo tectonismo, após o rifteamento e antes do estágio drifte (Mohriak *et al.*, 2002; Carminatti *et al.*, 2009; Buckley *et al.*, 2015; Wen *et al.*, 2019). O limite entre as formações Itapema e Barra Velha corresponde à Discordância Pré-Alagoas, uma discordância regional angular. Abaixo da discordância, os depósitos de rifte estão basculados e truncados, cortados por múltiplas falhas normais de baixo e alto ângulos, enquanto acima dessa superfície, os depósitos de sag ocorrem como camadas paralelas, preenchendo a topografia irregular gerada pela erosão pós-rifte (Quirk *et al.*, 2013). Em parte da bacia, a Formação Barra Velha pode ser subdividida em 2 intervalos principais, limitados por uma discordância de 117 Ma, síncrona a derrames basálticos. Os depósitos da Formação Barra Velha estão erodidos no topo e superpostos pelos evaporitos da Formação Ariri.

Moreira *et al.*, (2007) descreveu os depósitos da Formação Barra Velha como compostos por “microbialitos, estromatólitos e laminitos” em contexto proximal e folhelhos em contexto distal. Como foi mostrado em publicações anteriores, e o presente trabalho atual irá discutir, esses termos não são adequados para definir os depósitos da Formação Barra Velha.

Diversos trabalhos anteriores descreveram e discutiram os depósitos da Formação Barra Velha, incluindo: Terra *et al.* (2010), Wright e Barnett 2015, 2020), Tanaka *et al.*

(2018), Farias *et al.* (2019), Gomes *et al.* (2020), Azerêdo *et al.* (2021), Barnett *et al.* (2021), Carvalho e Fernandes (2021), Carramal *et al.*, (2022), Carvalho *et al.*, (2022), e Wright (2022), assim como os depósitos equivalentes das Bacias de Campos e Kwanza estudados por Saller *et al* (2016), Sabato Ceraldi e Green, (2017), Herlinger *et al.*, (2017) e Lima e De Ros, (2019).

O estudo realizado por Wright e Barnett, 2015 nos depósitos da Formação Barra Velha concluiu que a contribuição de processos microbiais na produção carbonática foi insignificante, e que, portanto, classificar esses depósitos como microbiais não é apropriado. Além disso, a natureza incomum desses depósitos, compostos por shrubs e esferulitos de calcita associados com silicatos magnesianos, sugerem condições de alta restrição, com deposição em lagos evaporíticos rasos e extensos. (Wright, 2022) caracteriza esses depósitos *in situ* como de origem química, podendo ocorrer seu retrabalhamento em fácies intraclásticas.

Os depósitos das Formações Barra Velha e Ariri foram acumulados durante um estágio transicional (de subsidência térmica), denominado estágio *sag*, que foi menos afetado pelo tectonismo, após o rifteamento e antes do estágio drifte (Mohriak *et al.*, 2002; Carminatti *et al.*, 2009; Buckley *et al.*, 2015; Wen *et al.*, 2019). A deposição dos evaporitos da Formação Ariri é relacionada à invasão periódica e evaporação da água do mar, preenchendo a bacia barrada com mais do que 2 km de espessura de sal, alcançando uma largura de 700 km na Bacia de Santos, provavelmente recobrando mais do que 1,000,000 km<sup>2</sup> ao longo da extensa depressão *sag* entre a África e a América do Sul (Chaboureau *et al.* 2013; Davison 2007; Szatmari *et al.* 2021), correspondendo a um dos maiores corpos de sal ao redor do mundo (Szatmari & Milani, 2016).

As rochas das Formações Barra Velha e Itapema são os principais reservatórios da sucessão Pré-sal, com acumulações gigantes na Formação Barra Velha, como nos campos de Tupi, Sapinhoá e Búzios, e selo efetivo constituído pelos extensos depósitos de sal da Formação Ariri (Freitas *et al.*, 2019).

My	Período	Idade	Andar Local	Grupo	Formação	Discordâncias	Contexto Tectônico	
110	CRETÁCEO	Albiano		Camburi	Guarujá		DRIFTE	
		Aptiano	Alagoas	Guaratiba	Ariri	Base do sal	PÓS-RIFTE (SAG)	
120					Barra Velha	Intra-Alagoas		
		Jiquiá			Itapema	Pré-Alagoas	RIFTE	
130		Barre miano	Buracica		Piçarras			
		Haute riviano	Aratu		Camboriú	Topo do basalto		
140		Valan giniano	Rio da Serra					
		Berria siano						
150		JURÁ SSICO	Titho niano		Dom João			
542		Pré-cambriano			Embasamento cristalino			

Figura 3: Carta estratigráfica simplificada da Bacia de Santos, exibindo a Formação Barra Velha, intervalo estratigráfico estudado (adaptado de Moreira *et al.*, 2007)

A Supersequência Drifte (Moreira *et al.*, 2007) é composta pelos depósitos dos Grupos Camburi, Frade e Itamambuca, acumulados entre o Eocretáceo e o Neógeno. As rochas do Grupo Camburi são relacionadas a uma plataforma/rampa carbonática rasa e os depósitos dos Grupos Frade e Itamambuca foram acumulados em um ambiente marinho clástico e registram o estabelecimento de condições plenamente marinhas na seção superior da Bacia de Santos.

## 4. ESTADO DA ARTE

### 4.1. Sistema lacustre

A maior parte dos lagos atuais foram originados por processos tectônicos e glaciais, sendo os lagos de rifte derivados de processos tectônicos, como Pré-sal, o Lago Tanganika, e outros lagos do rift do leste africano. Cada lago é um ambiente único, com sedimentos que informam sobre a hidrologia local, composição das rochas-fonte e biologia da bacia de drenagem, além do clima regional. Os sedimentos lacustres registram as mudanças ambientais aos quais os depósitos foram submetidos ao longo de toda a história deposicional (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

A sedimentação lacustre é controlada principalmente pela tectônica e pelo clima, que regulam juntos os tipos de entrada de água (através de escoamento superficial, subterrânea ou precipitação pluvial direta) e a carga sedimentar (carga de fundo, lama em suspensão e a carga de solutos dissolvidos; Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

O clima determina a razão evaporação/precipitação, o volume de água superficial e sua carga de sedimentos, a distribuição de sedimentos pelo vento e pela chuva, o influxo de solutos atmosféricos e os padrões de circulação da água no lago (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

A tectônica pode controlar a acomodação e a drenagem geral dentro do lago, incluindo entradas e saídas de água subterrânea e determinar a composição das rochas do embasamento, e outras relações espaciais. Isso afeta a composição e textura dos sedimentos que estão entrando e a hidroquímica do lago. Ela também controla a produtividade orgânica e a vida no lago, pode influenciar na distribuição e tipo de sedimento predominante (detrítico x autóctone) e nas fácies (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

A morfologia da bacia e as dinâmicas internas da água do lago, como atividade de ondas e correntes, estratificação da coluna de água e a hidrodinâmica influenciam o influxo de sedimentos e propiciam o retrabalhamento dentro do lago. A drenagem da água do lago e a hidrologia, se aberta ou fechada e terminal, controlam o volume de sedimentação clástica e química e a influência da deposição orgânica (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

Os processos físicos em lagos são dominados por ações de ondas e correntes. As ondas transportam sedimentos grossos ao longo da linha de costa e sedimentos finos *offshore* através de processos análogos àqueles observados no ambiente marinho. Sua efetividade varia de acordo com a orientação do lago em relação aos ventos dominantes. As ondas também misturam o estrato superior do lago, promovendo a circulação de nutrientes e ajudam a evitar a estratificação térmica do lago. As correntes e circulação de água no lago são geralmente controladas pelo vento ou induzidas pelo fluxo de rios, correntes de densidade e variações de pressão atmosférica (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

Considerando os processos químicos e bioquímicos atuantes nos sistemas lacustres, os lagos possuem composição química e salinidade muito variáveis, geralmente refletindo a drenagem do embasamento da bacia, hidrologia e clima. Os lagos de água doce se mantêm onde um fluxo superficial ou subsuperficial mantém uma drenagem aberta, e a recarga anual de precipitação, escoamento e água subterrânea é balanceada pela perda de água, através dos sumidouros e por evaporação. Os lagos salinos existem associados a sistemas de drenagem fechados ou intermitentemente fechados, que recebem e mantêm a maioria dos solutos da bacia hidrográfica, incluindo aqueles que entram pela água subterrânea. Quando a taxa de evaporação ou perda de água subterrânea excede a recarga anual, o lago pode perder volume, estar situado abaixo da sua altura anual, se tornar progressivamente mais salino e, eventualmente precipitar evaporitos (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

De acordo com Pietzsch *et al.*, (2020), os carbonatos da Formação Barra Velha, depósitos estudados no trabalho atual, foram acumulados em um sistema lacustre hidrologicamente fechado, que se manteve assim ao longo de toda a sua história de deposição (atestado pela covariação dos isótopos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ), devido em parte ao suprimento contínuo de água subterrânea, o que evitou que ele ressecasse. Foi registrado um significativo padrão de ciclicidade nos resultados de  $\delta^{13}\text{C}$ , sugerindo um forte controle climático na deposição dos sedimentos do lago. Os dados isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$ , somados à mineralogia e fábrica dos carbonatos, mostram que existia um lago alcalino, com água correspondendo a salmouras concentradas.

Além disso, como os dados isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  em geral exibem valores persistentes e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  são mais dispersos em cada ciclo individual, Pietzsch *et al.*,

(2020) sugerem que a água do lago apresentava um longo tempo de residência e equilíbrio com o CO<sub>2</sub> atmosférico, além de uma significativa evaporação.

Os lagos formados no estágio sag do Pré-sal podem ser classificados como *underfilled lakes* (Bohacs *et al.*, 2000). Esses lagos geralmente perdem a maior parte de sua água para a evaporação, aumentando as concentrações dos solutos até o limite da solubilidade mineral, e precipitação de minerais específicos (Deocampo e Jones, 2014). Assumindo que as águas de influxo diluído têm originalmente baixa alcalinidade, as salmouras enriquecidas por evaporação podem alcançar muito altas alcalinidades e alto pH (Deocampo, 2015).

#### 4.2. Estratificação em lagos

Como os lagos normalmente apresentam uma circulação de água restrita, e em alguns casos com influxo de água muito esporádico e predomínio de evaporação, como observado em alguns lagos rifte, eles comumente apresentam estratificação da sua coluna d'água (Fig. 4; Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

A estratificação da coluna d'água de lagos pode ser produzida pelo regime térmico, ou devido a diferenças na salinidade das águas. Ambos os casos criam estratificação por diferenças de densidade. No regime térmico, a diferença do aquecimento pela radiação incidindo no corpo lacustre, gera uma camada superior mais aquecida e menos densa (a *epilimnion*) do que a camada de fundo mais fria e densa (*hypolimnion*). Essas massas de água são separadas pela *metalimnion* ou termoclínio (*thermocline*), onde ocorre uma mudança abrupta de temperatura e densidade (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

Nos lagos salinos meromíticos, a basal (*monimolimnion*) e a camada superficial (*mixolimnion*) são separadas pelo quimioclínio (*chemocline*). A salinidade é induzida pela dissolução de sais preexistentes, ou pelo influxo de fontes salinas. A concentração evaporativa de alguns lagos pode ser incrementada durante os períodos secos, com o aumento da salinidade e densidade da água. A entrada de um influxo mais diluído no lago durante períodos mais úmidos só permite a mistura de toda a massa de água do lago se a densidade da água superficial foi aumentada pela

evaporação, tornando-se igual à da água de fundo (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

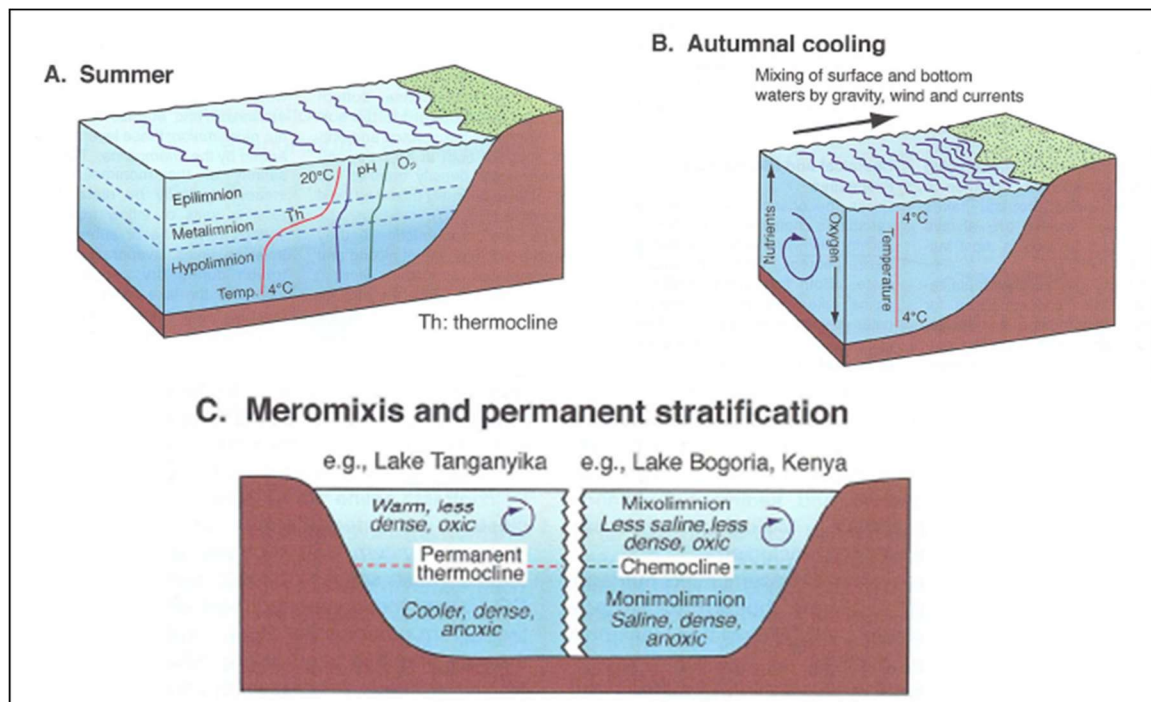


Figura 4: Modelos esquemáticos de estratificação em lagos. A) Perfil vertical de temperatura, pH e oxigênio em um lago durante o verão. B) O lago perde a sua estratificação durante o inverno, quando a superfície resfria e alcança a densidade máxima, favorecendo a mistura das águas superficiais e de fundo. C) A *meromixis* (estratificação estável) pode ser desenvolvida quando as águas superficiais estão mais quentes, as águas de fundo mais densas ou quando as águas superficiais estão menos salinas e acima de águas mais salinas e densas (Renaut e Gierlowski-Kordesch, 2010).

### 4.3. Argilominerais-magnesianos

Os argilominerais magnesianos compõem uma parte significativa da família de filossilicatos ricos em magnésio, e podem ser neoformados, quando são precipitados diretamente a partir de uma solução, ou transformados, quando se formam a partir da transformação de minerais precursoros (Calvo *et al.*, 1999). A sua ocorrência associada a carbonatos eodiagenéticos, a sua variação mineralógica, composicional

e de isótopos estáveis geralmente registram mudanças nas condições ambientais, assim como na química das águas de lagos antigos (Bristow *et al.*, 2012), variações na salinidade, pH e nas razões de Mg/Si. As argilas ricas em magnésio tendem a influenciar a composição geoquímica da água do lago e a formação dos carbonatos autigênicos contemporâneos precipitados, como observado nos depósitos eocênicos da Formação Green River (Bristow *et al.*, 2012).

Os principais silicatos magnesianos correspondem a argilominerais 2:1, ricos em magnésio (21 a 32% MgO), como a kerolita, forma desordenada e levemente hidratada de talco, e esmectitas trioctaédricas (estevensita, saponita, hectorita), além de argilominerais fibrosos (sepiolita e palygorskita). Alguns desses argilominerais magnesianos não apresentam Al em sua estrutura, como a kerolita, estevensita e sepiolita, enquanto a saponita e palygorskita possuem Al (Pozo e Calvo, 2018).

#### 4.3.1. Síntese Experimental

Tosca e Masterson, (2014) sintetizaram os silicatos magnesianos através de experimentos laboratoriais, compararam com ocorrências naturais e examinaram sistematicamente os efeitos de pH, razão Mg/Si e salinidade da solução original, para compreender os produtos precipitados.

pH <sub>i</sub>	Mg/Si = 0.67	Mg/Si = 1	Mg/Si = 6
Low salinity (NaCl <sub>i</sub> = 0.0 mol/kg)			
8.7	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker (Stev); Sep; Am. SiO <sub>2</sub>
9.0	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker (Stev)
9.4	Ker (Stev)	Ker (Stev)	Ker (Stev)
High salinity (NaCl <sub>i</sub> = 0.46 mol/kg)			
8.7	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker (Stev)
9.0	Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Ker; Sep; Am. SiO <sub>2</sub>	Stev (Ker)
9.4	Stev (Ker)	Stev (Ker)	Stev (Ker)

Tabela 1: Resumo dos produtos formados no estudo de Tosca e Masterson, (2014) (Sep: sepiolita, Ker: kerolita, Stev: estevensita, Am.SiO<sub>2</sub>: sílica amorfa. Os parênteses indicam a presença de constituintes interestratificados).



Eles obtiveram tendências claras nos produtos em relação à solução química (Tabela 1), observando que em condições de baixa salinidade, alta razão Mg/Si e alto pH predomina a kerolita, enquanto a sepiolita está associada a condições de pH e razão Mg/Si mais baixas. Eles observaram que a estevensita é favorecida sob condições de alta salinidade e alta razão Mg/Si e alto pH, enquanto em condições de baixa razão Mg/Si, a sepiolita se forma sob baixo pH e a estevensita sob alto pH.

#### **4.3.2. Gênese dos argilominerais magnesianos – ocorrências mundiais**

De acordo com Pozo e Calvo (2018), as condições ambientais mais propícias para a formação das argilas magnesianas estão associadas a sistemas lacustres salinos que ocorrem em bacias hidrologicamente fechadas, como em lagos permanentes ou efêmeros (*playas*) desenvolvidos em bacias evaporíticas. Os solutos desses lagos têm um longo tempo de residência e acumulam altos valores de sólidos totais dissolvidos, alcançando até 500g/L.

Esses lagos salinos são desenvolvidos em regiões áridas ou semi-áridas, geralmente quentes, onde a taxa de evaporação aproxima ou excede o influxo de rios e da chuva, e as salmouras resultantes se tornam cada vez mais concentradas com o passar do tempo. A composição das salmouras depende diretamente das litologias que foram dissolvidas na área de captação dos lagos, com a formação das argilas magnesianas sendo favorecida onde são alteradas rochas-fontes ricas em magnésio, como vulcânicas ou plutônicas com silicatos ferromagnesianos e sedimentares e meta-sedimentares com carbonatos ricos em magnésio (Pozo e Calvo, 2018).

Dependendo da composição do embasamento adjacente e da magnitude do aporte siliciclástico para o lago, a formação das argilas autigênicas pode ser favorecida ou limitada (Calvo *et al.*, 1999). Nos lagos salinos e *playas* as argilas são em geral detríticas, refletindo as composições das formações da área de captação, assim como a intensidade dos processos de alteração nas áreas de drenagem. Geralmente, as argilas autigênicas são formadas preferencialmente em áreas de baixa sedimentação, como áreas marginais de *playas* e lagos salinos, ocorrendo uma transformação mais efetiva de precursores argilosos em novos argilominerais (Pozo e Calvo, 2018).

Os tipos de argilominerais formados em lagos são fortemente influenciados pelas litologias das áreas de captação que circundam o lago, que controlam a química, assim como a salinidade e alcalinidade da água do lago e pelo aporte de detritos (Pozo e Calvo, 2018). As fontes de magnésio geralmente estão associadas a minerais ricos em magnésio, como piroxênios, anfibólios, olivinas, serpentinas e cloritas, comumente associados a rochas magmáticas ou metamórficas, assim como a dolomita e magnesita, além de argilas magnesianas de rochas sedimentares. Rochas ígneas, metamórficas e algumas rochas sedimentares ricas em silício são fontes importantes de sílica.

As condições de hipersalinidade são normalmente desenvolvidas em dois contextos hidrológicos e morfotectônicos, sendo o primeiro relacionado a bacias tectonicamente controladas (contexto rifte, bacias orográficas) e o segundo contexto corresponde a ambientes com relevo rebaixado e lagos muito rasos e extensos, perenes ou temporários. Em muitas das bacias evaporíticas, o escoamento é limitado, exceto por descargas torrenciais, e a maior parte da água é proveniente de subsuperfície, da infiltração de água subterrânea, doce ou salina (Calvo *et al.*, 1999).

Deocampo (2015) sugere os seguintes fatores como propícios para a formação de silicatos autigênicos: alta atividade de sílica dissolvida devida à alteração de rochas vulcânicas ou vulcanoclásticas e/ou atividade hidrotermal; águas alcalinas devido a alteração de rochas básicas e concentração evaporativa; intervalos de tempo significativos de relativamente baixo aporte de sedimentos detriticos.

Na Formação Green River eocênica (Bristow *et al.*, (2012), Buchheim and Awramik (2014), no Neógeno da Bacia de Madri (Cuevas *et al.*, 2003), e do norte da Tanzânia (Deocampo, 2005), no Recente do Pantanal, Brasil (Furquim *et al.*, 2008), no lago pliocênico Olduvai na Tanzânia (Hay *et al.*, 2001), os argilominerais autigênicos ocorrem em sistemas lacustres salinos e alcalinos, formados na superfície ou próximo à interface água-sedimento. Nos lagos Malawi e Turkana, situados no leste africano (Yuretich, 2002), a mineralogia das argilas claramente reflete as numerosas áreas fontes que controlam a deposição detrítica, com a deposição dos sedimentos em lagos alcalinos e com salinidade variável, geralmente associada a momentos em que o lago estava hidrologicamente aberto ou fechado.

Os argilominerais magnesianos ocorrem em ambientes modernos e antigos, marinhos e não marinhos, hidrotermais, continentais e de fundo oceânico. São formados em ambientes deposicionais evaporíticos, podendo ocorrer em perfis de alteração de solos e constituir depósitos espessos. Na unidade miocênica da Bacia de Madri, a formação desses depósitos está associada à planície de inundação e ambientes palustres, com dados texturais, isotópicos e evolução sedimentar sugerindo sequências *shallowing upward*, com o desenvolvimento de paleossolos. (Pozo e Calvo, 2018).

No deserto de Amargosa (EUA), os argilominerais magnesianos ocorrem como depósitos lacustres e/ou de fontes quentes ou frias (Eberl *et al.*, (1982), Khoury *et al.*, 1982), (Hay *et al.*, 1986), ou ainda em *playas*, pântanos, *ponds* e planícies de inundação (Hay *et al.*, 1986). No lago Tecopa, a deposição dos silicatos magnesianos ocorreu em ambientes aluviais e eólicos, em torno da margem dos lagos salinos e alcalinos, na planície de maré, em lagos rasos e perenes, e no centro da bacia (Larsen, 2008).

#### **4.3.3. Estudos de caso: Ambientes de formação de argilominerais magnesianos**

##### **Formação Green River – Estados Unidos**

Os depósitos eocênicos da Formação Green River foram acumulados durante cerca de 8 Ma em 3 bacias principais: Uinta (em Utah), Piceance Creek (no Colorado) e Green River (em Wyoming) (Bristow *et al.*, 2012). Os lagos dessas bacias se formaram em resposta à flexura da bacia de antepaís e soerguimento das áreas em estágios tardios da Orogenia Laramide, com a tectônica controlando as áreas-fonte de sedimentos e água, e a conexão das bacias, além da direção principal de fluxo entre elas.

Os depósitos da Formação Green River foram acumulados durante estágios de lago fechado e salino, mostrando ciclos de raseamento ascendente em várias escalas, promovidos por mudanças no nível dos lagos. Além disso, os valores isotópicos enriquecidos de C e O, assim como as características mineralógicas das camadas de cinzas vulcânicas alteradas a analcima são indicadores de que os lagos eram

fechados, salino, e de que condições de pH para a formação de argilominerais autigênicos predominaram durante a deposição (Surdam e Parker, 1972; Talbot, 1990). As condições de lago fechado, com perdas para a evaporação, causaram o enriquecimento isotópico, que mudam com os ciclos deposicionais, não sendo produto da diagênese precoce.

Foram registradas maiores concentrações de esmectitas trioctaédricas autigênicas na Bacia Uinta em folhelhos com óleo e mudstones carbonáticos, depositados durante intervalos de lago alto, favorecendo a condensação sedimentar, estendendo o tempo para a diagênese das argilas e diminuindo a diluição por fases siliciclásticas. (Bristow *et al.*, 2012).

A formação das esmectitas trioctaédricas ocorreu através de precipitação direta a partir da solução, e através da transformação de argilas precursoras reativas, provavelmente de esmectitas dioctaédricas. Bristow *et al.* (2012) interpretaram uma origem eodiagenética para as esmectitas trioctaédricas, em resposta às elevadas condições de pH e salinidade no Lago Uinta durante a deposição, baseados na natureza monomineralógica da assembleia de argila e na falta de fonte detrítica viável para suprir as grandes quantidades de esmectitas trioctaédricas que compõe os sedimentos.

Buchheim e Awramik (2014) também relataram a ocorrência de estevensita autigênica na Formação Green River das Bacias de Uinta e Green River, em ambiente deposicional lacustre salino-alcálico. A estevensita ocorre associada com argilitos calcáreos, folhelhos, tufas, depósitos ooidais e microbiais, compondo pelóides e oóides com laminação concêntrica. Eles estão ausentes nas fácies oolíticas carbonáticas da parte superior da seção. As estevensitas são verificadas na metade inferior, em camadas de 1 a 25 cm, associadas com folhelhos e argilitos, sugerindo condições deposicionais profundas de baixa energia. São observadas sequências de raseamento ascendente, compostas por argilitos profundos e folhelhos na metade inferior, e oóides litorâneos e microbialitos na metade superior. A formação dessas estevensitas reflete condições lacustres salinas-alcálicas, com altas razões de sílica e magnésio.

---

### **Deserto de Amargosa - Estados Unidos**

Programa de Pós-Graduação em Geociências - UFRGS

Av. Bento Gonçalves 9500 - Agronomia - Prédio 43.113 - S-207B - 91509-900 - Porto Alegre - RS

Tel.: (051) 3308-6340/33086332 - E-mail: [ensinopggeo@ufrgs.br](mailto:ensinopggeo@ufrgs.br)

As áreas da planície Amargosa e Ash Meadows, no sul de Nevada (Estados Unidos) são circundadas por montanhas e foram cobertas por um lago que acumulou águas pluviais entre o Plioceno tardio e o Pleistoceno e foi subdividido em lagos menores conforme o nível do lago flutuou com as mudanças climáticas (Smith, 1976; Dudley e Larson, 1976). A planície de Amargosa atualmente é uma *playa*, coberta por incrustações de sal que indicam que a evaporação removeu a água dessa área. A área de Ash Meadows é caracterizada por 20 fontes termais, alimentadas por aquíferos compostos por calcários e dolomitos que são recarregados de terras altas carbonáticas a leste e norte (Khoury *et al.*, 1982).

Nas áreas da planície Amargosa e Ash Meadows foram acumulados depósitos de sepiolita, esmectita trioctaédrica (interestratificados de kerolita/estevensita), calcita e dolomita, precipitados a partir de soluções não salinas (Khoury *et al.*, 1982). A origem dos depósitos foi definida pelos padrões de crescimento dos cristais, pelo baixo conteúdo de Al dos depósitos e pela ausência de texturas vulcanoclásticas.

A área de estudo é um deserto com o lençol freático próximo a superfície. A água do lençol freático é proveniente de aquíferos de rochas paleozóicas presentes no entorno e subjacentes à área de estudo. Em épocas de intensa chuva do passado, o aumento da descarga hídrica produziu lagoas e/ou pântanos alimentados por fontes. Os cálculos termoquímicos, as análises isotópicas e texturais evidenciam que a calcita, dolomita e sepiolita foram precipitadas a partir da água das fontes termais, sem uma forte concentração evaporativa, interpretada pelas composições isotópicas dos minerais, pela ausência de abundantes sais solúveis e pelos hábitos dos cristais de dolomita. A formação dos interestratificados kerolita/estevensita ocorreu em condições de água mais salina, como relacionada ao lago isolado ou a alteração da água das fontes, conforme ela percolou os aquíferos tufáceos terciários (Khoury *et al.*, 1982).

No deserto de Amargosa ocorrem camadas mistas de kerolita/estevensita como depósitos de lago e/ou de fontes quentes/frias, de idade Plioceno-Pleistoceno (Eberl *et al.*, 1982). As camadas mistas de kerolita/estevensita resultantes são compostas por um componente não expansivo (kerolita) e outro com vacâncias octaédricas passíveis de expansão, que podem incorporar cátions e formar estevensita. Os dados sugerem que talco, kerolita e estevensita foram formadas em uma série contínua

baseada na carga das camadas. As diferenças na expandibilidade podem resultar de diferenças na temperatura de formação (fontes quentes, fontes frias ou precipitação no lago) ou de diferenças na química da solução.

O deserto de Amargosa na Califórnia é uma bacia estrutural alimentada por fontes termais, composta por rochas carbonáticas pliocênicas e argilas magnesianas depositadas em *playas*, pântanos, *ponds* e planícies de inundação (Hay *et al.*, 1986). O clima durante o Plioceno era mais úmido do que no presente, e as fontes termais eram amplamente espalhadas na bacia Amargosa. As argilas magnesianas são esmectitas magnesianas e sepiolitas, quimicamente precipitadas, sendo as sepiolitas formadas em águas de baixa salinidade, e as Mg-esmectitas, precipitadas em águas de alta salinidade, conforme as análises de isótopos. As kerolitas podem ser um produto de alteração das Mg-esmectitas. As sepiolitas possuem valores de isótopos de oxigênio inferiores ao das Mg-esmectitas, o que combina com a menor salinidade inferida para sua formação.

### **Bacia de Madri – Espanha**

A Bacia de Madri é uma das maiores bacias terciárias da Península Ibérica e acumulou depósitos aluviais e lacustres do Neógeno. Os sedimentos miocênicos contêm evaporitos e argilas. Os depósitos de argilominerais magnesianos (sepiolita, esmectitas magnesianas, kerolita-Mg-esmectita) estão situados na zona transicional entre os depósitos aluviais e lacustres marginais (Pozo e Casas, 1999).

Pozo e Casas, 1999 propuseram dois caminhos genéticos para a formação dos argilominerais magnesianos. Durante a eodiagênese, foi observado a transformação de Al-esmectita (beidellita) em esmectita magnesiana (saponita). No ambiente palustre foi neoformada kerolita, inicialmente como um gel rico em Si e Mg, a partir do qual se desenvolveram kerolita, interestratificado kerolita-estevensita, e estevensita (produto final). Os autores propuseram que a estevensita é formada de 2 formas: através da transformação do interestratificado kerolita-Mg-esmectita, ou também neoformada em um estágio posterior.

As fácies da Unidade Magnesiana são interpretadas como depósitos de planície de inundação seca a palustre, formados na margem de um lago salino-alcálico. Foi

registrada a alternância de episódios de contração/expansão, com a entrada de sedimentos detríticos (intervalos arenosos) e exposição subaérea (paleossolos). A presença de marcas de raízes nos argilitos pode ser relacionada a áreas marginais ocasionalmente vegetadas. Todas as evidências apontam para condições climáticas semi-áridas. Todas as seções apresentam sequências de raseamento ascendente, com evidência de exposição subaérea (Pozo e Casas, 1999).

As kerolitas provavelmente foram neoformadas em um ambiente palustre, em *ponds*. Esses depósitos apresentam abundantes feições pedogenéticas, justificando o ambiente raso interpretado. Nesses ambientes de água rasa, a hidroquímica é influenciada pelas águas do lago (alto conteúdo de Mg e pH alcalino) e pela entrada de águas subterrâneas ricas em sílica, favorecendo a formação de géis de Si-Mg, e a coagulação de um filossilicato 2:1, com a neoformação da kerolita. Ela também pode ser formada a partir da precipitação direta da solução. A ocorrência de cimentos de kerolita preenchendo fraturas afetando camadas de interestratificados kerolita-Mg-esmectita sugerem uma origem secundária e ao menos duas gerações de kerolita (Pozo e Casas, 1999).

Em um estágio posterior, a formação de interestratificados kerolita-Mg-esmectita podem sugerir uma depleção no  $Mg^{2+}$  do meio, mas também um aumento nas condições de salinidade-alcalinidade durante a evaporação das águas marginais do lago. Então a fase expansível do interestratificado (Mg-esmectita) pode aumentar com a salinidade (Pozo e Casas, 1999).

A neoformação tardia de estevensita nos depósitos Esquivias é indicada pelo desenvolvimento de agregados de esmectita cobrindo morfologias ricas em sílica ou preenchendo a porosidade secundária, relacionadas a fissuras ou a cavidades de bioturbação (Pozo e Casas, 1999).

As saponitas geralmente são formadas em um ambiente de planície marginal, com feições de ressecamento acima de níveis com evaporitos intra-sedimento. A formação da Mg-esmectita provavelmente ocorreu devido a entrada de Al-esmectitas associadas com o escoamento superficial, e sua reação com águas ricas em Mg na margem do lago salino-alcalino.

As sepiolitas são menos comuns nos depósitos Esquivias e tem ocorrência mais localizada do que as kerolitas e, provavelmente são secundárias, pois ocorrem como

nódulos dentro de camadas de kerolita-Mg-esmectita ou preenchendo fissuras. Considerando a morfologia e feições texturais dos nódulos de sepiolita e sua relação com os nódulos carbonáticos, Pozo e Casas (1999) interpretaram que a entrada de água subterrânea foi responsável pela formação de sepiolita e dos carbonatos. Além disso, eles concluíram que a sepiolita foi formada parcialmente a partir da kerolita-Mg-esmectita, por processos de dissolução-precipitação. As observações de MEV sugerem que a sepiolita cresce preferencialmente a partir da esmectita, em relação à kerolita.

Na Bacia de Madri (Fig. 5), as argilas com maior conteúdo de Mg ocorrem preferencialmente nas margens da bacia, comparativamente ao centro da bacia (Pozo e Calvo, 2018). As saponitas ocorrem tanto nas margens do lago como nas fácies distais aluviais.

(Pozo e Calvo, 2018) propõem três caminhos geoquímicos relacionados aos ambientes continentais para formar as argilas magnesianas autigênicas na Bacia de Madri: 1. Formação de argilominerais magnesianos que contêm Al; 2. Formação de argilominerais magnesianos sem Al; 3. Formação de sepiolita a partir de outros argilominerais magnesianos.

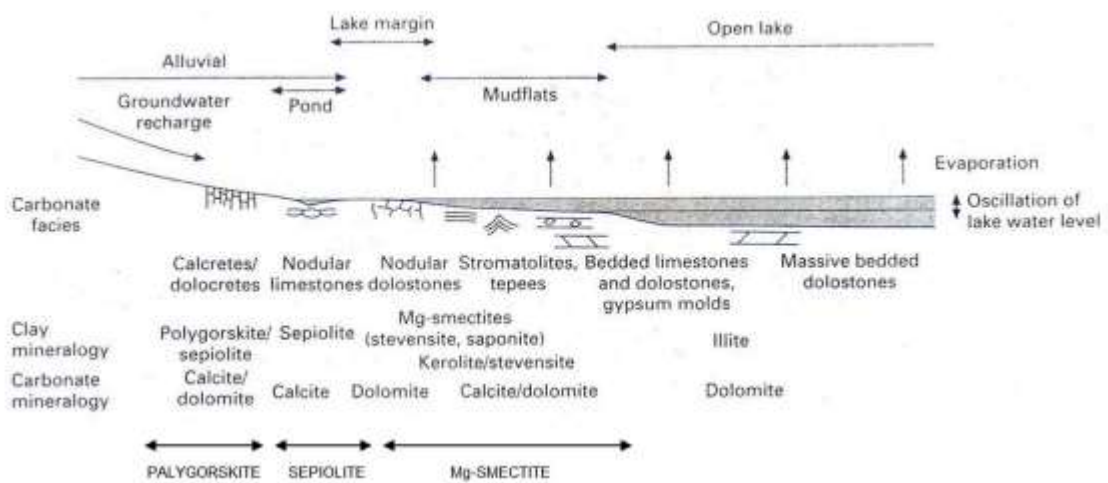
A transformação de argilas que contem Al em palygorskita e/ou saponita pode ocorrer próximo a rochas-fonte que fornecem  $Mg^{2+}$ ,  $Si(OH)_4$  e colóides ricos em Al; pode estar relacionada a ambientes marginais aluviais-palustres-lacustres, onde ocorre a interação de água de escoamento, água do lago e a água subterrânea. A sílica pode derivar de rochas magmáticas, preferencialmente félsicas, rochas metamórficas, siliciclásticas ou biogênicas (contendo diatomáceas). Os processos de alteração afetando as rochas-fonte, pode levar à formação de argilominerais com Al e à liberação de Mg e Si. Em planícies de inundação próximas ao lago, onde a água tende a ser mais alcalina, a transformação de esmectitas aluminosas em saponita, pode ser favorecida em detrimento da palygorskita (Pozo e Calvo, 2018).

A formação de argilominerais magnesianos sem Al, como sepiolita, kerolita e estevensita ocorre por precipitação direta a partir da coluna de água e/ou dos poros dos sedimentos acumulados em lagos rasos ou pântanos, onde a entrada de sílica relacionada a água subterrânea pode ter um papel importante. O tipo de argilomineral



formado depende das condições de pH, salinidade e razão Si/Mg da água do lago (Pozo e Calvo, 2018).

A formação de sepiolita a partir de outros argilominerais magnesianos é propiciada por mudanças durante a diagênese, na hidroquímica do escoamento, da água do lago e da água subterrânea, podendo promover a formação de sepiolita por transformação (dissolução-precipitação), às custas de outros argilominerais magnesianos. Essa mudança pode ser drástica, como a alteração na salinidade ou pH, pela entrada de água doce e sílica durante a diagênese precoce (Pozo e Calvo, 2018).



**Figura 5:** Modelo com a distribuição paleogeográfica das argilas, predominantemente magnesianas e dos depósitos carbonáticos da Bacia de Madri (Pozo e Calvo, 2018).

### Nhecolândia, Pantanal, Brasil

A região de Nhecolândia está situada na região centro-sul do Pantanal, em um extenso leque aluvial. Na região sul-sudoeste de Nhecolândia coexistem lagos de água doce (baías) e lagos alcalinos-salinos (salinas), geralmente associados com canais temporários e áreas de vegetação de savana densa. O estudo de Furquim *et al.*, 2008 se propôs a investigar a mineralogia das esmectitas presentes em solos, bordejando um lago alcalino-salino representativo de Nhecolândia.

Foi registrada a formação de esmectita em ambiente alcalino-salino, precipitada diretamente a partir da solução e/ou transformada a partir de minerais precursores

(Furquim *et al.*, 2008). As esmectitas estão concentradas em dois níveis principais: uma zona superior, onde as esmectitas são dioctaédricas e ricas em Al e Fe, inclui horizontes de solo raramente alcançados pela variação do nível do lago; uma zona inferior, onde as esmectitas são trioctaédricas e ricas em Mg (além de saponita e estevensita), inclui o horizonte superficial dentro da área de variação sazonal do nível do lago. Os conteúdos de elementos terras raras, a química da água e a presença de Mg-esmectita sob máxima evaporação sugerem que a saponita e estevensita foram precipitadas a partir da coluna de água do lago alcalino-salino.

### **Bacia de Amboseli - Tanzânia e Quênia**

Na Bacia de Amboseli, na Tanzânia e Quênia, ocorre o Lago Amboseli, que corresponde a uma *playa* inundada sazonalmente, que apresenta depósitos lacustres em quase toda a sua extensão oeste. Essa bacia é constituída, da base para o topo, pelos depósitos pleistocênicos das Camadas Sinya, Argilas Amboseli e Camadas Ol Tukai. As Camadas Sinya são predominantemente precipitados químicos de solutos derivados da alteração do vulcão Kilimanjaro. (Hay *et al.*, 1995).

Os depósitos da Bacia de Amboseli são compostos essencialmente por rochas carbonáticas e argilominerais magnesianos (sepiolita, interestratificado kerolita-estevensita), acumulados em uma bacia lacustre relacionada a pântanos, lagos rasos ou *ponds*, sob clima semi-árido, aos pés do vulcão Kilimanjaro (Hay *et al.*, 1995). A mudança de predomínio carbonático para a deposição de sepiolita pode representar uma sequência evaporativa em um lago carbonático muito alcalino.

Os argilominerais magnesianos ocorrem como veios e preenchem cavidades nas Camadas Sinya e interpreta-se que eles foram quimicamente precipitadas com base nas relações de campo e análises de MEV. Os valores de isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  dos interestratificados de kerolita-estevensita que preenchem as cavidades são maiores quando associados a um maior conteúdo de estevensita e são menores quando apresentam um maior conteúdo de kerolita, sugerindo que altas salinidades favoreceram a estevensita e baixas salinidades propiciaram a formação de kerolita. As sepiolitas apresentam valores intermediários em relação aos valores dos interestratificados kerolita-estevensita, sugerindo que a salinidade não foi o principal

fator para a precipitação da sepiolita, sendo provavelmente relacionada as razões  $a\text{SiO}_2/a\text{Mg}^{2+}$  (Hay *et al.*, 1995).

As diferenças de mineralogia das argilas formadas provavelmente estão relacionadas as diferentes misturas entre água subterrânea diluída e salina, e água do lago alcalina, fornecendo  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . A formação da sepiolita aparentemente reflete a água do lago, enquanto os interestratificados de kerolita-estevensita devem ter se formado a partir de fluidos com alta contribuição de água subterrânea.

### **Lago Olduvai - Plioceno, Tanzânia**

O lago pliocênico Olduvai na Tanzânia era salino, altamente alcalino, e foi formado em uma bacia fechada (Hay *et al.*, 2001). A área total do lago abrangia uma bacia central, envolta por terrenos marginais lacustres onde se alternavam períodos de ressecamento e inundação. Seus depósitos são compostos por argilas autigênicas, minerais carbonáticos, zeólitas, K-feldspato, chert e pirita. A região central é composta por argilas autigênicas, como illita, esmectita e interestratificado illita-esmectita, formadas penecontemporaneamente com as argilas detríticas, através da interação entre as argilas detríticas e água salina e altamente alcalina. Os argilominerais acumulados na margem do lago indicam que essa região era frequentemente inundada por água salina. Os resultados de isótopos mostram que os argilominerais foram formados a partir da água salina.

As argilas magnesianas da bacia central do lago provavelmente se formaram durante a deposição, e sua rápida neoformação é sugerida pelo curto tempo de residência do  $\text{Mg}^{2+}$  em lagos salinos de bacias fechadas, como o Lago Turkana, no Quênia (Yuretich e Cerling, 1983), e é demonstrado pela presença de Mg-esmectita em profundidade rasa nas lamias do fundo do lago. O interestratificado illita/esmectita e a illita que ocorrem na área central da bacia e na margem do lago, provavelmente foram formados diretamente, pelo processo de dissolução-precipitação, mais do que devido a ilitização de camadas de Mg-esmectita.

Os argilominerais ricos em Mg-esmectita que ocorrem na base da unidade 1 devem refletir a baixa salinidade e baixa atividade de K/Mg de um lago recém-formado e em expansão. O posterior predomínio de illita em direção à unidade 2, pode refletir um

aumento na salinidade e no conteúdo de K. A unidade 3 é composta predominantemente por argilas com alto conteúdo de Mg-esmectita, registrando uma história complexa de contração e expansão que pode ter reduzido a salinidade e a atividade de  $K^+$ , ao menos em parte pela erosão eólica e transporte de sais eflorescentes durante a exposição subaérea.

Os depósitos de Olduvai Gorge, Tanzânia, no rifte Leste Africano, correspondem a uma sequência de 100 m de idade Plio-Pleistoceno, composta por sedimentos vulcanoclásticos, acumulados em uma bacia fechada contendo um *playa lake* (Hover e Ashley, 2003).

O estudo mostrou que as assinaturas composicionais dos argilominerais durante a pedogênese precoce foram herdadas das rochas fontes. Os sedimentos provenientes de rochas vulcânicas contêm esmectita dioctaédrica altamente desordenada. Os sedimentos provenientes do embasamento precambriano são mais enriquecidos em Al. A posterior neoformação em ambientes pedogenéticos (solo) ou diagenéticos (margem do lago e lago) resultou na modificação da mineralogia original. Os solos desenvolvidos nos leques distais piroclásticos contêm esmectita com mais Fe e Mg do que as esmectitas que ocorrem nos leques proximais. Uma tendência de diminuição no conteúdo de Al e aumento de Mg ocorre nas esmectitas em amostras de ambientes fluviais a margem do lago e lago, resultantes da substituição parcial das Al-esmectitas pelas Mg-esmectitas (estevensitas) trioctaédricas neoformadas (Hover e Ashley, 2003).

### **Lagos Malawi e Turkana – Leste da África**

Foi observado que a composição das rochas fontes tem um papel muito importante na composição dos sedimentos modernos do Lago Turkana, no Quênia, mas as interações entre os sedimentos e a água do lago, durante e após a deposição podem modificar a sua distribuição (Yuretich, 1986).

A drenagem do Rio Omo, que corresponde a 58% da área de captação do Lago Turkana, ocorre sobre rochas vulcânicas máficas expostas a um clima úmido tropical. Os sedimentos disponibilizados pelo sistema Omo refletem a intensa alteração da área, sendo compostos por caulinita, óxidos de ferro e minerais resistatos com alto

conteúdo de Al e Ti. A bacia de drenagem do rio Kerio-Turkwel, que corresponde a uma área de captação secundária no lago, é extremamente árida e seus depósitos expostos são compostos por gnaisses e xistos pré-cambrianos. Os sedimentos do rio Kerio-Turkwel são mais grossos e constituídos por quartzo, feldspato, esmectita e ilita (Yuretich, 1986).

A química e mineralogia dos sedimentos de fundo próximo a desembocadura dos rios refletem essas diferenças, mas as mudanças composicionais nos depósitos de água profunda podem ser causadas por reações com a água do lago alcalina e levemente salina (Yuretich, 1986).

Embora a influência da área fonte também possa ser observada em sedimentos profundos, a superposição da diagênese e homogeneização também ocorrem. A esmectita é o argilomineral mais importante do lago, pode ser concentrada nas regiões distais por segregação hidrodinâmica, embora o aporte fluvial não pareça sugerir isso. O balanço de massa hidroquímico sugere a formação autigênica de esmectita. A Mg-esmectita é o principal tipo de argila. A reação de aluminossilicatos alterados com  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  e  $SiO_2$  na água do lago podem produzir esmectita diagenética (Yuretich, 1986).

As análises realizadas em argilominerais presentes em sedimentos do Lago Malawi e Lago Turkana, no Leste da África, demonstram a sensibilidade desses indicadores mineralógicos a mudanças ambientais (Yuretich e Ervin, 2002).

A mineralogia das argilas em sedimentos do Lago Malawi, hidrologicamente aberto, é influenciada em geral pelas inúmeras áreas fontes, que controlam a composição detrítica, compostas por esmectita (mais representativa na região sul), caulinita (mais abundante na região norte) e ilita. Ocorreu um episódio de bacia fechada há 6-10 ka, com elevada formação de esmectita na parte central e sul do lago, coerente com um clima semi-árido e elevada alcalinidade da água nesse momento. A caulinita é mais abundante na região norte do lago nesse período. O rebaixamento do nível do lago pode ter propiciado a formação de caulinita nas áreas deltaicas mais rasas situadas a norte do lago (Yuretich e Ervin, 2002).

No Lago Turkana, a esmectita é o argilomineral mais abundante nos sedimentos, refletindo a relativa estabilidade desse mineral em contato com a água do lago levemente salina e altamente alcalina. O conteúdo de Mg da esmectita nos sedimentos superficiais aumenta de norte a sul do lago, podendo indicar remoção de

Mg da água do lago. Ao sul do lago o conteúdo de Mg na esmectita diminui com a profundidade. Os sedimentos foram depositados sob condições de água doce, e a composição da esmectita reflete a mudança na composição química da água do lago ao longo do tempo. A Mg-esmectita provavelmente foi formada antes de 5 ka, quando existia um pequeno lago salino na Bacia Sul profunda (Yuretich e Ervin, 2002).

### **Lago Bogoria - Quênia**

O Lago Bogoria, no Quênia, é um lago meromítico salino-alcálico, formado na área do Rifte (Renaut e Tiercelin, 1994). Esse lago é alimentado por cerca de 200 fontes quentes e rios efêmeros e drenam um terreno vulcânico. Apesar de ser um lago raso, a salmoura é estratificada e a mexomixis predomina. Dentro do lago, na região litoral predominam sedimentos siliciclásticos depositados por fluxos densos. Na região mais profunda e central do lago, a sedimentação é predominantemente orgânica-química, com aporte de sedimentos detriticos finos através de plumas hipocêntricas. O estudo de testemunhos de 30000 anos mostrou que os depósitos são constituídos por lamelas orgânicas, formadas em momentos de lago intermediário a alto, e alta produtividade microbiana, intercalada com evaporitos, que foram precipitadas em momentos áridos de lago mais baixo. O Lago Bogoria é um bom exemplo da complexa interação entre mudanças climáticas, tectônicas em um rifte jovem, e confirma o importante papel de fontes hidrotermais na sedimentação de riftes continentais (Renaut e Tiercelin, 1994).

No Lago Bogoria, as fontes de fluido mais significativas são o influxo diluído e a recarga salina hidrotermal, que somados ao alto relevo marginal e clima semi-árido, produziram os depósitos siliciclásticos (nas fases úmidas) e a sedimentação evaporítica (fases áridas), altamente sensíveis às variações climáticas. Todos esses fatores atuaram criando a estratificação da água do lago. O suprimento de fontes quentes fornece água para a salmoura do lago, e através da descarga sublacustre, pode contribuir diretamente para a estratificação da água. Durante as fases áridas, a recarga do lago por fontes aumenta. O influxo diluído diminui nessa fase e a evaporação aumenta, e o influxo restante deriva de fontes quentes, que geralmente são salinas. Assim como no lago Magadi, a constante recarga hidrotermal, somada à subsidência da bacia, possibilita que a sedimentação continue, mesmo quando outras fontes de influxo diminuem ou cessam (Renaut e Tiercelin, 1994).

## Pré-sal, Brasil

Na Formação Barra Velha, acumulada durante o Aptiano na Bacia de Santos, ocorrem depósitos carbonáticos com um substrato de argilomineral magnesiano, interpretados como formados em ambiente lacustre evaporítico, sob condições muito restritas, em lagos rasos, extensos e hiperalcalinos (Wright e Barnett, 2015).

Segundo Tosca e Wright (2015), as zonas sublitorais influenciadas por vulcanismo seriam os locais ideais para acumulação e preservação dos silicatos magnesianos, enquanto as zonas profundas com sedimentos ricos em matéria orgânica seriam propícias a dissolução dos silicatos magnesianos devido à metanogênese da matéria orgânica. A zona litoral seria mais propícia a flutuações do nível do lago, exposição e retrabalhamento, não sendo favorável à preservação dos silicatos magnesianos.

A abundância de calcita e de silicatos magnesianos e a ausência de minerais evaporíticos típicos (sulfatos e cloretos) corroboram a interpretação que as principais áreas drenadas seriam compostas por terrenos vulcânicos básicos, disponibilizando Ca, Mg, SiO<sub>2</sub> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Tosca e Wright, 2015). Essa química propiciou a formação dos silicatos magnesianos.

Os principais argilominerais magnesianos que ocorrem na Bacia de Santos são kerolitas e Mg-esmectitas, com a ocorrência de assembleias ricas em Mg-esmectita na zona basal e de assembleias ricas em kerolita ou em interestratificados kerolita-estevensita na zona superior (Netto *et al.*, 2022). Esses autores interpretam que a kerolita e estevensita são autigênicas por neoformação, com transformação entre elas formando camadas mistas, enquanto a saponita seria autigênica por transformação de fases anteriores ricas em alumínio, mas podendo também ocorrer saponita herdada.

Silva *et al.*, (2021) interpretaram os interestratificados kerolita-estevensita desses mesmos depósitos na Bacia de Santos, como produto de transformação a partir da kerolita, sendo essas reações favorecidas em condições de aumento do pH durante a diagênese. Além disso, os autores atribuem a formação da kerolita a fluidos com alta razão Mg/Si e pH <9.

Além dos argilominerais magnesianos laminados descritos pelos autores anteriores, Carramal *et al.* (2022) registram a ocorrência de oóides de silicato magnesiano,

formados por precipitação singenética em águas do lago pouco agitadas e alcalinas, de maneira semelhante aos oóides constituídos por berthierina-chamosita, formados por rolamento em águas pouco agitadas, por ação de correntes de fundo (Delaloye e Odin, 1988), e aos oóides de Mg-silicatos da seção rift da Bacia de Campos (Bertani e Carozzi, 1984; Rehim *et al.*, 1986; Goldberg *et al.*, 2017) e da Bacia de Santos (Leite *et al.*, 2020).

## 5. MÉTODOS

Esse trabalho é baseado no estudo de 4 poços situados ao longo de uma seção oeste-leste no Campo de Tupi (Fig. 1B), onde L1 e L2 são os poços situados nos baixos deposicionais e H1 e H2 são os poços localizados no alto deposicional. Esses diferentes contextos foram selecionados para possibilitar a caracterização da variação de fácies deposicionais e da diagênese no intervalo da Formação Barra Velha e no ao longo do Campo de Tupi. O estudo envolveu a descrição de testemunhos e de lâminas delgadas, além de análises petrológicas e geoquímicas (Tabela 2). Quase todas as análises foram realizadas no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) no Rio de Janeiro, com exceção das análises de elementos químicos.

A descrição macroscópica de testemunhos foi realizada na escala 1:20, e contemplou a descrição de fácies, de estruturas sedimentares e de feições pós-deposicionais. As lâminas delgadas foram preparadas a partir de 432 amostras impregnadas por resina epoxy azul, e tingidas com a solução de alizarina vermelha e ferricianeto de potássio para a identificação de espécies carbonáticas (Dickson, 1965).

As descrições petrográficas foram realizadas em um microscópio Zeiss Imager.A1, utilizando o software *Petroledge* (De Ros *et al.*, 2007), de forma a caracterizar os constituintes primários e secundários das rochas, os tipos de poros (de acordo com Choquette e Pray, 1970), e as relações paragenéticas entre eles, com quantificação através de estimativa visual pela utilização de diagramas de referência (Terry e Chilingar, 1955).



Análises Poços	Descrição macroscópica de testemunhos	Descrição de lâminas delgadas	Análises de DRX (rocha total)	Análises de DRX (argilominerais)	Microscopia eletrônica de varredura	Mapeamento mineral automatizado por MEV/EDS	Análises de isótopos de Carbono e Oxigênio	Análises de elementos químicos	Análises de COT e pirólise
L1	35 m	144	172	116	23	38	235	41	28
H1	-	42	11	11	3	13	-	-	-
H2	45 m	208	111	37	-	61	178	25	12
L2	-	38	30	30	5	-	69	10	-
TOTAL	80 m	432	324	194	31	112	482	76	40

Tabela 2: Análises realizadas nos 4 poços do Campo de Tupi.

Os percentuais originais dos constituintes primários foram reconstituídos com base nas fases de substituição e na porosidade de sua dissolução. Neste trabalho, os estágios diagenéticos eodiagênese, mesodiagênese e telodiagênese foram utilizados *sensu* Choquette e Pray (1970).

As análises quantitativas de Difração de Raio-X de 324 amostras de rocha total e de 194 amostras de argilominerais e outros constituintes na fração argila (< 2 µm) foram realizadas em difratômetros RIGAKU D/MAX - 2200/PC e Bruker D8. As análises quantitativas de rocha total foram obtidas a partir dos softwares Jade 9 (MDI) and EVA (BRUKER AXS GMBH), e a partir do banco de dados de minerais PDF-2 (ICDD). As análises qualitativas foram obtidas pelo método Rietveld (Young, 1995) através dos *softwares* FullProf (Rodrigues-Carvajal & Roisnel, 1998; Santos *et al.*, 2009) e TOPAS (BRUKER AXS GMBH). A fração abaixo de 2 µm foi separada por centrifugação, e as seções orientadas preparadas foram solvatadas com etileno glicol, e aquecidas a 490°C para identificação dos argilominerais (Brown e Brindley 1980; Alves, 1987), utilizando o *software* JADE 9 (MDI).

Um total de 31 amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, incluindo lâminas delgadas, examinadas com elétrons retroespalhados, e fragmentos, analisados por elétrons secundários, com suporte de espectrometria de energia dispersiva (EDS) para a identificação da composição elementar de constituintes específicos. As análises foram processadas em um microscópio eletrônico JEOL JSM 6490-LV, operando em alto vácuo a 20kV. As lâminas delgadas

e os fragmentos de rocha foram recobertos com uma fina camada de carbono e uma camada de Au-Pd, respectivamente, para se tornarem condutivas. Os mapas composicionais de EDS e as microanálises foram obtidas pelo *software* OXFORD Aztec *Large Area Mapping*, acoplado ao microscópio.

Foram realizadas análises em 112 amostras através de um microscópio eletrônico de varredura acoplado com detectores EDS (QEMSCAN 650F - *Quantitative Evaluation of Mineral by Scanning Electron Microscopy*), que converte os dados químicos de EDS em dados mineralógicos, baseado em um banco de dados conhecido, criando um mapa mineralógico das lâminas delgadas.

As análises de isótopos de carbono e oxigênio foram executadas em 482 amostras, em fragmentos de 5 g, que foram pulverizados a fragmentos menores do que 0,125 mm. O método online Gas Bench II foi utilizado para a extração de CO<sub>2</sub>, acoplado a um espectrômetro de massa Thermo Fisher Scientific com razão isotópica Delta V Plus. As amostras foram submetidas a interação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em uma atmosfera inerte, a 70°C por uma hora. As razões <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O foram medidas em parte por mil (‰ ou permil), relativas ao padrão VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*) (Sharp, 2007; Hoefs, 2009).

A análise química de 76 amostras foi realizada no Laboratório SGS-Geosol para a caracterização dos elementos maiores, menores, raros e traços, e perda ao fogo (*Loss on ignition* - LOI), posterior ao aquecimento a 1000°C. Os equipamentos utilizados foram ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) Perkin Elmer Optima 5300/7300 DV, e o ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) Perkin Elmer Elan DRC II, para a quantificação dos elementos maiores, menores e traços, enquanto os elementos raros foram quantificados através do método IMS95R.

Foram realizadas análises de geoquímica orgânica em 40 amostras, com a execução das seguintes análises: Carbono Orgânico Total (COT%) e Enxofre (%), quantificados no equipamento SC-144DR LECO, e análise de resíduos insolúveis (%) no equipamento Rock-Eval Pyrolysis da Vinci Technologies.

## 6. SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1. Distribuição dos litotipos

A Figura 6 apresenta uma seção esquemática oeste-leste, com os principais litotipos identificados nos 4 poços estudados no campo de Tupi, contemplando a variação lateral entre os altos e baixos deposicionais. A caracterização dos litotipos possibilitou a subdivisão dos depósitos da Formação Barra Velha em 4 intervalos principais intitulados, da base para o topo como: Intervalo Basal, Intermediário, Superior e o Marco Lula. O poço L1 apresenta o mais completo e espesso registro de todos os intervalos devido a sua deposição no baixo deposicional mais expressivo do campo de Tupi. Na base do poço H1 foi registrada a ocorrência de rochas vulcânicas da Formação Camboriú, enquanto na base dos poços H2 e L2 foi definida a discordância Pré-Alagoas, observando-se o contato dos depósitos da Formação Barra Velha com a Formação Itapema (calciruditos bioclásticos de bivalves).

#### 6.1.1. Intervalo Basal

Nos poços H1 e L2 o Intervalo Basal é registrado pela ocorrência de depósitos clásticos, gerados pela erosão das Formações Camboriú, Piçarras e Itapema ao longo dos altos expostos.

O contato basal da Formação Barra Velha não foi testemunhado no poço L1. O Intervalo Basal do poço L1 é constituído por spherulstones com matriz e intraclastos silicáticos-Mg. Acima desses depósitos ocorrem calcarenitos intraclásticos intercalados com spherulstones com matriz híbrida, com altos valores de enxofre (1.4%) registrados no topo desse intervalo nesse poço. No poço L2, esse intervalo é composto por arenitos híbridos com fragmentos vulcânicos da Formação Camboriú, por calciruditos bioclásticos da Formação Itapema, e arenitos silicáticos-Mg da Formação Itapema. Esses arenitos foram gerados a partir da erosão dos altos expostos.

No poço H1, esse intervalo apresenta arenitos híbridos com fragmentos vulcânicos erodidos da Formação Camboriú. O Intervalo Basal não foi registrado no poço H2, provavelmente devido à ausência de deposição nos altos.

### **6.1.2. Intervalo Intermediário**

No poço L1, o Intervalo Intermediário é composto predominantemente por spherulstones com matriz silicática-Mg laminada, apresentando localmente alto conteúdo siliciclástico e intercalação de shrubstone diagenético. No topo do intervalo ocorrem mudstones com um maior conteúdo siliciclástico, coincidente com altos valores de enxofre (1.1%) e com o aumento de potássio no perfil de raios gama espectral. No poço L2, assim como no poço L1, esse intervalo é predominantemente representado por spherulstones com matriz silicática-Mg laminada, com menor conteúdo de siliciclástico do que no poço L1.

No poço H1, o Intervalo Intermediário abrange predominantemente arenitos ooidais silicáticos-Mg, que foram depositados no contexto dos altos deposicionais, sob condições de alta energia. No topo desse intervalo a ocorrência de mudstones com alto conteúdo de siliciclásticos também se reflete no aumento de potássio no perfil de raios gama espectral, assim como observado no poço L1.

No poço H1, esse intervalo é constituído por calcarenitos intraclásticos que recobrem discordantemente os calciruditos bioclásticos da Formação Itapema. Acima dos calcarenitos ocorrem spherulstones e shrubstones diagenéticos com matriz híbrida, coincidindo com um aumento de potássio no perfil de raios gama espectral.

### **6.1.3. Intervalo Superior**

No poço L1, o Intervalo Superior é caracterizado pela ocorrência de mudstones com alto conteúdo de silicato-Mg, superpostos por dolostones e shrubstones singenéticos. Acima desses depósitos ocorrem arenitos intraclásticos e arenitos ooidais silicáticos-Mg refletindo alta energia no ambiente deposicional. Acima desses litotipos, ocorrem ciclos de spherulstones e shrubstones diagenéticos com matriz de silicato-Mg laminado, ocasionalmente apresentando alto conteúdo siliciclástico na base. Na parte superior do Intervalo Superior ocorrem shrubstones diagenéticos dolomitizados com agregados de magnesita lamelar, registrando a intensa dissolução e substituição da matriz de silicato-Mg.

No poço L2, nesse intervalo predominam shrubstones diagenéticos com matriz de silicato-Mg, intercalados com arenitos ooidais, calcarenitos intraclásticos e arenitos

híbridos silicáticos-Mg-carbonáticos. Os depósitos clásticos são mais abundantes no Intervalo Superior do poço L2 do que no poço L1, devido a sua localização mais próxima dos altos.

No poço H1, esse intervalo é composto predominantemente por spherulstones dolomitizados com agregados de magnesita lamelar e por dolostones, recobertos no topo por calcarenitos intraclásticos. No poço H2, ocorrem shrubstones diagenéticos e spherulstones com agregados de magnesita lamelar e localmente foram observados shrubstones singenéticos. No topo do Intervalo Superior do poço H2, assim como no poço H1, ocorrem arenitos híbridos silicáticos-Mg-carbonáticos e arenitos ooidais. A matriz de silicato-Mg foi completamente substituída e dissolvida nesse intervalo dos dois poços, devido ao contexto deposicional em que estão situados.

#### **6.1.4. Marco Lula**

No perfil de raios gama espectral de todos os poços estudados, o Marco Lula tipicamente apresenta maiores valores de urânio, provavelmente relacionados a um aumento no conteúdo de matéria orgânica nesse intervalo.

No poço L1, o Marco Lula é composto por mudstones com alto conteúdo de silicato-Mg e apresentando o maior valor de COT (5%) do poço, superposto por microbialitos. Esses depósitos ocorrem sobrepostos por spherulstones e shrubstones diagenéticos com matriz de silicato-Mg. No poço L2 esse intervalo corresponde a mudstones com alto conteúdo de matriz silicática-Mg.

Nos poços H1 e H2 ocorrem microbialitos nesse intervalo. O poço H2 apresenta o registro mais espesso do intervalo Marco Lula (15 m) dentre os poços estudados, sendo composto por microbialitos intercalados com spherulstones intensamente dolomitizados com agregados de magnesita lamelar. No poço H2, os maiores valores de COT (0.2% a 0.5%) e de enxofre (0.1% a 0.2%) foram registrados no Marco Lula.

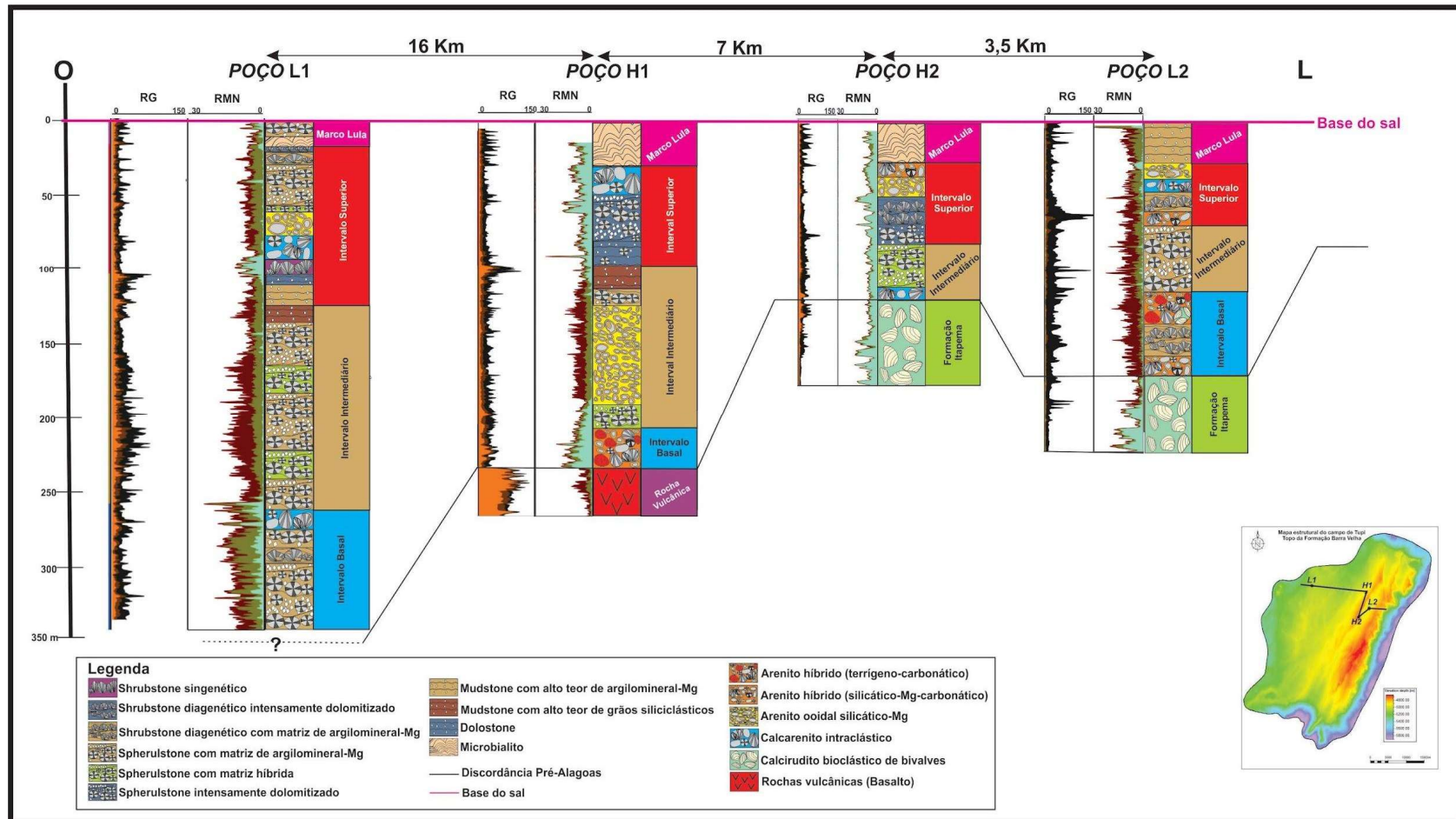


Figura 6: Seção esquemática oeste-leste no campo de Tupi, mostrando a distribuição dos principais litotipos nos poços e intervalos estratigráficos analisados. (RG = perfil de raios gama espectral (potássio em laranja, tório em marrom, urânio em preto); RMN= perfil de ressonância magnética (fluido livre em azul, porosidade total em marrom, porosidade efetiva em verde oliva).

---

## 6.2. Processos e produtos diagenéticos ao longo do Campo de Tupi

A Figura 7 apresenta uma seção esquemática oeste-leste representando a distribuição dos principais eventos diagenéticos que afetaram as rochas dos poços estudados.

A matriz de silicática-Mg e os oóides de mesma composição ocorrem mais preservados nos poços situados nos baixos deposicionais, enquanto no poço H1 esses constituintes ocorrem localmente preservados no Intervalo Intermediário e no Marco Lula. A matriz silicática-Mg e os oóides não estão preservados em nenhum intervalo do poço H2. A substituição da matriz silicática-Mg por esferulitos e *shrubs* calcínicos ocorre em todos os poços, com uma ocorrência mais limitada de *shrubs* no poço H1.

A substituição da matriz silicática-Mg e dos oóides por dolomita foi mais intensa no Intervalo Superior e no Marco Lula no poço L1 e foi localmente importante nos Intervalos Intermediário e Superior e no Marco Lula do poço L2. Nos poços do alto deposicional, a substituição da matriz e dos oóides silicáticos-Mg por dolomita afetou um intervalo espesso, compreendendo os Intervalos Intermediário, Superior e Marco Lula de ambos os poços. A dolomita substitutiva compõe uma média de 27 a 31% desses depósitos, apresentando valores máximos de 82% a 95% nos poços do alto deposicional, enquanto nos poços dos baixos deposicionais, a sua ocorrência média varia de 9 a 12% e ocorre com valores máximos entre 45% e 70%. A substituição por dolomita apresenta uma tendência de aumento em direção ao Intervalo Superior de todos os poços, exceto no poço L2, que apresenta uma tendência inversa na preservação da matriz e oóides de silicato-Mg (Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022).

A silicificação da matriz não apresenta um padrão claro sua ocorrência, sendo mais expressiva no Intervalo Superior do poço L1, no Intervalo Intermediário do poço L2 e ao longo de todo o poço H2. A calcita macrocristalina que substitui a matriz silicática-Mg tem ocorrência localizada e geralmente em pequena quantidade. O cimento de dolomita preenchendo a porosidade nos depósitos clásticos é mais importante no Intervalo Superior dos poços L1 e H2.

A porosidade produzida pela dissolução da matriz é o tipo de porosidade mais importante verificado em todos os poços, sendo menos significativa nos poços dos baixos deposicionais (só é localmente importante no Intervalo Basal e no topo do Intervalo Superior do poço L1). A porosidade por dissolução foi registrada em todos os intervalos dos poços H1 e H2, mas geralmente é mais expressiva no Intervalo Superior. Foi verificado um aumento na porosidade dos poços situados nos baixos deposicionais em direção aos poços localizados nos altos deposicionais, devido ao aumento da dissolução da matriz nesse sentido (Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022). Na base do Intervalo Superior do poço L1, localizados shubstones singenéticos apresentam alta porosidade primária (*growth framework*), mas tem ocorrência muito restrita.

### **6.3. Ocorrência dos silicatos magnesianos ao longo do Campo de Tupi**

A distribuição dos silicatos-Mg ao longo do campo de Tupi está representada na Figura 8. O poço L1 está situado no baixo deposicional mais expressivo e apresenta o registro mais espesso de silicatos-Mg ao longo da Formação Barra Velha. A estevensita predomina no Intervalo Basal e não ocorre nesse mesmo intervalo estratigráfico dos outros poços. Como a precipitação de estevensita está relacionada a condições de maior salinidade, a sua distribuição está associada a condições de alta salinidade no fundo de um lago estratificado. Essa condição de alta salinidade provavelmente foi alcançada devido a atividades vulcânica e hidrotermal penecontemporâneas a deposição.

O Intervalo Intermediário do poço L1 é caracterizado pelo predomínio de interestratificados kerolita-estevensita associados a uma maior entrada de siliciclásticos, associado a plumas hipopícnais trazendo os siliciclásticos e diluindo a água do lago. Esse maior aporte de siliciclásticos, correspondendo a um aumento de potássio no perfil de raios gama espectral, também foi verificado nos poços H1 e H2. O Intervalo Intermediário do poço L1 apresenta um aumento no conteúdo de kerolita em direção ao topo, assim como de saponita, devido a entrada de águas diluídas no lago.



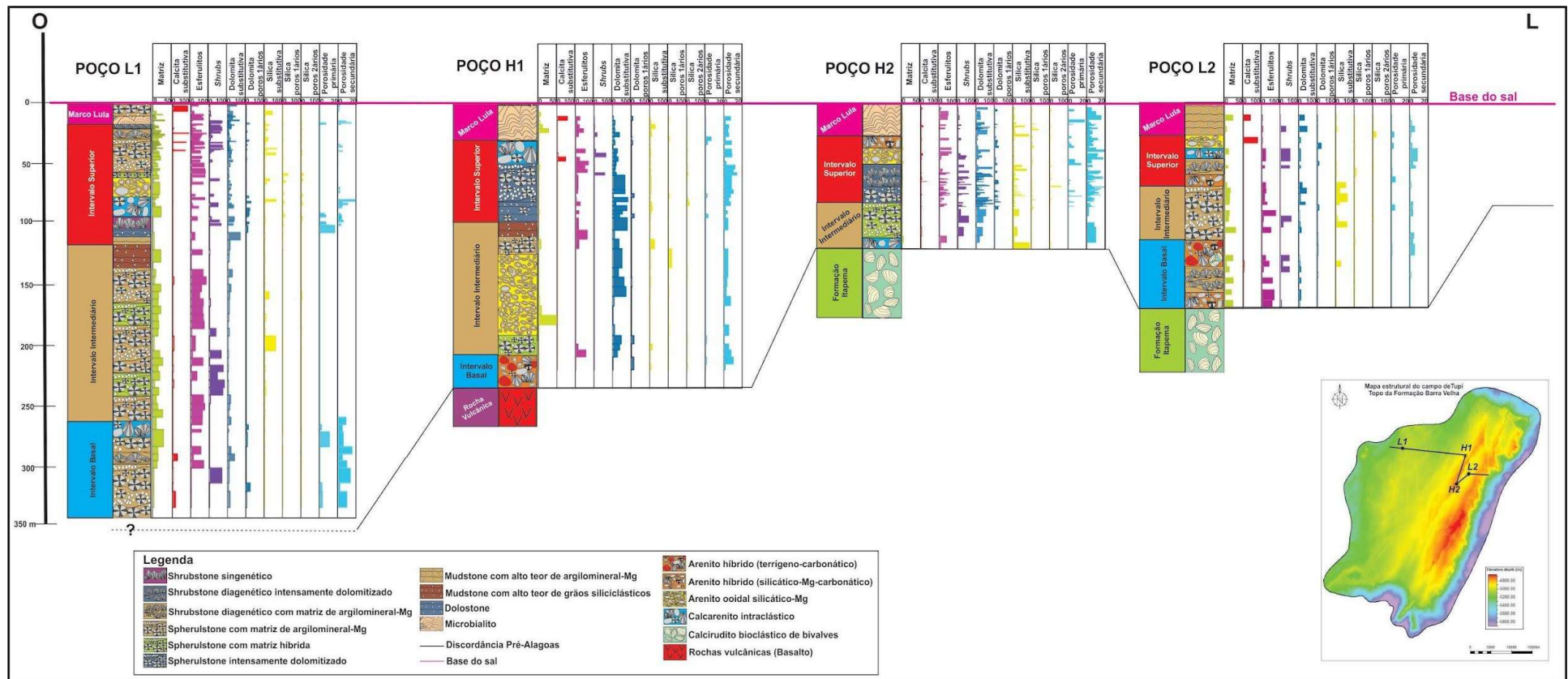


Figura 7: Distribuição dos principais processos e produtos diagenéticos nos quatro poços estudados, ao longo da seção oeste-leste no campo de Tupi.

---

Foi verificado o predomínio de kerolita no Intervalo Superior dos poços L1 e L2, com a ocorrência subordinada de interestratificados kerolita-estevensita e de estevensita e saponita (apenas no poço L1). O predomínio de kerolita nesse intervalo sugere diminuição na salinidade, comparado ao Intervalo Basal, ou mudanças na razão Mg/Si ou pH. A fração argila do Intervalo Basal do poço H1 é composta por mica, interestratificado illita-esmectita e caulinita, sendo possíveis produtos da alteração de rochas vulcânicas e siliciclásticas. No Intervalo Intermediário, os arenitos ooidais são compostos por kerolita, enquanto os spherulstones são constituídos por esmectitas. A fração argila do Intervalo Superior do poço H1 e dos Intervalos Intermediário e Superior do poço H2, é essencialmente constituída por mica, como provável resquício da fração argila original, após a dissolução completa dos silicatos-Mg. Essa dissolução, verificada principalmente nos poços dos altos deposicionais, pode ser associada a flutuações da quimioclina do lago estratificado, ocorrendo a desestabilização preferencial dos silicatos-Mg.

#### **6.4. Aspectos sobre a qualidade de reservatório**

A variação da qualidade de reservatório ao longo dos poços analisados pode ser avaliada a partir dos gráficos onde foram plotados os dados de porosidade (%) e de permeabilidade (mD) dos litotipos *in situ* (Figura 9A) e dos litotipos retrabalhados (Figura 9B). As amostras de rochas *in situ* que apresentam os menores valores de porosidade (menores do que 5%) e de permeabilidade (menores do que 0.1 mD) correspondem a litotipos constituídos por matriz silicática-Mg preservada (spherulstones, shrubstones diagenéticos e mudstones; Fig 9A). Esses depósitos são mais comuns nos poços localizados nos baixos deposicionais. Os litotipos com dissolução parcial da matriz silicática-Mg apresentam porosidades relativamente maiores (entre 10 e 17%). As rochas com maiores porosidades (acima de 10%) e permeabilidades (acima de 10 mD) correspondem a spherulstones e shrubstones diagenéticos onde ocorreu a dissolução completa da matriz de silicatos-Mg ou a shrubstones singenéticos com preservação da porosidade primária (Fig. 9A).

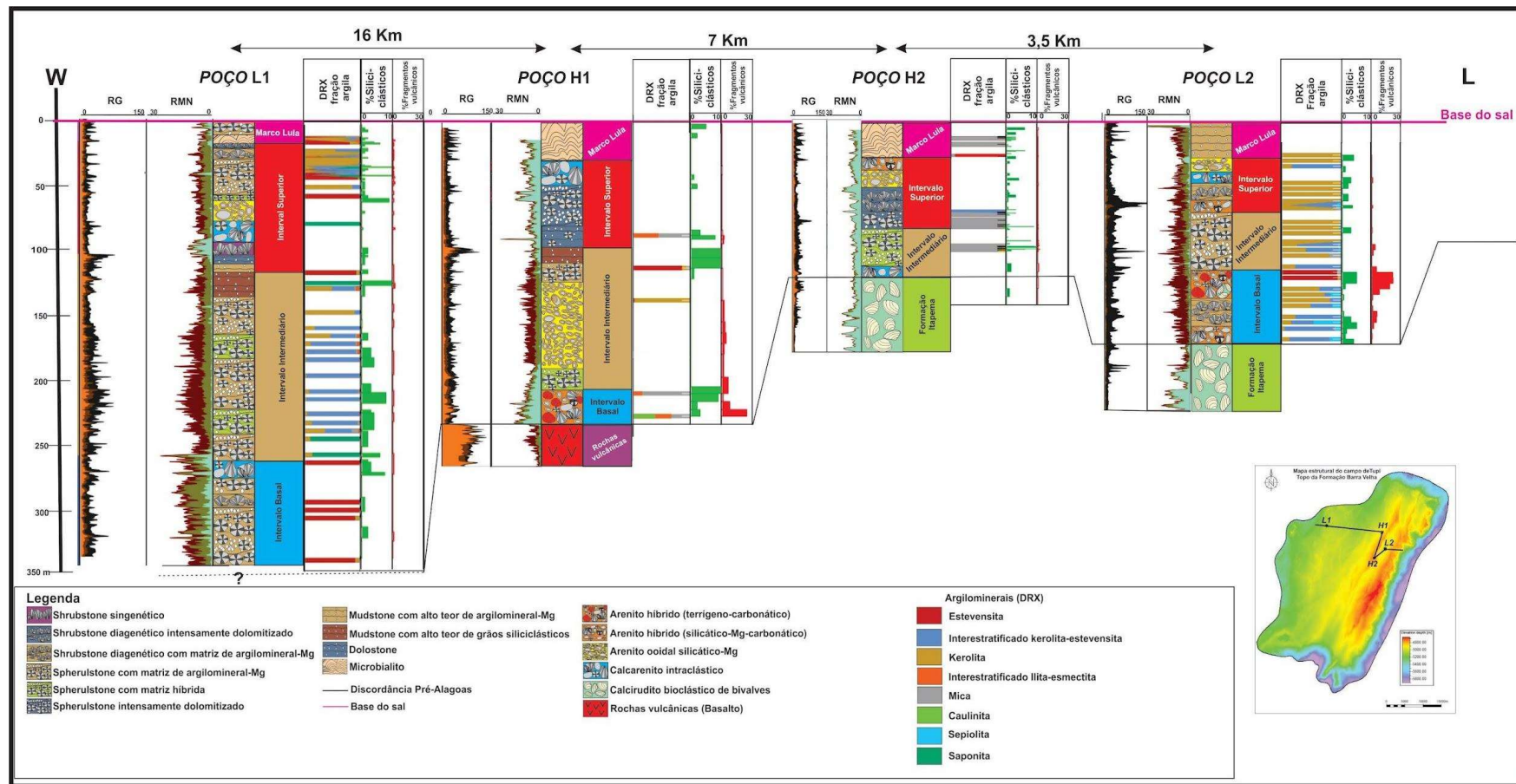


Figura 8: Seção oeste-leste ao longo do campo de Tupi, mostrando a variação das assinaturas dos perfis de raios gama e ressonância magnética nuclear dos litotipos, da composição dos silicatos-Mg, distribuição dos grãos sílticos siliciclásticos e dos fragmentos de rocha vulcânica (RG = perfil de raios gama espectral (potássio em laranja, tório em marrom, urânio em preto); RMN= perfil de ressonância magnética (fluido livre em azul, porosidade total em marrom, porosidade efetiva em verde oliva).

A qualidade de reservatório dos spherulstones e shrubstones diagenéticos varia de moderada a boa, a depender da intensidade da dolomitização. Os litotipos que apresentam intensa dolomitização tendem a apresentar porosidades e permeabilidades moderadas, enquanto as rochas com dolomitização moderada a baixa possuem uma maior qualidade de reservatório. Esses depósitos geralmente ocorrem associados aos altos deposicionais.

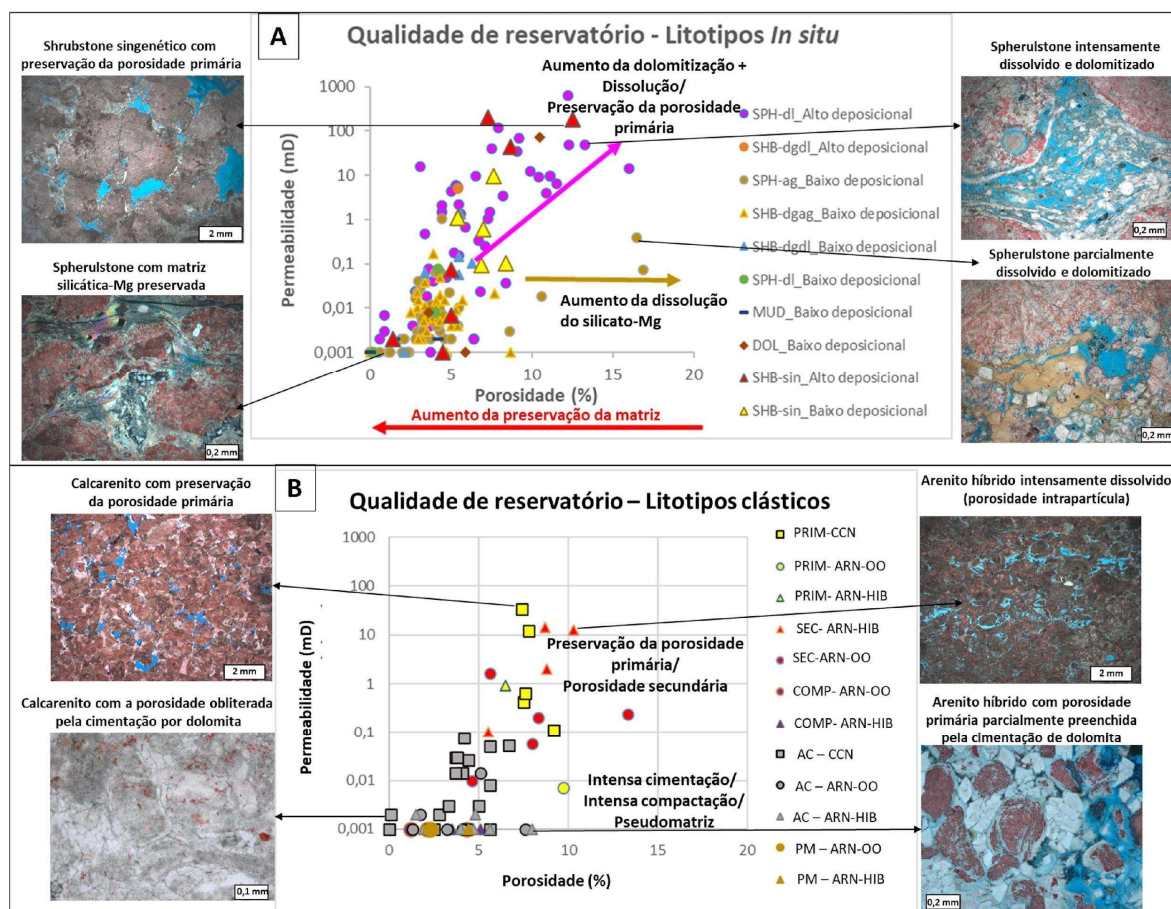


Figura 9: Diagramas de porosidade (%) x permeabilidade (mD) dos litotipos *in situ* (A) e retrabalhados (B). SPH-dl= spherulstone dolomitizado, SHB-dgdl= shrubstone diagenético dolomitizado, SPH-ag= spherulstone com matriz de silicato-Mg, SHB-dgag= shrubstone diagenético com matriz de silicato-Mg, MUD= mudstone, DOL=dolostone, SHB-sin= shrubstone singenético, CCN= calcarenito, ARN-OO= arenito ooidal, ARN-HIB= arenito híbrido, PRIM= porosidade primária, SEC= porosidade secundária, COMP= compactação intensa, AC= cimentação intensa, PM=alto conteúdo de pseudomatriz.

De acordo com a sua qualidade de reservatório, os depósitos clásticos podem ser subdivididos em dois grupos (Fig. 9B). Um dos grupos é caracterizado por valores de permeabilidade abaixo de 0.1 mD e porosidade inferior a 7%. Os baixos valores de permeabilidade e porosidade resultam de uma cimentação média de 19% associada a ocorrência abundante de cimentos de dolomita, quartzo e calcita preenchendo a porosidade interpartícula primária, ou devido a intensa compactação mecânica, que pode produzir pseudomatriz a partir do esmagamento de grãos dúcteis, como de intraclastos silicáticos-Mg. O outro grupo é caracterizado por valores de permeabilidade acima de 0.1 mD e de porosidade entre 7 e 13%. Esse grupo inclui litotipos retrabalhados com preservação da porosidade interpartícula, além de porosidade intrapartícula/móldica, comumente produzidas a partir da dissolução preferencial de oóides de silicato-Mg, predominante nos altos deposicionais.

## 7. Conclusões

- O estudo dos depósitos da Formação Barra Velha em 2 poços situados nos baixos deposicionais (L1 e L2) e 2 poços dos altos deposicionais (H1 e H2) do Campo de Tupi, Bacia de Santos, possibilitou a caracterização da ocorrência dos depósitos de silicatos magnesianos e das fases diagenéticas associadas.
- Nos baixos deposicionais ocorre o predomínio de shrubstones diagenéticos e de spherulstones com matriz de argilominerais magnesianos laminados, além de arenitos híbridos carbonáticos/silicatos magnesianos e carbonáticos/terrígenos, enquanto nos altos deposicionais os principais depósitos são spherulstones e shrubstones diagenéticos dolomitizados e arenitos com oóides de silicato magnesiano.
- Os depósitos foram intensamente afetados pela eodiagenese, apresentando vários graus de substituição da matriz de silicato magnesiano original, predominantemente por esferulitos e shrubs calcíticos, e também por dolomita e sílica.
- Os litotipos característicos dos baixos deposicionais com a matriz de argilomineral magnesiana preservada, ou intensamente dolomitizada e silicificada, geralmente tem baixa qualidade de reservatório. Os litotipos com intensa dissolução do substrato de argilomineral magnesiano e baixa a moderada dolomitização/silicificação apresentam boa qualidade de reservatório.
- Os processos mesodiagenéticos e/ou hidrotermais ocorrem subordinadamente, e são registrados pela presença de dolomita em sela, quartzo, calcita e barita macrocristalinos e betume.
- Os silicatos magnesianos ocorrem *in situ*, como matriz laminada e retrabalhados, como oóides e intraclastos. Nos baixos deposicionais, eles são comumente constituídos por estevensita, interestratificados kerolita-estevensita e kerolita, e subordinadamente por saponita e sepiolita. Nos altos deposicionais, a dissolução congruente dos argilominerais magnesianos deixou apenas resquícios de mica na fração argilomineral, localmente com a ocorrência de interestratificado illita-smectita e caulinita.

- Foi registrada a parcial transformação de estevensita em kerolita localmente, preferencialmente associada aos shrubstones diagenéticos e à transição entre spherulstones e shrubstones diagenéticos.
- A dissolução preferencial dos silicatos magnesianos durante a diagênese nos altos deposicionais, está associada a um aumento nos graus de substituição por dolomita e sílica.
- A integração das análises petrográficas, de DRX e QEMSCAN confirmaram que os silicatos magnesianos foram formados e depositados em todos os contextos do Campo de Tupi, mas foram preferencialmente desestabilizados nos altos deposicionais, provavelmente devido a mudanças na química da água do lago, que podem estar relacionadas à estratificação da coluna de água.
- O predomínio de estevensita e as análises isotópicas das calcitas associadas no Intervalo Basal do poço L1 sugerem condições de alta salinidade, provavelmente no fundo de um lago estratificado. Essas condições podem estar relacionadas ao vulcanismo contemporâneo e à atividade hidrotermal.
- O predomínio de interestratificados kerolita-estevensita e o maior conteúdo de silte siliciclástico no Intervalo Intermediário dos poços situados nos baixos deposicionais podem estar associados a condições menos salinas e ao influxo de plumas hipopícnais diluídas.
- O predomínio de kerolita no Intervalo Superior dos poços L1 e L2 podem refletir condições de menor salinidade e/ou outras variações na estratificação do lago, no pH e nas razões Mg/Si.
- Descobrir sobre as condições dinâmicas de formação e deposição dos silicatos magnesianos que constituíram o background da sedimentação do sistema lacustre alcalino da Formação Barra Velha, e as alterações eodiagenéticas, mesodiagenéticas e hidrotermais as quais foram submetidos tem uma grande importância no entendimento da deposição, evolução e qualidade dos gigantes reservatórios do Pré-sal da Bacia de Santos, assim como dos depósitos equivalentes das outras bacias do Atlântico Sul.

## 8. Referências Bibliográficas

- Alves, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS. Boletim de Geociências da PETROBRAS, 1(2):157-175.
- ANP, 2022. Boletim da produção de petróleo e gás natural. Novembro de 2022. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2022/boletim-novembro.pdf> (acessado em 06 de fevereiro de 2023).
- Azerêdo, A. C., L. V. Duarte, and A. P. Silva, 2021, The challenging carbonates from the Pre-Salt reservoirs offshore Brazil: facies, palaeoenvironment and diagenesis: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 108, no. December 2020, doi:10.1016/j.jsames.2021.103202.
- Barnett, A. J., M. Obermaier, J. Amthor, M. Sharafodin, M. Bolton, D. Clarke, and R. Camara, 2021, Origin and Significance of Thick Carbonate Grainstone Packages in Nonmarine Successions : A Case Study from the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazil. in Marcio R. Mello, Pinar O. Yilmaz, and Barry J. Katz, eds., *The supergiant Lower Cretaceous pre-salt petroleum systems of the Santos Basin, Brazil: AAPG Memoir 124*, p. 155–174.
- Bertani, R.T., and Carozzi, A.V., 1984, Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous), Campos Basin, offshore Brazil: rift valley stage lacustrine carbonate reservoirs: *Journal of Petroleum Geology*, v. 8, p. 37–58.
- Bohacs, K.M., Carroll, A.R., Neal, J.E., and Mankiewicz, P.J., 2000, Lake basin type, source potential, and hydrocarbon character: An integrated sequence-stratigraphic geochemical framework, in Gierlowski-Kordesch, E.H., and Kelts, K.R., eds., *Lake Basins Through Space and Time: American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology Volume 46*, p. 3–34.
- Bristow, T. F., M. J. Kennedy, K. D. Morrison, and D. D. Mrofka, 2012, The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 90, p. 64–82, doi:10.1016/j.gca.2012.05.006.



- Brown, G. & Brindley, G.W. 1980. X-Ray diffraction procedure for clay mineral identifications. In: G.W. BRINDLEY & G. BROWN (Eds.) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society of London, p. 305-359.
- Bruker AXS GMBH. DIFFRAC.EVA, versão 4.2.0.2. Karlsruhe: Bruker AXS, 2011. CD-ROM. BRUKER AXS GMBH. DIFFRAC.TOPAS, versão 4.2.0.2. Karlsruhe: Bruker AXS, 2011. CD-ROM
- Buchheim, H.P., and Awramik, S.M., 2014, Stevensite, oolite, and microbialites in the Eocene Green River Formation, Sanpete Valley, Uinta Basin, Utah: American Association of Petroleum Geologists, Annual Convention and Exhibition, Pittsburgh, Search and Discovery Article #50917.
- Buckley, J. P., D. Bosence, and C. Elders, 2015, Tectonic setting and stratigraphic architecture of an Early Cretaceous lacustrine carbonate platform, Sugar Loaf High, Santos Basin, Brazil: Geological Society Special Publication, v. 418, no. 1, p. 175–191, doi:10.1144/SP418.13.
- Calvo, J. P., Blanc-Valleron, M. M., Rodriguez Arandia, J. P., Rouchy, J. M. & Sanz, M. E. 1999. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. *In*: Thiry, M. & Simon-Coignon, R. (eds) Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits. International Association of Sedimentologists, Special Publications, 27, 129–151.
- Carlotto, M.A., Da Silva, R.C.B., Yamato, A.A., Trindade, W.L., Moreira, J.L.P., Fernandes, R.A.R., Ribeiro, O.J.S., Gouveia, W.P., Carminati, J.P., Qicai, D., Junfeng, Z., and Da Silva-Telles, A.C., 2017, Libra: a newborn giant in the Brazilian Presalt province, in Merrill, R.K., and Sternbach, C.A., eds., Giant Fields of the Decade 2000– 2010: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 113, p. 165–176.
- Carminati, M., J. Dias, and B. Wolff, 2009, From Turbidites to Carbonates: Breaking Paradigms in Deep Waters: no. May, p. 4–7, doi:10.4043/otc-20124-ms.
- Carramal, N. G., D. M. Oliveira, A. S. M. Cacula, M. A. A. Cuglieri, N. P. Rocha, S. M. Viana, S. L. V. Toledo, S. Pedrinha, and L. F. De Ros, 2022, Paleoenvironmental

- Insights From the Deposition and Diagenesis of Aptian Pre-Salt Magnesium Silicates From the Lula Field, Santos Basin, Brazil: *Journal of Sedimentary Research*, v. 92, no. 1, p. 12–31, doi:10.2110/jsr.2020.139.
- Carvalho, M.D., Fernandes, F.L., 2021. Pre-salt depositional system: sedimentology, diagenesis, and reservoir quality of the Barra Velha Formation, as a result of the Santos Basin tectono-stratigraphic development. In: Mello, Marcio R., Yilmaz, Pinar O., Katz, Barry J. (Eds.), *The Supergiant Lower Cretaceous Pre-salt Petroleum Systems of the Santos Basin, Brazil: AAPG Memoir 124*, pp. 121–154.
- Carvalho, A. M., Y. Hamon, O. Gomes De Souza, N. Goulart Carramal, and N. Collard, 2022, Facies and diagenesis distribution in an Aptian pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach: *Marine and Petroleum Geology*, v. 141, no. April, p. 105708, doi:10.1016/j.marpetgeo.2022.105708.
- Chaboureau, A.C., Guillocheau, F., Robin, C., Rohais, S., Moulin, M., and Aslanian, D., 2013, Paleogeographic evolution of the central segment of the South Atlantic during Early Cretaceous times: paleotopographic and geodynamic implications: *Tectonophysics*, v. 604, p. 191–223.
- Chang, H. K., M. L. Assine, F. S. Corrêa, J. S. Tinen, A. C. Vidal, and L. Koike, 2008, Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, no. 2, p. 29–46, doi:10.25249/0375-7536.2008382s2946.
- Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 54, 207–250
- Contreras, J. Zühlke, R. Bowman, S. and Bechstädt, T. (2010) Seismic stratigraphy and subsidence analysis of the southern Brazilian margin (Campos, Santos and Pelotas basins). *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, p. 1952-1980. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.06.007>
- Cuevas, J., R. V. de la Villa, S. Ramirez, S. Petit, A. Meunier, and S. Leguey, 2003, Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicalvaro sepiolite

- deposit, Madrid neogene basin (Spain): *Clays and Clay Minerals*, v. 51, no. 4, p. 457–472, doi:10.1346/CCMN.2003.0510413.
- Davison, I., 2007, Geology and tectonics of the South Atlantic Brazilian salt basins, in Ries, A.C., Butler, R.W.H., and Graham, R.H., eds., *Deformation of the Continental Crust: The Legacy of Mike Coward*: Geological Society of London, Special Publication 272, p. 345–359.
- De Ros, L.F., Goldberg, K., Abel, M., Victorinetti, F., Mastella, L. & Castro, E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the PETROLEDGE® System. In: *AAPG ANNUAL CONFERENCE AND EXHIBITION*, 6, 2007, Long Beach, Califórnia. Extended Abstracts, Long Beach, Califórnia.
- Delaloye, M.F., and Odin, G.S., 1988, Chamosite, the green marine clay from Chamoson: a study of Swiss oolitic ironstone, in Odin, G.S., ed., *Green Marine Clays*: Amsterdam, Elsevier, *Developments in Sedimentology*, v. 45, p. 7–28.
- Deocampo, D.M., and Jones, B.F., 2014, Geochemistry of saline lakes, in Drever, J.I., ed., *Surface and Groundwater, Weathering and Soils: Treatise on Geochemistry Volume 7 (second edition)*: Amsterdam, Elsevier, p. 437–469, doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00515-5.
- Deocampo, D. M., 2015, Authigenic clay minerals in lacustrine mudstones: Special Paper of the Geological Society of America, v. 515, no. 03, p. 49–64, doi:10.1130/2015.2515(03).
- Dickson, J.A.D., 1965, A modified staining technique for carbonates in thin section: *Nature*, v. 205, p. 587.
- Dudley, W.W. e Larson, J. D. 1976. Effects of irrigation pumping on desert pupfish habitats in Ash Meadows, Nye County, Nevada: U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 927, 52pp.
- Eberl, D. D., B. F. Jones, and H. N. Khoury, 1982, Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa Desert, Nevada.: *Clays & Clay Minerals*, v. 30, no. 5, p. 321–326, doi:10.1346/CCMN.1982.0300501.

- Farias, F., P. Szatmari, A. Bahniuk, and A. B. França, 2019, Evaporitic carbonates in the pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications: *Marine and Petroleum Geology*, v. 105, no. November 2018, p. 251–272, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020.
- Freitas, V. A., Travassos, R.M., and Cardoso, M.B., 2019, Bacia de Santos: Sumário Geológico e setores em oferta. Contratos De Concessão Da 16a Rodada De Concessões de petróleo e gás da Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis: *Direito E-nergia*, v. 2, p. 1–21.
- Furquim, S. A. C., R. C. Graham, L. Barbiero, J. P. de Queiroz Neto, and V. Vallès, 2008, Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil: *Clays and Clay Minerals*, v. 56, no. 5, p. 579–595, doi:10.1346/CCMN.2008.0560511.
- Goldberg, K., Kuchle, J., Scherer, C., Alvarenga, R., Ene, P.L., Armelenti, G., and De Ros, L.F., 2017, Re-sedimented deposits in the rift section of the Campos Basin: *Marine and Petroleum Geology*, v. 80, p. 412–431.
- Gomes, P. A., Hilsdonk, B., Minken, J., Grow, T. & Barragan, R., 2009, The Outer High of the Santos Basin, Southern São Paulo Plateau, Brazil: Pre-Salt Exploration Outbreak, Paleogeographic Setting, and Evolution of the Syn-Rift Structures. Oral presentation at AAPG International Conference and Exhibition, Cape Town, South Africa, 2008.
- Gomes, J. P., R. B. Bunevich, L. R. Tedeschi, M. E. Tucker, and F. F. Whitaker, 2020, Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt: *Marine and Petroleum Geology*, v. 113, no. December 2019, p. 104176, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.104176.
- Hay, R.L., Pexton, R.E., Teague, T.T., Kyser, T., 1986. Spring-related carbonates rocks, Mg clays and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geol. Soc. Am. Bull.* 97, 1488–1503.
- Hay, R.L., Hughes, R.E., Kyser, T.K., Glass, H.D. and Liu, J., 1995, Magnesium-rich clays of the meerschaum mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clays and Clay Minerals*, v. 43; n. 4, p. 455-466.

- Hay, R.L., and Kyser, T.K., 2001, Chemical sedimentology and paleoenvironmental history of Lake Olduvai, a Pliocene lake in northern Tanzania: *Geological Society of America Bulletin*, v. 113, p. 1505–1521, doi:10.1130/0016-7606(2001)113<1505:CSAPHO>2.0.CO;2.
- Herlinger, R., E. E. Zambonato, and L. F. De Ros, 2017, Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil: *Journal of Sedimentary Research*, v. 87, no. 12, p. 1285–1313, doi:10.2110/jsr.2017.70.
- Hoefs, J. *Stable Isotope Geochemistry*. 6th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 285 p.
- Hover, V. C., and G. M. Ashley, 2003, Geochemical signatures of paleodepositional and diagenetic environments: A STEM/AEM study of authigenic clay minerals from an arid rift basin, Olduvai Gorge, Tanzania: *Clays and Clay Minerals*, v. 51, no. 3, p. 231–251, doi:10.1346/CCMN.2003.0510301.
- Khoury, H. N., and U. S. G. Survey, 1982, Origin of magnesium clays from the Amargosa desert, Nevada: v. 30, no. 5, p. 327–336.
- Kukla, P. A., F. Strozyk, and W. U. Mohriak, 2018, South Atlantic salt basins – Witnesses of complex passive margin evolution: *Gondwana Research*, v. 53, p. 41–57, doi:10.1016/j.gr.2017.03.012.
- Larsen, D., 2008, Revisiting silicate authigenesis in the Pliocene-Pleistocene Lake Tecopa beds, southeastern California: Depositional and hydrological controls: *Geosphere*, v. 4, no. 3, p. 612–639, doi:10.1130/GES00152.1.
- Leite, C.O.N., Silva, C.M.A., and De Ros, L.F., 2020, Depositional and diagenetic processes in the pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil: *Journal of Sedimentary Research*, v. 90, p. 584–608
- Lentini, M.R., Fraser, S.I., Sumner, H.S. and Davies, R.J. (2010) Geodynamics of the central South Atlantic conjugate margins: implications for hydrocarbon potential. *Petrol. Geosci.*, 16, 217–229.
- Lima, B. E. M., and L. F. De Ros, 2019, Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-Salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern

- Campos Basin, offshore Brazil: *Sedimentary Geology*, v. 383, p. 55–81, doi:10.1016/j.sedgeo.2019.01.006.
- Mohriak, W. U., B. R. Rosendahl, J. P. Turner, and S. C. Valente, 2002, Crustal architecture of South Atlantic volcanic margins: Special Paper of the Geological Society of America, v. 362, p. 159–202, doi:10.1130/0-8137-2362-0.159.
- Moreira, J., C. Valdetaro, J. Gil, and M. Machado, 2007, Bacia de Santos 2007: *Boletim de Geociências da Petrobras*, p. 531–549.
- Netto, P. R.A., M. Pozo, M. D. da Silva, A. S. Mexias, M. E. B. Gomes, L. Borghi, and A. M. Rios-Netto, 2022, Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of syngenetic and diagenetic process: *Applied Clay Science*, v. 216, no. November 2021, p. 106339, doi:10.1016/j.clay.2021.106339.
- Petrobras, 2020. 9 amazing things you need to know about the most productive pre-salt field: <https://petrobras.com.br/en/news/9-amazing-things-you-need-to-know-about-the-most-productive-pre-salt-field.htm> (Acessado em 11 de novembro de 2022).
- Pietzsch, R., L. R. Tedeschi, D. M. Oliveira, C. W. D. dos Anjos, J. C. Vazquez, and M. F. Figueiredo, 2020, Environmental conditions of deposition of the Lower Cretaceous lacustrine carbonates of the Barra Velha Formation, Santos Basin (Brazil), based on stable carbon and oxygen isotopes: A continental record of pCO<sub>2</sub> during the onset of the Oceanic Anoxic Event: *Chemical Geology*, v. 535, no. September 2019, p. 119457, doi:10.1016/j.chemgeo.2019.119457.
- Pozo, M., and J. Casas, 1999, Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain): *Clay Minerals*, v. 34, no. 3, p. 395–418, doi:10.1180/000985599546316.
- Pozo, M., and J. P. Calvo, 2018, An overview of authigenic magnesian clays: *Minerals*, v. 8, no. 11, p. 1–22, doi:10.3390/min8110520.
- Quirk, D.G. Hertle, M. Jeppesen, J.W. Raven, M. Mohriak, W.U. Kann, D.J. Nørgaard, M. Howe, M.J. Hsu, D. Coffey B. & Mendes, M.P., 2013. Rifting, subsidence and continental break-up above a mantle plume in the central South Atlantic. In:

- Mohriak, W.U., Danforth, A., Post, P.J., Brown, D.E., Tari, G.C., Nemčok, M. & Sinha, S.T. (eds). *Conjugate Divergent Margins*. Geological Society, London, Special Publication 369, p. 185–214.
- Rehim, H., Mizusaki, M.P., Carvalho, M.D., and Monteiro, M., 1986, Talco e estevensita na Formação Lagoa Feia da Bacia de Campos: possíveis implicações no ambiente deposicional: Congresso Brasileiro de Geologia, v. 34, p. 416–423.
- Renaut, R. W., and J. J. Tiercelin, 1994, Lake Bogoria, Kenya Rift Valley - A sedimentological overview: *Sedimentology and geochemistry of modern and ancient saline lakes*, v. 1981, p. 101–123, doi:10.2110/pec.94.50.0101.
- Renaut, R.W. & Gierlowisk-Kordesch, E., 2010. Lakes. In: James N.P., Dalrymple R.W. (eds.) *Facies models 4*. Geological Association of Canada, p. 541-577.
- Rodriguez-Carvajal, J. & Roisnel, T. 1998. New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission for Power Diffraction, International Union for Crystallography
- Sabato Ceraldi, T., and D. Green, 2017, Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology: *Geological Society Special Publication*, v. 438, no. 1, p. 77–98, doi:10.1144/SP438.10.
- Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., Mcneil, R. and Dickson, J.A.D., 2016. Pre-Salt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. *AAPG Bulletin*, v. 100, p. 1135-1164.
- Santos, J. F.; Paz, A.C.; Silva, C.F.; Mello, M.C.S.; Vortisch, W. & Perez, C. A. C. 2009. Otimização da quantificação da mineralogia total utilizando software específico para difração de raios-X: relatório final PD02068. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, PDEXP, GSEP, RT GSEP 011/09 - MCT 650-38511, 64p.
- Surdam, R. C. e Parker, R.D. 1972. Authigenic aluminosilicate minerals in the tuffaceous rocks of the Green River Formation, Wyoming. *Geol. Soc. Am Bull*, 689-700.

- Sharp, Z. 2007. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, New Jersey, 344 p.
- Silva, M.D.; Gomes, M.E.B.; Mexias, A.S.; Pozo, M.; Drago, S.M.; Célia, R.S.; Silva, L.A.C.; Netto, P.; Gomes, L.B.; Porcher, C.C.; *et al.* 2021. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-Salt Brazil. *Minerals* 2021, 11, 970. <https://doi.org/10.3390/min11090970>.
- Smith, G.I. 1976. Origin of lithium and other components in the Serales Lake evaporites, California: in *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, J. D. Vine, ed., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1005, 92-103.
- Szatmari, P., Milani, E. J. 2016. Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift. *Marine and Petroleum Geology*, 77, 567-596. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.06.004>
- Szatmari, P., Lima, C. M., Fontaneta, G., Lima, N.M., Zambonato, E.E., Menezes, M.R., Bahniuk, J., Coelho, S. L., Figueiredo, M., Florencio, C.P., and Gontijo, R. 2021, Petrography, geochemistry and origin of South Atlantic evaporites: The Brazilian side: *Marine and Petroleum Geology*, v. 127, 104805.
- Talbot, M. R. 1990. A Review of the paleohydrological interpretations of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chem. Geol. Isot. Geosci.* 80 (4), 261-279 (Amsterdam).
- Tanaka, A. P., Faria, D.L.P., Gomes, J.PB., Souza Jr., O.G., 2018, Geological characterization and modeling of an Aptian carbonate reservoir in the Santos Basin, Brazil. In: AAPG 2018 AAPG Annual Convention and Exhibition. Salt Lake City, Utah, May 20-23.
- Terra, J. G. S. *et al.*, 2010, Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas: B. *Geoci. Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 18, no. 1, p. 9–29.
- Terry, R.D., and Chilingar, G.V., 1955, Summary of “concerning some additional aids in studying sedimentary formations” by M.S. Shvetsov: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 25, p. 229–234.









- Tosca, N. J., and A. L. Masterson, 2014, Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis: *Clay Minerals*, v. 49, no. 2, p. 165–194, doi:10.1180/claymin.2014.049.2.03.
- Tosca, N.J., and Wright, V.P., 2015, Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil, in Armitage, P.J., Butcher, A.R., Churchill, J.M., Csoma, A.E., Hollis, C., Lander, R.H., Omma, J.E., and Worden, R.H., eds, *Reservoir Quality of Clastic and Carbonate Rocks: Analysis, Modelling and Prediction: Geological Society of London, Special Publication 435*, p. 33–46.
- Wen, Z., S. Jiang, C. Song, Z. Wang, and Z. He, 2019, Basin evolution, configuration styles, and hydrocarbon accumulation of the South Atlantic conjugate margins: *Energy Exploration and Exploitation*, v. 37, no. 3, p. 992–1008, doi:10.1177/0144598719840751.
- Wright, V. P., and A. J. Barnett, 2015, An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates: *Geological Society Special Publication*, v. 418, no. 1, p. 209–219, doi:10.1144/SP418.3.
- Wright, V.P., and Barnett, A.J., 2020, The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil: *Facies*, v. 66, 18 p.
- Wright, V. P., 2022, The mantle, CO<sub>2</sub> and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born: *Sedimentology*, v. 69, no. 1, p. 47–73, doi:10.1111/sed.12835.
- Young, R.A. 1995. "The Rietveld Method" Oxford University Press, Oxford
- Yuretich, R.F., and Cerling, T.E., 1983, Hydrogeochemistry of Lake Turkana, Kenya: Mass balance and mineral equilibria in an alkaline lake: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p. 1099–1109.
- Yuretich, R. F., 1986, Controls on the composition of modern sediments, Lake Turkana, Kenya: *Geological Society Special Publication*, v. 25, no. 25, p. 141–152, doi:10.1144/GSL.SP.1986.025.01.12.


Yuretich, R. F., and C. R. Ervin, 2002, Clay Minerals as Paleoenvironmental Indicators in Two Large Lakes of the African Rift Valleys: Lake Malawi and Lake Turkana: Sedimentation in Continental Rifts, no. 73, p. 221–232, doi:10.2110/pec.02.73.0221.

## 9. CÓPIA DA MENSAGEM DE RECEPÇÃO PELA REVISTA

Acknowledgement of receipt of your submitted article - SEDGEO9286

 em.sedgeo.0.819a3.09232d46@editorialmanager.com em nome de Sedimentary Geology <em@editorialmanager.com>  
Para:  Natasha Pereira Rocha      
Seu: 24/02/2023 21:41

Você não costuma receber emails de em@editorialmanager.com. [Salve esta cópia, pois é importante.](#)



Dear Miss Rocha,

Your submission entitled 'Origin and diagenetic evolution of magnesian clays and associated phases in the Pre-salt deposits of the Tupi Field, Santos Basin, Brazil' has been received by Sedimentary Geology.

Your paper will be considered as belonging to the category Review Article. Please contact us if this is not correct.

The submission has been assigned the following manuscript number: SEDGEO9286.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <https://www.editorialmanager.com/sedgeo/> as Author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,  
Editorial Manager  
Sedimentary Geology

This journal uses the Elsevier Article Transfer Service. This means that if an editor feels your manuscript is more suitable for an alternative journal, then you might be asked to consider transferring the manuscript to such a journal. The recommendation might be provided by a Journal Editor, a dedicated Scientific Managing Editor, a tool assisted recommendation, or a combination. For more details see the journal guide for authors.

#AU\_SEDGEO#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

## 10. ARTIGO SUBMETIDO

### **Origin and diagenetic evolution of magnesian clays and associated phases in the Pre-salt deposits of the Tupi Field, Santos Basin, Brazil**

Natasha P. Rocha<sup>a</sup>, Carlos M. A. Silva<sup>a</sup>, Luiz F. De Ros<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Petrobras Research Center, CENPES, Avenida Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup> Geosciences Institute, Rio Grande do Sul Federal University, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS 91509-900, Brazil

#### **ABSTRACT**

The Pre-salt reservoirs of Santos Basin, offshore eastern Brazil, contain giant petroleum accumulations. The Barra Velha deposits are essentially composed by carbonates and Mg-silicates, accumulated in an alkaline-saline lacustrine setting during the Aptian. A study of 4 wells Tupi Field was performed to determine the formation, distribution and preservation of Mg-silicates and associated phases, in order to subsidize the reservoir characterization and modeling. The selection of wells L1 and L2, situated at depositional lows and wells H1 and H2, located at depositional highs, aimed to discuss the occurrence of Mg-silicates at the main

depositional settings. Spherulstones with laminated Mg-silicate matrix, diagenetic shrubstones, and carbonate/Mg-silicate and carbonate/terrigenous hybrid arenites predominate at the depositional lows, while at the depositional highs the main deposits are dolomitized spherulstones and diagenetic shrubstones, and Mg-silicate ooidal arenites. The deposits were strongly affected by eodiagenesis, presenting various degrees of replacement of the original Mg-silicate matrix, mainly by calcite spherulites and shrubs, but also by dolomite and silica. Lithotypes of the depositional lows with preserved matrix, or strongly dolomitized or silicified, generally have low reservoir quality. Lithotypes of the depositional highs with strong dissolution of the Mg-silicates and mild to moderate dolomitization/silicification show good reservoir quality. Mesodiagenetic and/or hydrothermal processes are subordinate, recorded by the occurrence of saddle dolomite, macrocrystalline quartz, calcite, barite and bitumen. At the depositional lows, Mg-silicates usually correspond to stevensite, kerolite-stevensite mixed-layer and kerolite, and subordinate saponite and sepiolite. At the depositional highs, the congruent dissolution of Mg-silicates left a clay fraction constituted mainly by micas, locally with some illite-smectite mixed-layer and kaolinite. The predominance of stevensite and the isotopic analyses of associated calcite at the Basal Interval of well L1 indicate conditions of higher salinity, probably at the bottom of a stratified lake, what may have

been related to coeval volcanism and associated hydrothermal activity. Kerolite-stevensite mixed-layer and the larger amounts of siliciclastic silt in the Middle Interval at the depositional lows may be related to less saline conditions and to the inflow of dilute hypopycnal plumes. The predominance of kerolite in the Upper Interval of wells L1 and L2 may reflect less saline conditions and/or other changes in the lake stratification, pH or Mg/Si ratios.

**Keywords:** Mg-silicates; Pre-salt; diagenesis; Santos Basin.

## 1. INTRODUCTION

The Pre-salt deposits of Santos, Campos and Espírito Santo basins accumulated during the Aptian and constitute the most prolific hydrocarbon province of South Atlantic. The Tupi Field is the most productive accumulation, accounting for 45% of the volume produced in the Pre-salt, corresponding to 2.2 million bpd and to 2 billion boe in 11 years of total production since 2009 (Petrobras, 2020).

The main Pre-salt reservoirs correspond to the Barra Velha Formation, which deposits are essentially composed by carbonates and Mg-silicates, accumulated in an alkaline-saline lacustrine setting (Wright e Barnett, 2015). Understanding of the formation, distribution and preservation of Mg-silicates is of key importance to characterize and model the quality and heterogeneities of Pre-

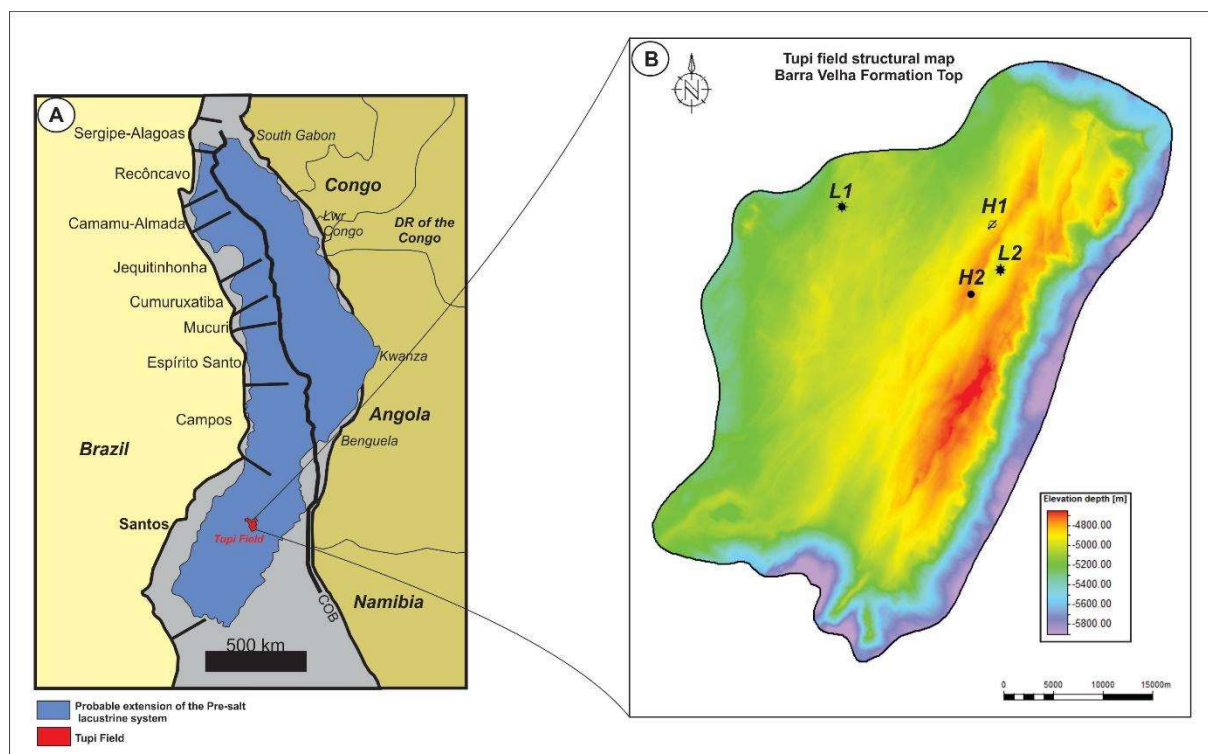
salt reservoirs, as they play an essential role on porosity and permeability distribution.

Although the magnesium silicates are currently preserved mostly at the depositional lows, it is important to investigate if they were only formed in this setting, or if their preservation was favored in this context. A study was performed in four wells with distinct depositional settings of the Tupi Field, to investigate the occurrence and composition of Mg-silicates and their alterations, and how these may reflect chemical modifications in the lake water during deposition and/or later diagenetic modifications.

## **2. GEOLOGICAL SETTING**

This study deals with the Aptian deposits of the Barra Velha Formation in the Tupi Field, Pre-salt section of Santos Basin (Fig. 1). This basin covers an area of approximately 350 000 km<sup>2</sup> and it is separated from the Campos Basin to the north by the Cabo Frio High, and from the Pelotas Basin to the south by the Florianopolis High. Santos Basin is limited to the west by the Serra do Mar and extends eastward to the outer limits of the São Paulo Plateau (Contreras *et al.*, 2010; Buckley *et al.*, 2015; Kukla *et al.*, (2018).

The genesis of the Santos, Campos and Espírito Santo basins, and their African counterparts is linked to the breakup of the Gondwana Continent and to the opening of South Atlantic Ocean, between South America and Africa, during late Jurassic and early Cretaceous.



**Figure 1:** A) Schematic representation of the Aptian South Atlantic sag, with the basins of the Brazilian continental margin and their West African counterparts, showing the probable extension of the Pre-salt lacustrine system (modified from Lentini *et al.*, 2010). The Tupi Field is highlighted (with red color) in Santos Basin. B) Structural map of the Tupi Field, corresponding to the top of Barra Velha Formation, with position of the 4 studied wells.

The Santos Basin is configured by the Santos External High, situated in the central portion of the São Paulo Plateau, a continental crust area limited by NE-SW trending faults, that remained relatively high, in contrast to the thinned and



subsided adjacent areas (Carminatti *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2009). The Pre-salt reservoirs were deposited on this high and, associated with other essential petroleum system elements, as source rocks, structural traps, heat and effective seal, created a prolific petroleum province. The Tupi Field was discovered in 2006, under a concession regime in partnership with Petrogal and Shell. It accounts for 45% of the produced volume in the Pre-salt, which corresponds to 2.2 million bpd and to an accumulation of 2 billion boe in 11 years of the field production, since 2009 (Petrobras, 2020). In November of 2022, Tupi field had the higher petroleum and gas production at Santos Basin, recording respectively an average of 812,49 thousand bbl of petroleum and 38,38 millions of m<sup>3</sup> of gas per day (ANP, 2022).

Moreira *et al.*, (2007) subdivides the chronolithostratigraphic framework from the Santos Basin (Fig. 2) into the crystalline basement, the Rift, Post-Rift and Drift Supersequences. The crystalline basement of the Santos Basin is composed by Precambrian granites and gneisses from the Coastal Complex (Complexo Costeiro) and meta-sediments from the Ribeira Belt (Faixa Ribeira – Moreira *et al.*, 2007).

The Rift stage is related to a period of volcanic activity (Camboriú Formation), normal faulting and sedimentary infilling of deep grabens. Synthetic and

antithetic faulting allowed the accumulation of sedimentary packages with variable thickness along the Santos External High during this stage (Buckley *et al.*, 2015). The Rift Supersequence from Moreira *et al.*, (2007) comprises the deposits from the Camboriú, Piçarras and Itapema Formations.

The Piçarras Formation was accumulated during the Barremian, and is composed by alluvial polymictic conglomerates and arenites with basaltic and plutonic clasts, quartz and feldspar grains in proximal settings, and by arenites with stevensite ooids and peloids bivalve and ostracod bioclasts, siliciclastic and volcanoclastic grains, siltites and shales in lacustrine settings (Moreira *et al.*, 2007; Leite *et al.*, 2020).

The Itapema Formation was deposited from the Neobarremian to the Eoaptian, and is characterized by lacustrine facies, as bivalve bioclastic rudstones (Moreira *et al.*, 2007) that correspond to important reservoirs in some locations (Carlotto *et al.*, 2017), and by organic rich dark shales, which constitute the main source rocks of the section (Chang *et al.*, 2008).

My	Period	Age	Local Stage	Group	Formation	Unconformities	Tectonic setting
110	CRETACEOUS	Albian		Camburi	Guarujá		DRIFT
					Ariri	Salt base	POST RIFT (SAG)
120		Aptian	Alagoas	Guaratiba	Barra Velha	Intra-Alagoas	
			Jiquiá		Itapema	Pre-Alagoas	
130		Barre mian	Buracica		Piçarras		
		Haute rivian	Aratu		Camboriú	Top Basalt	RIFT
140		Valan ginian	Rio da Serra				
		Berria sian					
150		JURA SSIC	Titho nian	Dom João			
542							
		Precambrian			Crystalline basement		

**Figure 2:** Simplified stratigraphic chart of Santos Basin, showing the studied Barra Velha Formation (adapted from Moreira *et al.*, 2007).

The Post-Rift Supersequence comprises the Barra Velha and Ariri formations (Moreira *et al.*, 2007). The Barra Velha and Ariri formations were accumulated during a thermal subsidence sag stage, which was less affected by tectonism, after rifting and before the drift stage (Mohriak *et al.*, 2002; Carminatti *et al.*, 2009; Buckley *et al.*, 2015; Wen *et al.*, 2019). The limit between the Itapema and the Barra Velha formations corresponds to the Pre-Alagoas Unconformity, a regional angular unconformity. Below that unconformity, the rift deposits are

tilted and truncated, cut by multiple low-angle and high angle normal faults, while above that surface, the sag deposits are parallel-layered, passively infilling and draping the irregular topography left by the post-rift erosion (Quirk *et al.*, 2013). In part of the basin, the Barra Velha Formation can be subdivided into two main intervals, limited by a 117 My unconformity, synchronous to basaltic lava flows. The Barra Velha deposits are eroded at the top and overlain by the Ariri Formation evaporites. Moreira *et al.*, (2007) described the Barra Velha Formation deposits as composed by “microbialites, stromatolites and laminites” in proximal settings and shales in distal settings. As later publications have shown, and the present work will discuss, those early terms are not adequate to define the Barra Velha deposits.

Previous works have extensively described and discussed the Barra Velha Formation deposits, including: Terra *et al.* (2010), Wright and Barnett 2015, 2020), Tanaka *et al.* (2018), Farias *et al.* (2019), Gomes *et al.* (2020), Azerêdo *et al.* (2021), Barnett *et al.* (2021), Carvalho and Fernandes (2021), Carramal *et al.*, (2022), Carvalho *et al.*, (2022), and Wright (2022), as well as the equivalent deposits from the Campos and Kwanza Basins studied by Saller *et al.* (2016), Sabato Ceraldi and Green, (2017), Herlinger *et al.*, (2017) and Lima and De Ros, (2019).

The study by Wright and Barnett, 2015 of the Barra Velha deposits concluded that the involvement of microbes in producing the carbonates was insignificant, and therefore that their classification as microbialites is not appropriate. They characterize Barra Velha deposits as composed by abiotic non-marine carbonates, with a very limited range of facies types and textures. Besides that, the uncommon nature of the deposits and the association with phases as magnesium silicates, suggests highly restricted conditions, with deposition in hyperalkaline, extensive and shallow evaporitic lakes. (Wright, 2022) characterizes these *in situ* deposits as chemogenic in origin, consisting of crystal shubs and spherulites common occurrence, which were reworked into a range of detrital facies. The Barra Velha and Ariri Formation deposits were accumulated during a transitional stage (thermal subsidence), Sag stage, which was less affected by tectonism, after rifting and before the drift stage (Mohriak *et al.*, 2002; Carminatti *et al.*, 2009; Buckley *et al.*, 2015; Wen *et al.*, 2019). The Ariri Formation evaporites deposition is related to the periodic invasion and evaporation of sea water filling the barred and often desiccating South Atlantic basin with salt, reaching thicknesses of more than 2 km and width of about 700 km in the Santos Basin, and probably covering more than 1,000,000 km<sup>2</sup> along the large sag depression between Africa and South America (Chaboureau *et al.*

2013; Davison 2007; Szatmari *et al.* 2021), corresponding to one of the largest salt bodies worldwide (Szatmari & Milani, 2016).

The rocks from the Barra Velha and Itapema formations are the main reservoirs of the Pre-salt succession, with giant accumulations in the Barra Velha Formation, as in the Tupi, Sapinhoá, and Búzios fields, and the effective seal constituted by the extensive salt deposits of the Ariri Formation (Freitas *et al.*, 2019).

The Drift Supersequence (Moreira *et al.*, 2007) is composed by the Camburi, Frade and Itamambuca Group deposits, accumulated from Eocretaceous to Neogene. The rocks from the Camburi Group are related to a shallow carbonate platform to slope context, and the deposits from the Frade and Itamambuca Group were accumulated in a clastic marine environment and register the establishment of fully marine conditions in the upper section of the Santos Basin.

### **3. DATA AND METHODS**

This work is based on the study of 4 wells situated in a W-E section of the Tupi Field (Fig. 1B), where L1 and L2 are the wells situated at depositional lows and H1 and H2 are wells located at depositional highs. These different contexts were selected to enable the characterization of the variation of depositional facies and

diagenesis through the Barra Velha Formation and along the field. The study involved the description of cores and thin sections, geochemical and petrologic analyses (Table 1). Almost all analyses were performed at Petrobras Research Center (CENPES) in Rio de Janeiro, with exception of the elemental chemical analyses.

The macroscopic description was performed in 1:20 scale, and comprised the description of facies, sedimentary structures and post-depositional features. The thin sections were prepared from 432 blue epoxy resin-impregnated samples, stained with an alizarin red-S and potassium ferricyanide solution for identification of the carbonate species (Dickson, 1965).

Analysis Wells	Core macroscopic descriptions	Thin section descriptions	X-Ray Diffraction analysis (bulk rock)	X-Ray Diffraction analysis (clay fraction)	Scanning electron microscopy	Automated mineralogical map by SEM	Carbon and Oxygen Isotope	Chemical elements analysis	Total Carbon Organic and Pirolisis analysis
L1	35 m	144	172	116	23	38	235	41	28
H1	-	42	11	11	3	13	-	-	-
H2	45 m	208	111	37	-	61	178	25	12
L2	-	38	30	30	5	-	69	10	-
TOTAL	80 m	432	324	194	31	112	482	76	40

**Table 1:** Analyses performed in the 4 studied Tupi Field wells.

The petrographic descriptions were performed in Zeiss Imager.A1 microscopes, using the *Petroledge* software (De Ros *et al.*, 2007), characterizing the primary and secondary constituents of the rocks, the pore types (according to Choquette and Pray, 1970), and the paragenetic relations among them, with quantification through visual estimation with support of reference diagrams (Terry and Chilingar, 1955). The original amounts of primary constituents were reconstructed based on their replacement phases and dissolution porosity. In this work, the diagenetic stages eodiagenesis, mesodiagenesis and telodiagenesis are used *sensu* Choquette and Pray (1970).

X-Ray Diffraction quantitative analysis of the bulk rock of 324 samples and from the clay minerals and other constituents in the clay fraction ( $< 2 \mu\text{m}$ ) of 194 samples was carried out in RIGAKU D/MAX - 2200/PC and Bruker D8 diffractometers. The qualitative analysis of the bulk rock was obtained by Jade 9 (MDI) software, and from mineral database PDF-2 (ICDD). Quantitative analysis was carried out by Rietveld Method (Young, 1995) through the and TOPAS (BRUKER AXS GMBH) software. For the analysis of the clay fraction, the fraction below  $2 \mu\text{m}$  was separated by centrifugation, and, the prepared oriented sections were solvated with ethylene glycol, and heated at  $490^{\circ}\text{C}$  to identify the clay minerals (Brown e Brindley 1980; Alves, 1987), using JADE 9 (MDI) software.



A total of 31 samples were examined through scanning electron microscopy, including thin sections, examined with backscattered electrons (BSE), and fragments, which were examined with secondary electrons (SEM), with support of energy-dispersive spectrometry (EDS) to identify specific constituents. The analyses were processed with a JEOL JSM 6490-LV electron microscope, operating in high vacuum at 20 kV. The thin sections and rock fragments were coated with a thin carbon layer and an Au-Pd layer, respectively, to make them conductive. EDS compositional maps and microanalyses were obtained by the OXFORD Aztec Large Area Mapping, coupled to the SEM.

A hundred and twelve samples were analyzed by a scanning electron microscope coupled with two EDS detectors (QEMSCAN 650F), that creates an automated mineralogical map of the thin sections.

Carbon and oxygen isotopes analyses of 482 samples, were performed specifically from the calcitic shrubs and spherulites in the shrubstones and spherulstones, and in bulk samples of other lithotypes. The samples of 5 g were pulverized to less than 0.125 mm. The online Gas Bench II method was used for CO<sub>2</sub> extraction, coupled to a Thermo Fisher Scientific mass spectrometer with isotopic ratio Delta V Plus. The samples were reacted with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in an inert atmosphere, at 70°C for one hour. The ratios <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O were measured in

parts per thousand (‰ or permil), relative to VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) standard (Sharp, 2007; Hoefs, 2009).

The chemical analysis of 76 samples were performed at SGS-Geosol Laboratory to characterize the major, minor, rare and trace elements, and the loss on ignition (LOI) after heating to 1000°C. An ICP–OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Perkin Elmer Optima 5300/7300 DV equipment, and an ICP–MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) Perkin Elmer Elan DRC II equipment were used, and the major, minor and trace elements were quantified by IMS95A method, and rare-earth elements by the IMS95R method. The organic geochemistry study of 40 samples comprised the following analyses: Total Carbon Organic (TOC%) and Sulfur (%), analyzed at a SC-144DR LECO equipment, and Insoluble residue (%) Rock-Eval Pyrolysis from Vinci Technology.

## 4. RESULTS

### 4.1. Barra Velha Formation lithotypes

The *in situ* Barra Velha Formation lithotypes (Fig. 3 and Fig. 4) are classified in this work following the system proposed by De Ros and Oliveira (*in press*), which characterize them as originally composed by three *in situ* components: mud (essentially constituted by stevensite and other syngenetic Mg-silicates matrix

and/or by fine-grained components as microcrystalline replacive calcite, dolomite, and/or silica), calcite spherulites and fascicular calcite shrubs.

An initial classification for the Pre-salt rocks, using the terms shrubstone and spherulitestone, was suggested in a consultant report for Petrobras by Astini and Gomez (Internal report, 2017). Afterwards, Gomes *et al.* (2020) proposed a classification similar to the one proposed by De Ros and Oliveira (*in press*) for those deposits. However, Gomes *et al.* (2020) system do not consider that mudstones evolved essentially from the replacement of Mg-clay matrix and not from carbonate mud.

The reworked deposits of fascicular and spherulitic carbonate intraclasts are also classified according to De Ros and Oliveira (*in press*), as calcarenites and calcirudites, names adapted from Grabau (1904) and Bramkamp and Powers (1958). De Ros and Oliveira (*in press*) proposed the use of generic textural names (arenite, rudite, lutite) for rocks made by all types of grain compositions and mixtures, including intrabasinal Mg-clay ooids, peloids and intraclasts, fascicular and spherulitic carbonate intraclasts, and siliciclastic-volcanoclastic grains (volcanic rock fragments, quartz and feldspar grains). For these hybrid deposits, De Ros and Oliveira (*in press*) proposed a compositional classification based on Zuffa (1980).

The main lithotypes recognized in the wells situated at the depositional lows are diagenetic shrubstones (Fig. 3B) and spherulstones (Fig. 3C) with laminated Mg-silicate matrix and carbonate Mg-silicate and carbonate-terrigenous hybrid arenites (Fig. 3E), whereas in the wells located at the depositional highs, the most frequent lithotypes are dolomitized spherulstones and diagenetic shrubstones, and Mg-silicate ooidal arenites.

The most porous rocks that occur at the wells situated in the depositional lows are syngenetic shrubstones, which show important preservation of primary growth framework porosity, together with secondary dissolution porosity. Subordinately, diagenetic shrubstones, spherulstones and other lithotypes with Mg-silicate substrate present very low secondary porosity from the dissolution of the Mg-silicate matrix. The intraclastic petrofacies also present primary interparticle porosity, and very low secondary dissolution intraparticle and moldic porosity.

In the wells at the depositional highs, the most porous deposits are diagenetic shrubstones (Fig. 4B) and spherulstones (Fig. 4C) with secondary porosity essentially from matrix dissolution. Syngenetic shrubstones (Fig. 4A) in this context also show high porosities, represented by primary growth framework porosity, enhanced by secondary dissolution porosity. Reworked deposits of the

depositional high wells present low porosities, usually around or less than 5%, showing generally combined interparticle and intraparticle porosity, with the higher interparticle porosities related to the intraclastic calcarenites and progressively lower porosities in the hybrid and ooidal arenites (Fig. 4F).

The diagenetic evolution of the studied rocks was characterized by three main groups: (1) Rocks with a Mg-silicate precursor substrate; (2) Syngenetic shrubstones; and (3) Clastic rocks. Tables 2 and 3 show the average and maximum values of the main diagenetic processes and products affecting each lithotype, and the types of porosity observed, for the wells in depositional lows (Table 2) and highs (Table 3).

#### **4.1.1. Spherulstones and diagenetic shrubstones**

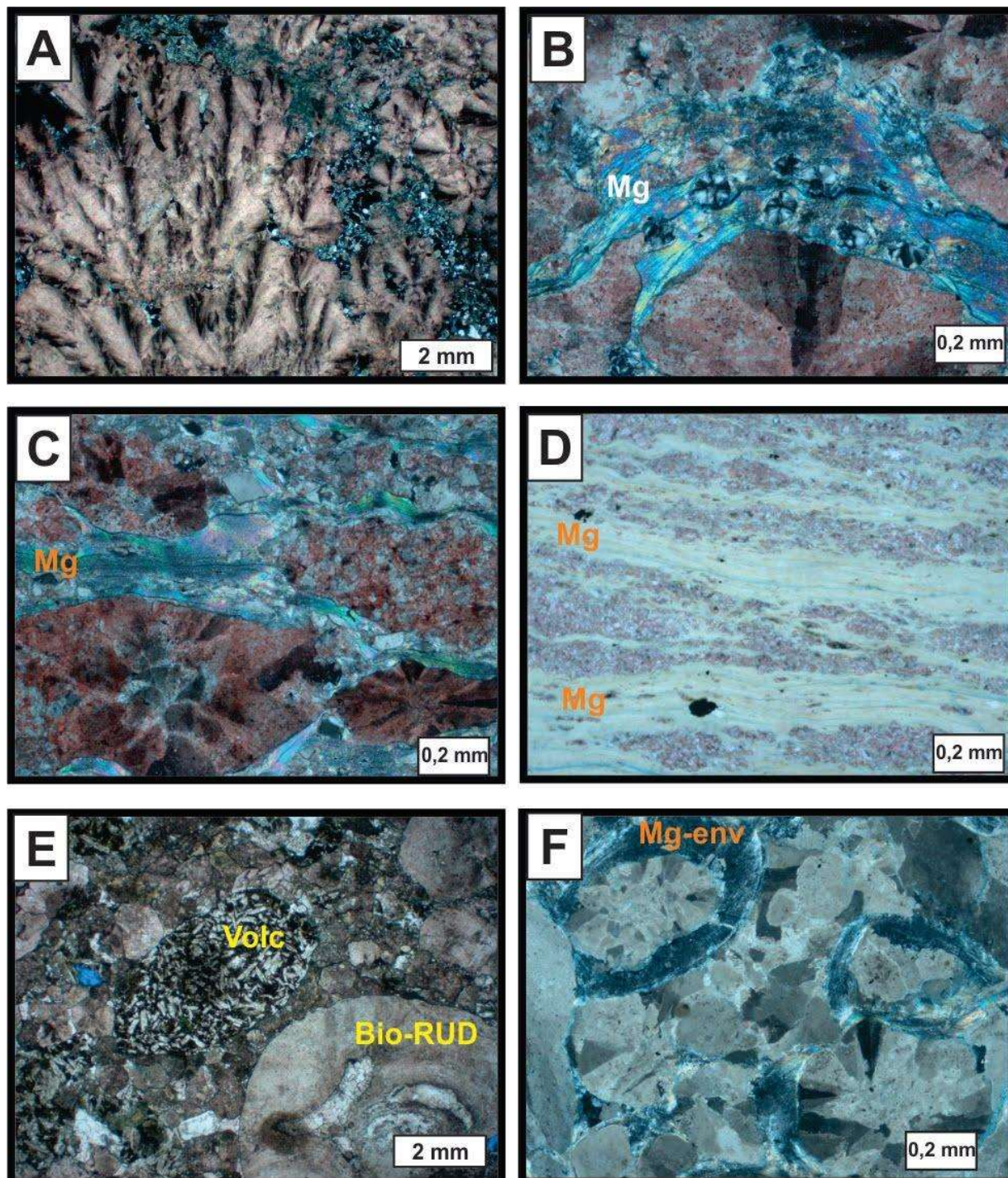
Calcite fascicular aggregates constitute in average 58.3% of the diagenetic shrubstones (Fig. 3B) from depositional lows and 42.3% of the diagenetic shrubstones from the depositional highs, and they present an average height of 2.8 mm (ranging between 0.6 to 4.5 mm). Calcite spherulites constitute in average 58.2% of the spherulstones from depositional lows (Fig. 3C) and 32.4% of the spherulstones from depositional high (Fig. 4C) and show average diameter of 0.6 mm (with diameter ranging between 0.06 to 1.7 mm). Transitions between

shrubstones and spherulstones are common, occurring spherulstones with shrubs and diagenetic shrubstones with spherulites.

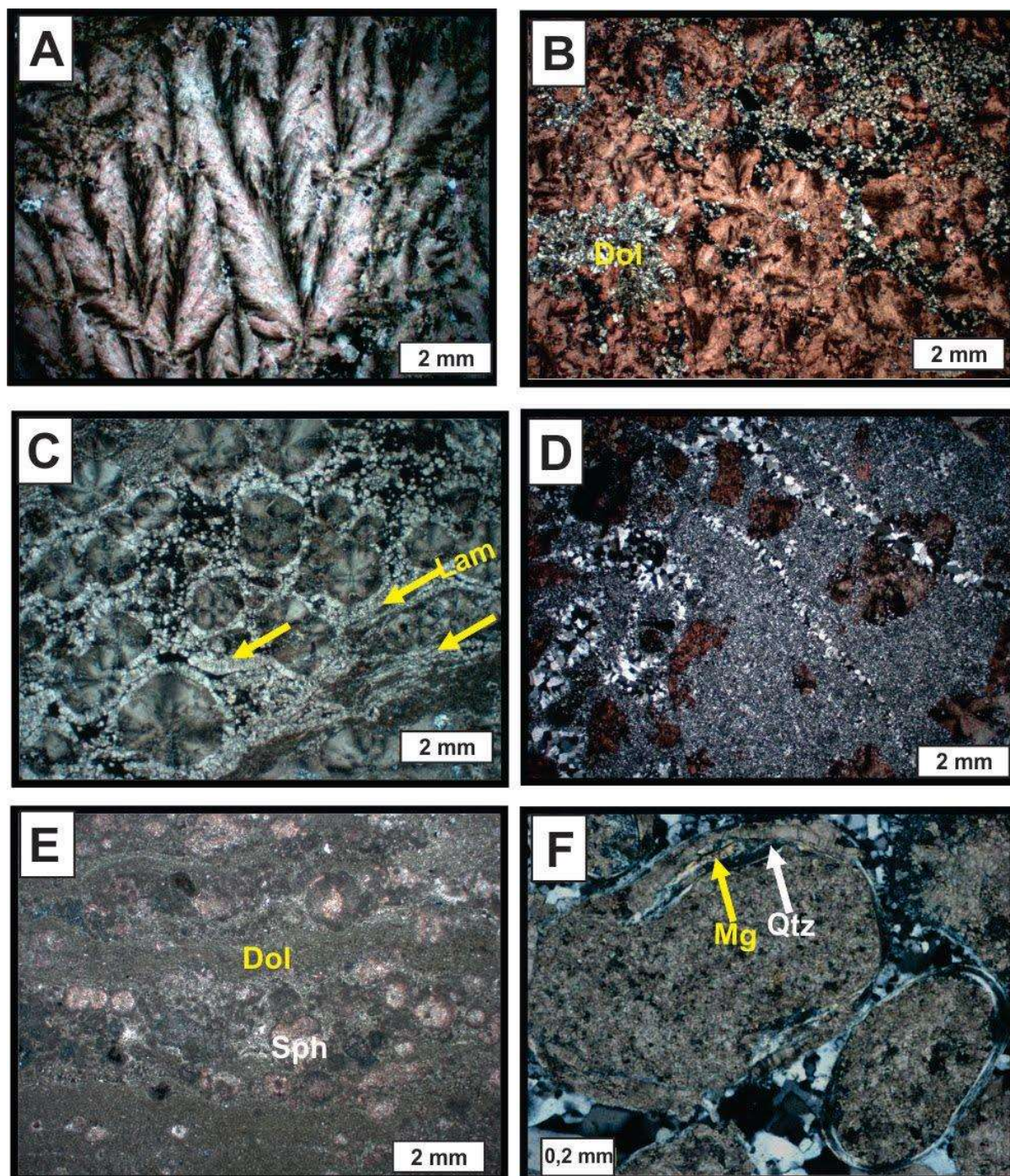
In L1 and L2 wells, calcite spherulites and shrubs commonly occur displacing and replacing the matrix constituted by Mg-silicates or by a mixture of Mg-silicates and siliciclastic mud. The laminated Mg-silicate matrix is best preserved in those wells, ranging from an average of 7.4% (in the diagenetic shrubstones) to 12.3% (in the spherulstones). In well L1, the laminated Mg-silicate matrix is composed by smectite and kerolite-stevensite mixed-layer in both lithotypes. In well L2, the laminated matrix is usually constituted by kerolite or by kerolite-stevensite mixed-layer in the diagenetic shrubstones, and by various proportions of the mixture of kerolite and kerolite-stevensite mixed-layer in the spherulstones.

The precipitation of the spherulites and shrubs occurred during eodiagenesis (Fig. 8), as attested by the deformation of the unconsolidated matrix laminations by the calcite aggregates (Herlinger *et al.*, 2017; Lima and De Ros, 2019; Gomes *et al.* 2020; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022).

Besides, the calcite aggregates engulf particles, including carbone intraclasts, Mg-clay peloids, intraclasts and ooids, volcanic fragments, ostracod bioclasts, phosphatic fragments, undifferentiated algae, and quartz, feldspar, and muscovite siliciclastic silt grains.



**Figure 3:** Photomicrographs presenting the main petrofacies from Barra Velha Formation at wells from depositional lows: (A) Syngenetic shrubstone. Calcite stained pink. Crossed polarizers (XP). (B) Diagenetic shrubstone with Mg-silicate matrix (Mg). (XP). (C) Spherulstone with Mg-silicate matrix (Mg). (XP). (D) Laminated mudstone with Mg-silicate matrix (Mg). Uncrossed polarizers (//P). (E) Hybrid arenite with volcanic fragments (Volc), carbonate intraclasts and bioclastic rudstone fragments (Bio-RUD) from the Itapema Formation. (//P). (F) Ooidal arenites, constituted by Mg-silicate envelopes (Mg-env) covering carbonate intraclasts nuclei. (XP).



**Figure 4:** Photomicrographs presenting the main petrofacies from Barra Velha Formation at wells from the depositional high: (A) Syngenetic shrubstone. (XP). (B) Partially dolomitized (Dol) diagenetic shrubstone. Calcite stained red. (XP). (C) Highly dolomitized spherulstone with lamellar magnesite aggregates (Lam) (XP). (D) Fractured chert with calcite spherulites. (XP). (E) Dolostone (Dol) with spherulites (Sph). (XP). (F) Ooidal arenites, with partially quartz-replaced (Qtz) Mg-silicate envelopes (Mg) and carbonate intraclasts nuclei. (XP).



In wells H1 and H2, situated at the depositional highs, the diagenetic shrubstones and spherulstones only locally show remnants of matrix, because they were subjected to intense dissolution and replacement by dolomite and silica. In those wells, only relicts of the particles can be observed inside the calcitic aggregates, as molds of Mg-clay ooids, peloids, and intraclasts, ostracods and phosphatic fragments.

In the four studied wells, the diagenetic shrubstones and spherulstones present blocky, microcrystalline and macrocrystalline dolomite and quartz as the main diagenetic phases replacing the Mg-silicate matrix. Such replacement is higher in the wells situated at the depositional high (average around of 22% of dolomite and 9.2% of quartz replacement in the shrubstones, and of 31% of dolomite and 8% of quartz in the spherulstones). In the wells located at the depositional lows, average dolomite replacement is around 12% in both deposits, and average quartz replacement is 2.5% in the shrubstones and 5.5% in the spherulstones.

The most expressive eodiagenetic process in the analyzed rocks was the replacive and displacive precipitation of spherulitic and fascicular calcite (Fig. 5A). During eodiagenesis, blocky, microcrystalline, and macrocrystalline dolomite (Fig. 5B), spherulitic/fibro-radiated chalcedony, microcrystalline quartz (Fig. 5C), blocky magnesite (Fig. 7A) and framboidal pyrite also replaced the Mg-

Lithologic types	Paragenetic relation	<i>In situ</i> facies - Depositional low						Clastic Facies - Depositional low		
		SYN-SHB	DIA-SHB	SPH	MUD	CHE	DOL	CCN	HYB-ARN	OOD-ARN
Constituents (%)		%	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>Mg-clay - syngenetic</b>			7.43 (22.00)	12.35 (30.00)	9.86 (30.00)	5.50 (13.00)	7.50 (15.00)			
<b>Fibrous calcite - syngenetic</b>	fascicular crusts	58.42 (65.50)								
<b>Other diagenetic phases:</b>										
<b>Fibrous calcite</b>	fascicular crusts		58.34 (82.50)	1.67 (15.00)	0.29 (2.00)	6.75 (15.00)				
	spherulites		8.93 (50.00)	58.24 (86.00)	2.64 (12.00)	20.00 (40.00)	19.25 (25.00)			
<b>*Other calcite occurrences</b>	replacing primary constituent		0.36 (4.00)	0.16 (5.00)	39.71 (90.50)	0.88 (3.50)				1.88 (15.00)
	filling primary porosity	2.08 (3.50)						3.34 (14.00)	3.09 (12.00)	4.88 (18.00)
	filling secondary dissolution porosity	0.50 (3.00)	0.74 (8.00)	0.12 (3.00)			1.25 (3.00)	0.13 (2.00)	0.15 (1.50)	0.44 (1.50)
	filling secondary shrinkage porosity		0.80 (8.00)	0.05 (2.00)						
	filling secondary fracture porosity	2.75 (5.00)		0.04 (2.00)			1.13 (4.50)			
<b>Blocky/Microcrystalline dolomite</b>	replacing primary constituent		11.32 (45.00)	12.98 (48.50)	11.29 (37.00)	7.38 (18.00)	44.88 (69.50)	1.81 (15.00)	3.21 (15.00)	5.88 (15.00)
	filling primary porosity	13.50 (17.00)						10.00 (26.00)	3.21 (22.00)	2.38 (8.00)
	filling secondary dissolution porosity	1.00 (6.00)		0.03 (2.00)				0.03 (0.50)		
	filling secondary shrinkage porosity			0.05 (3.00)						
	filling secondary fracture porosity		0.03 (1.00)	0.01 (0.50)						
<b>Saddle Dolomite</b>	replacing primary constituent		0.32 (12.00)	0.05 (3.00)		1.50 (6.00)				
	filling secondary dissolution porosity							0.19 (3.00)		
<b>Quartz</b>	replacing primary constituent		2.46 (24.00)	5.52 (67.00)	0.71 (3.00)	51.25 (62.50)	17.13 (28.00)	0.47 (4.00)	0.32 (2.50)	0.44 (2.50)
	filling primary porosity	3.92 (5.00)						1.09 (5.00)	2.82 (22.00)	2.13 (12.00)
	filling secondary dissolution porosity		0.72 (7.00)	0.14 (6.00)	0.14 (1.00)			0.31 (2.00)	0.65 (11.00)	
	filling secondary shrinkage porosity		0.15 (2.00)	0.02 (1.00)						
	filling secondary fracture porosity		0.03 (1.00)	0.05 (1.50)		0.25 (1.00)				
<b>Baryte</b>	filling secondary dissolution porosity			0.02 (1.00)						
	filling secondary shrinkage porosity			0.06 (3.50)						
<b>Bitumen</b>	filling secondary dissolution porosity		0.08 (2.00)	0.02 (1.00)						
	filling primary porosity	0.60 (2.00)								
<b>Chalcedony</b>	replacing primary constituent		0.50 (10.00)	0.11 (2.00)				0.03 (0.50)		
	filling primary porosity									0.13 (1.00)
	filling secondary fracture porosity							1.00 (16.00)	0.06 (1.00)	
<b>Magnesite</b>	replacing primary constituent			0.04 (2.50)			2.00 (8.00)			
	filling secondary shrinkage porosity		0.38 (8.00)		0.36 (2.50)					
<b>Pyrite</b>	replacing primary constituent		0.89 (2.50)	1.20 (4.00)	2.14 (3.00)		0.63 (1.50)	0.13 (1.00)	0.09 (1.00)	0.31 (1.00)
	filling primary porosity	0.50 (0.50)						0.34 (4.00)	0.15 (1.00)	
<b>Shrinkage porosity</b>			0.43 (6.00)	0.24 (5.00)	0.36 (2.50)				0.09 (1.50)	
<b>Secondary dissolution porosity</b>		1.83 (4.00)	2.47 (12.00)	1.02 (17.00)	0.36 (2.00)	0.25 (1.00)	4.50 (10.00)	1.09 (4.50)	0.32 (4.50)	0.81 (7.00)
<b>Primary porosity</b>		8.83 (17.00)						1.22 (11.00)	0.32 (2.50)	0.81 (3.50)
<b>Fracture porosity</b>										

**Table 2:** Statistical summary of the average and maximum (in brackets) amounts of the main diagenetic processes and products and types of porosities observed in the main lithological types from the depositional low wells. SYN-SHB=syngenetic-shrubstones, DIA-SHB=diagenetic-shrubstones, SPH=spherulstones, MUD=mudstones, CHE=cherts, DOL=dolostones, CCN=intraclastic calcarenites, HYB-ARN=hybrid-arenites, OOD-ARN=oidal

Lithologic types	Paragenetic relation	<i>In situ</i> facies - Depositional high						Clastic Facies - Depositional high		
		SYN-SHB	DIA-SHB	SPH	MUD	CHE	DOL	CCN	HYB-ARN	OOD-ARN
Constituents (%)		%	%	%	%	%	%	%	%	%
Mg-clay - syngenetic			0.14 (1.50)	0.98 (17.00)	0.36 (2.50)		0.22 (2.00)			
Fibrous calcite - syngenetic	fascicular crusts	71.13 (88.50)								
<b>Other diagenetic phases:</b>										
Fibrous Calcite	fascicular crusts		42.32 (63.00)	2.43 (22.00)	1.93 (13.50)		0.56 (10.00)			
	spherulites		5.46 (31.00)	32.35 (70.00)	4.07 (14.00)	11.80 (38.00)	6.94 (37.00)			
*Other calcite occurrences	replacing primary constituent		0.62 (3.00)	2.83 (8.00)	45.21 (77.50)		0.83 (10.00)			
	filling primary porosity	2.88 (5.00)	0.08 (2.00)	0.13 (5.00)				1.59 (5.00)	2.50 (14.00)	3.15 (10.00)
	filling secondary dissolution porosity		0.36 (5.00)	0.41 (6.00)				0.06 (1.00)	0.30 (3.00)	0.21 (2.50)
	filling secondary fracture porosity		0.02 (0.50)	0.07 (2.50)				0.03 (0.50)		
Blocky/Microcrystalline dolomite	replacing primary constituent		21.52 (58.50)	31.43 (73.00)	24.86 (42.50)	7.50 (15.00)	62.39 (94.50)	11.34 (52.50)	8.20 (30.00)	22.65 (68.00)
	filling primary porosity	2.19 (10.00)	1.54 (20.00)	0.54 (22.00)				13.59 (30.00)	11.30 (20.00)	3.03 (16.50)
	filling secondary dissolution porosity		0.02 (0.50)	0.29 (5.00)		0.80 (4.00)	0.42 (2.00)	0.06 (1.00)	0.15 (1.50)	0.59 (10.00)
	filling secondary shrinkage porosity		0.06 (1.50)	0.25 (6.00)			0.50 (50.00)			
	filling secondary fracture porosity			0.04 (2.50)						
Saddle Dolomite	replacing primary constituent		3.42 (25.00)	1.16 (22.00)			6.22 (67.00)			
	filling primary porosity	11.63 (23.00)			2.86 (20.00)			0.16 (1.50)	0.45 (2.50)	2.12 (15.00)
	filling secondary dissolution porosity		0.64 (16.00)	0.21 (10.00)			0.50 (5.00)		0.30 (3.00)	0.21 (3.00)
	filling secondary shrinkage porosity			0.04 (2.00)						
	filling secondary fracture porosity		0.42 (8.50)	0.03 (1.50)						
Quartz	replacing primary constituent	1.69 (3.50)	9.20 (42.50)	8.02 (46.00)	8.57 (20.00)	57.60 (91.00)	8.92 (65.00)	2.06 (7.00)	1.85 (5.00)	2.47 (8.00)
	filling primary porosity	1.44 (5.00)	0.02 (0.50)	0.13 (4.50)	0.21 (1.50)			1.22 (5.00)	2.45 (7.50)	6.65 (35.00)
	filling secondary dissolution porosity		0.30 (4.00)	0.54 (12.00)	0.14 (1.00)	12.40 (62.00)	0.50 (3.50)		0.55 (2.50)	0.24 (2.00)
	filling secondary fracture porosity		0.12 (1.00)	0.08 (2.50)		1.40 (3.00)	0.19 (2.50)			
Baryte	filling secondary dissolution porosity	0.19 (1.50)					0.11 (2.00)		0.35 (3.50)	
	filling primary porosity	0.14 (1.00)								
	filling secondary fracture porosity					0.50 (2.50)				
Bitumen	filling secondary dissolution porosity	0.56 (4.50)	0.20 (3.00)	0.08 (2.00)			0.19 (1.50)			0.24 (4.00)
	filling primary porosity	0.38 (1.50)		0.06 (2.00)	0.29 (2.00)			0.16 (1.50)	0.20 (2.00)	0.06 (1.00)
Chalcedony	replacing primary constituent	0.38 (3.00)	0.20 (5.00)	0.45 (8.00)					0.20 (1.00)	
	filling primary porosity							0.06 (1.00)		
	filling secondary dissolution porosity						0.08 (1.50)			
	filling secondary fracture porosity							0.31 (5.00)		
Cryolite	replacing primary constituent			0.07 (4.00)			0.33 (6.00)			
Dawsonite	replacing primary constituent		0.10 (1.50)	0.46 (4.00)	0.29 (2.00)		0.06 (1.00)			
	filling primary porosity	0.19 (1.50)							0.05 (0.50)	
	filling secondary dissolution porosity			0.06 (2.00)	0.29 (2.00)		0.14 (2.50)		0.25 (2.50)	0.03 (0.50)
	filling secondary shrinkage porosity		0.18 (3.00)	0.03 (1.50)			0.11 (2.00)			
Magnesite	replacing primary constituent		0.64 (8.00)	1.88 (15.00)	0.64 (2.50)	4.30 (18.50)	0.56 (4.00)			
	filling secondary shrinkage porosity		0.62 (7.50)	0.07 (4.00)	1.29 (9.00)					
Pyrite	replacing primary constituent		0.12 (1.50)	0.84 (3.00)	2.21 (3.50)	0.20 (1.00)	0.89 (3.00)	0.06 (1.00)	0.10 (1.00)	0.47 (3.50)
	filling primary porosity	0.06 (0.50)						0.19 (3.00)	0.15 (1.00)	0.03 (0.50)
Shrinkage porosity										0.85 (5.00)
Secondary dissolution porosity		1.88 (9.00)	9.08 (20.00)	6.37 (16.00)	3.79 (15.00)	3.30 (8.00)	4.22 (13.00)	2.53 (5.00)	3.45 (6.00)	3.24 (8.00)
Primary porosity		5.19 (14.00)			0.71 (5.00)			4.19 (18.00)	1.95 (5.50)	0.74 (7.00)
Fracture porosity				0.05 (3.00)						

**Table 3:** Statistical summary of the average and maximum (in brackets) amounts of the main diagenetic processes and products and types of porosities observed in the main lithological types from depositional high wells. SYN-SHB=syngenetic-shrubstones, DIA-SHB=diagenetic-shrubstones, SPH=spherulstones, MUD=mudstones, CHE=cherts, DOL=dolostones, CCN=intraclastic calcarenites, HYB-ARN=hybrid-arenites, OOD-ARN= ooidal arenites.

silicate matrix. Mg-silicate matrix shrinkage (Fig. 5D) generated secondary porosity (as reported by Carramal *et al.*, 2022 and Carvalho *et al.*, 2022), filled by lamellar magnesite/dolomite (Fig. 5E), calcite and silica aggregates.

The dissolution of Mg-silicate matrix was complete in the depositional high wells (Fig. 5F), leaving only the lamellar magnesite/dolomite aggregates (Wright and Barnett 2020; Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022). In the wells from the depositional lows, it is possible to observe the Mg-silicates and the lamellar magnesite/dolomite aggregates still occurring together (Fig. 5E).

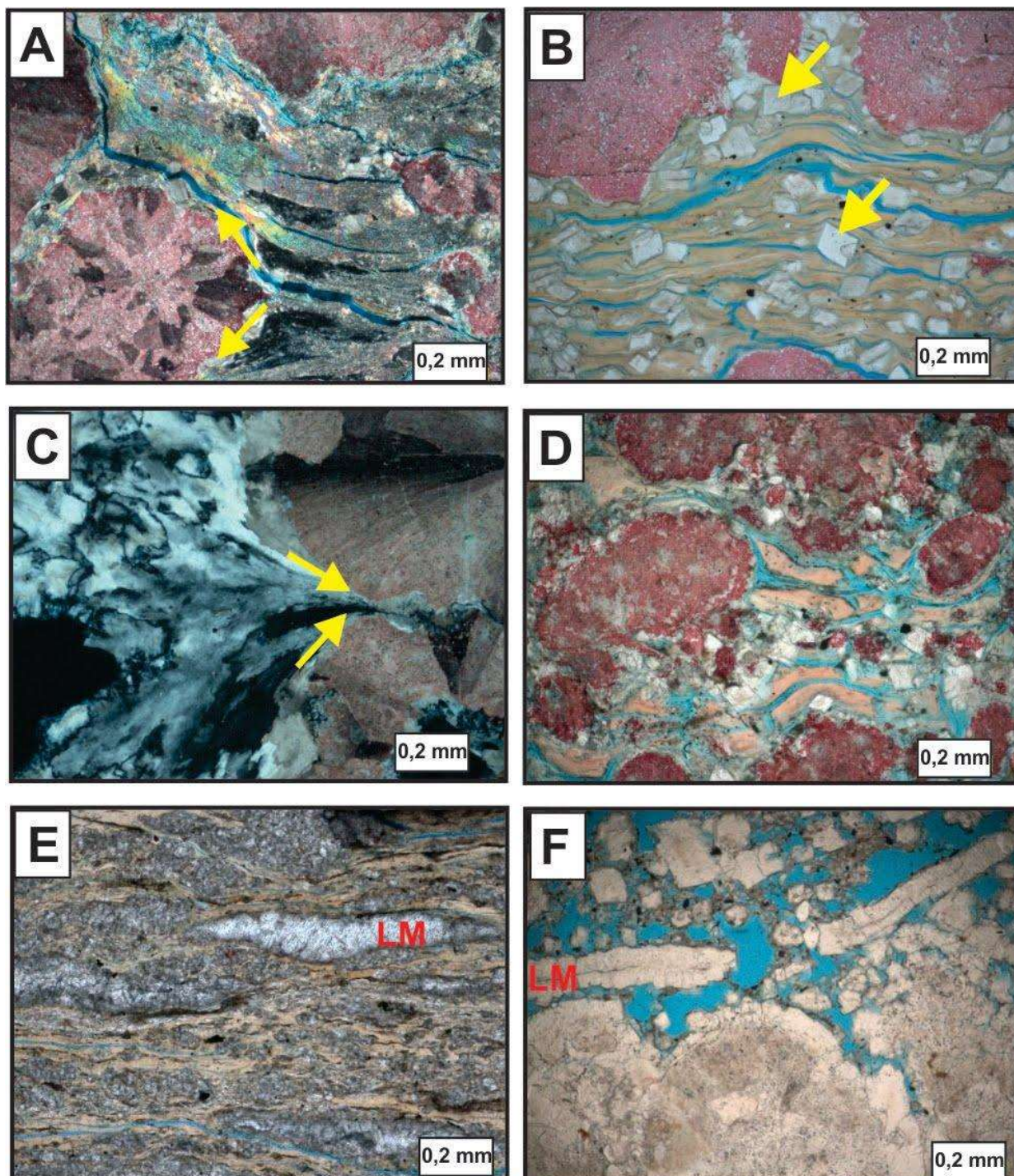
The diagenetic pathways of the various lithotypes from depositional lows and highs of the Tupi Field is schematically illustrated by Figure 6. The larger preservation of the Mg-silicate matrix in the wells from depositional lows resulted in the lower porosities verified at these deposits. At the depositional high wells, the deposits show a complete dissolution of the Mg-silicate matrix, and the highest dolomitized and silicified rocks, resulting in porous rocks, where the dissolution prevailed, or in rocks with partial to full obliteration of the porosity, where dolomitization and silicification prevailed.

Figure 6 highlights the importance of the eodiagenesis on the reservoir quality of these deposits.

Mesodiagenesis (Fig. 8) was characterized by chemical compaction (dissolution seams and stylolites), fracturing, and the filling of the fractures by macrocrystalline and microcrystalline calcite, dolomite (Fig. 7A), and quartz in the four wells, while saddle dolomite filled fracture porosity only at wells situated at the depositional high. Late saddle dolomite, macrocrystalline quartz and calcite also filled secondary dissolution, shrinkage and fracture porosity.

Macrocrystalline quartz occurs engulfing saddle dolomite (Fig. 7B) and filling shrinkage porosity (Fig. 7C). Macrocrystalline calcite engulfs saddle dolomite (Fig. 7D) and quartz. Some of the last diagenetic phases observed were, blocky fluorite, fibro-radiated/prismatic dawsonite (Fig. 7E) and macrocrystalline barite (Fig. 7E), which engulfed the previous constituents, filled secondary dissolution and shrinkage pores. At last, bitumen (Fig. 7F), filled secondary dissolution pores.

Analyses of fluid inclusions hosted in saddle dolomite, drusiform quartz and macrocrystalline barite performed at other wells from the Tupi Field indicated that those phases were precipitated from hydrothermal fluids under burial conditions. Similar conditions were interpreted for late products in Pre-salt reservoirs of northern Campos Basin (Lima *et al.*, 2019).

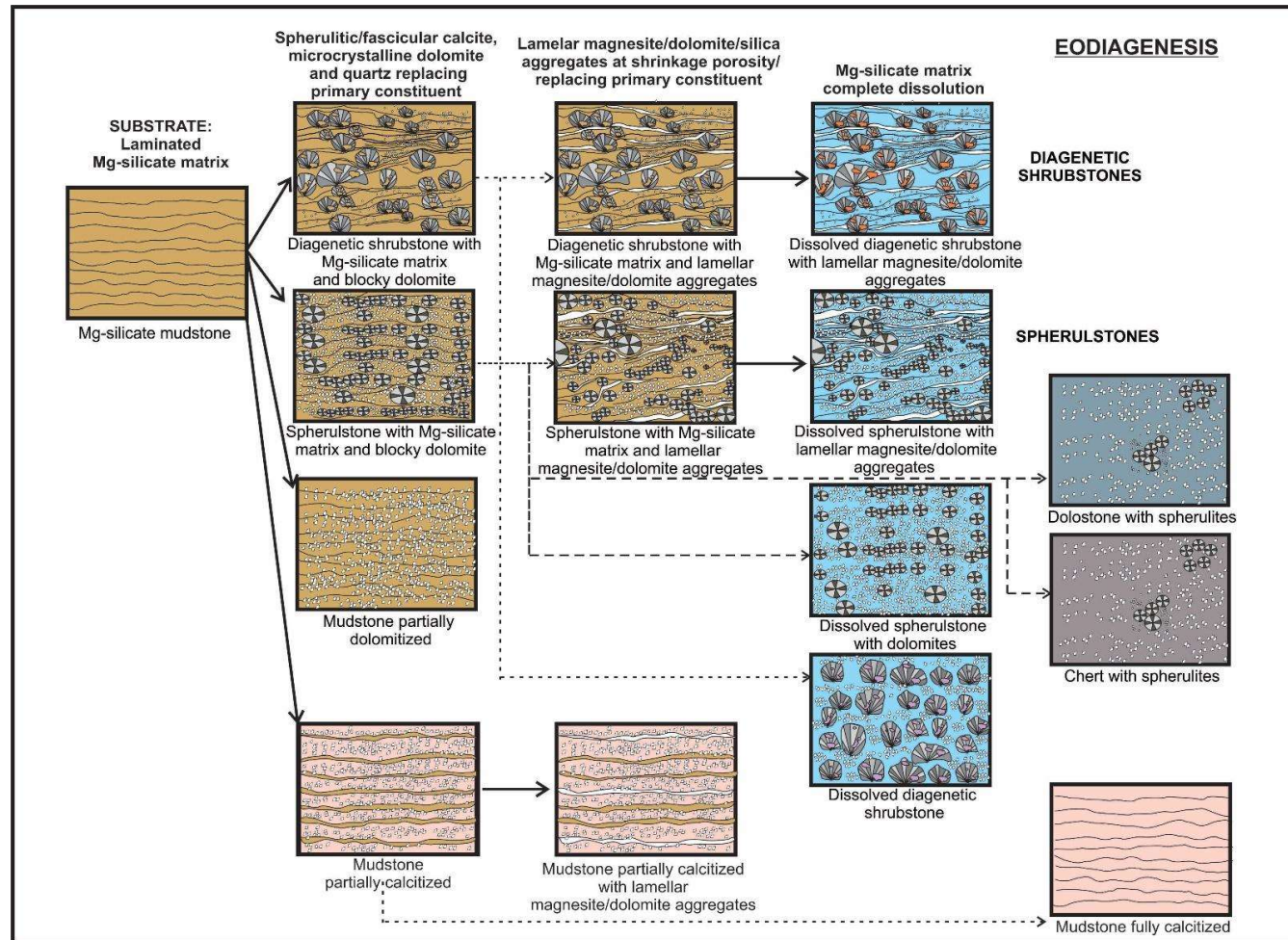


**Figure 5:** Main eodiagenetic processes recorded in diagenetic shrubstones, spherulstones and other facies with Mg-silicate matrix. (A) Spherulitic calcite aggregates displacing (yellow arrows) the laminated Mg-silicate matrix. Crossed polarizers (XP). (B) Blocky dolomite (yellow arrows) replacing the Mg-silicate matrix. Uncrossed polarizers (//P). (C) Quartz replacing the previously deformed (yellow arrows) Mg-silicate matrix. (XP). (D) Porosity from the shrinkage of the Mg-silicate matrix, highlighted by the blue resin. (//P). (E) Lamellar magnesite (LM) aggregates filling matrix shrinkage porosity in a mudstone. (//P). (F) Dissolution of the Mg-silicate matrix, highlighted by the blue resin. (//P);

The diagenetic shrubstones and spherulstones from the depositional low areas show locally very low shrinkage porosity (avg. 0.4%; max. of 6%) and secondary dissolution porosity (avg. 2.5%; max. of 17%). The diagenetic shrubstones and spherulstones from the depositional high areas have higher porosities, as they were more affected by dissolution, presenting in average 9.1% (up to 20%) secondary dissolution porosity in the shrubstones and 6.4% (up to 16%) in the spherulstones.

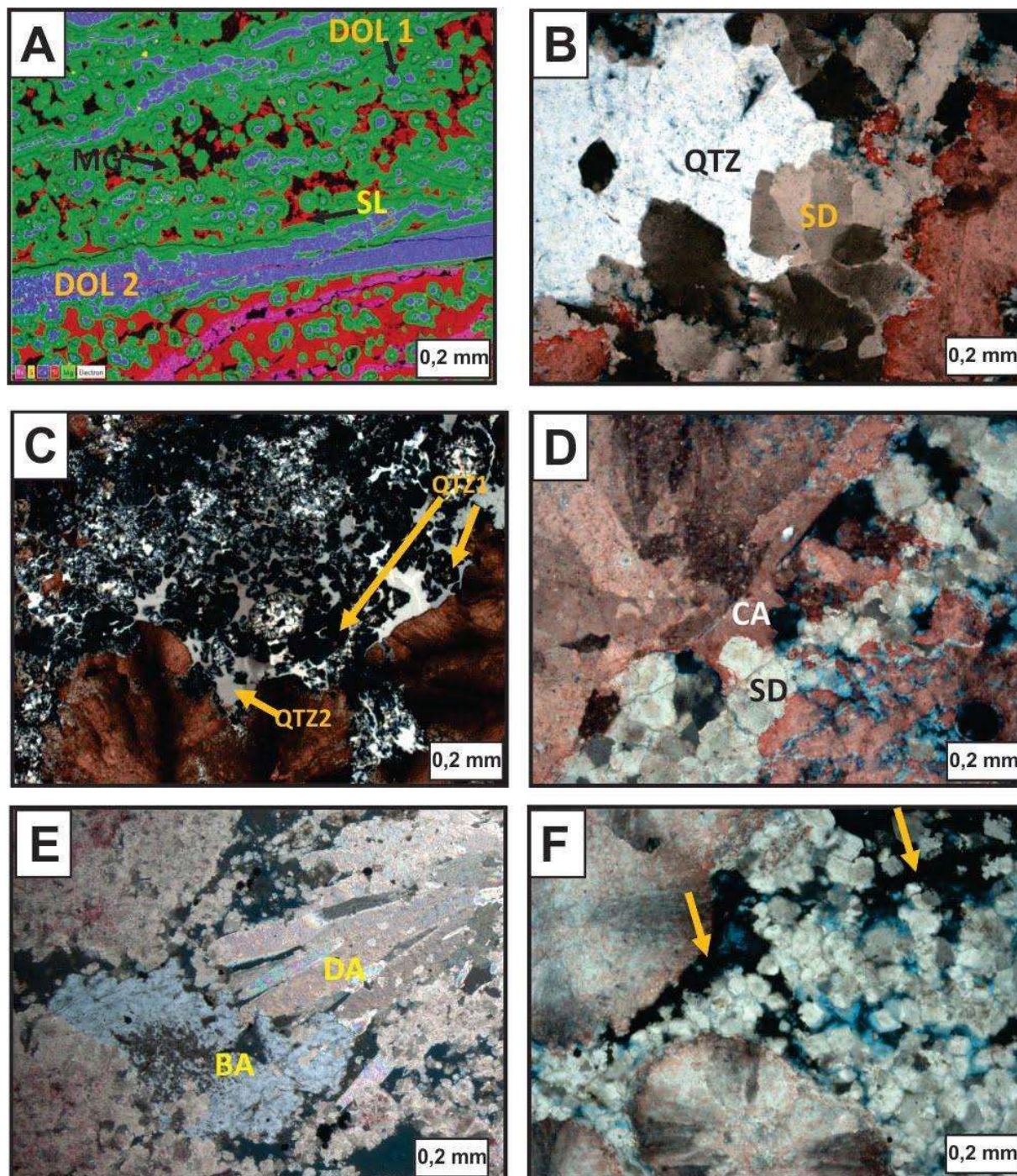
#### **4.1.2. Syngenetic shrubstones**

The term syngenetic has been used at this work corresponding to chemical precipitates formed above the water-sediment interface (Chilingar *et al.*, 1967), as the crystalline crusts that constitute the syngenetic shrubstones. The distinction between diagenetic shrubstones (Figs. 3B, 4B) and syngenetic shrubstones (Figs. 3A, 4A) is important, considering that in diagenetic shrubstones the shrubs were precipitated during eodiagenesis, displacing and replacing the precursor sediments. Conversely, in syngenetic shrubstones, the shrubs were precipitated above the sediment-water interface, as showed in Lima and De Ros (2019). The identification of the two types of shrubstones is

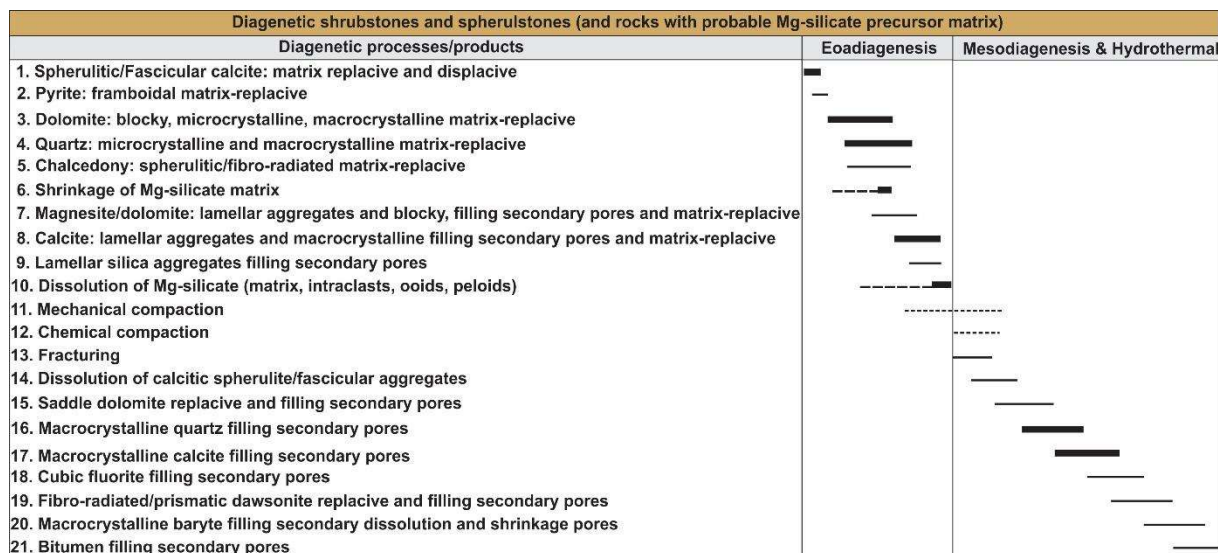


**Figure 6:** Scheme illustrating the main eodiagenetic processes that affected the laminated Mg-silicate matrix, resulting in higher preservation of the matrix (and lower porosities) at the depositional lows wells and stronger dissolution (and higher porosities) and dolomitization/silicification of the matrix at the depositional high wells.





**Figure 7:** Main mesodiagenetic processes recorded in diagenetic shrubstones, spherulites and other lithotypes with Mg-silicate matrix precursor. (A) EDS compositional map showing the Mg-silicate matrix replacement by dolomite (DOL-1 – purple), magnesite (MG-green) and the dissolution, fracturing and dolomite (DOL-2 – purple) filling the fractures and silica (SL-red) filling secondary pores. (B) Saddle dolomite (SD) lining dissolution secondary pores filled by macrocrystalline quartz (QTZ). (XP). (C) Quartz 1 (QTZ 1) replacing Mg-silicate matrix after shrinkage during eodiagenesis and, quartz 2 (QTZ 2) filling the shrinkage porosity. (XP). (D) Saddle dolomite (SD) engulfed by macrocrystalline calcite (CA), filling dissolution porosity. (XP). (E) Prismatic dawsonite (DA) engulfed by macrocrystalline barite, filling dissolution porosity. (XP). (F) Bitumen (orange arrows) filling dissolution porosity. (XP);



**Figure 8:** Diagenetic processes and products interpreted for diagenetic shrubstones, spherulstones and other rocks with probable Mg-silicate precursor matrix. Thicker and thinner or dashed lines correspond to more and less intense processes and products, respectively.

sometimes not clear, and the contact between them may be transitional, but their differentiation is important, as they show different diagenetic evolution and porosity, consequently contrasting reservoir quality.

In L1 and L2 wells, situated at the depositional lows, blocky and macrocrystalline dolomite is the main cement filling the primary inter-shrub porosity in syngenetic shrubstones (avg. 13.5%), with macrocrystalline and microcrystalline quartz is secondarily important (avg. 3.9%). In wells H1 and H2, situated at the depositional highs, saddle dolomite is the most important cement (avg. 11.6%), with macrocrystalline calcite and dolomite (avg. 2.9% and 2.2%, respectively) having secondary importance filling the primary inter-shrub porosity.

Other eodiagenetic constituents filling the primary porosity (Fig. 10) include framboidal pyrite, syntaxial calcite (occurring in optical continuity with fascicular calcitic aggregates), and voluminous blocky, macrocrystalline, and microcrystalline pore-lining dolomite precipitation (Fig. 9A). During eodiagenesis, fascicular calcite was also replaced by chalcedony and microcrystalline quartz.

During mesodiagenesis (Fig. 10) voluminous saddle dolomite was precipitated (Figs. 9B, 9C, 9D, 9E), and, locally partially dissolved (Fig. 9B). Macrocrystalline quartz (Figs. 9B e 9C) engulfed saddle dolomite and filled its dissolution pores, and macrocrystalline calcite (Fig. 9D) engulfed saddle dolomite and quartz. Prismatic or fibrous-radiated dawsonite and macrocrystalline barite (Fig. 9E) filled primary porosity, engulfed saddle dolomite and filled secondary porosity too. Bitumen (Fig. 9F) covered these late diagenetic products, filled primary and secondary pores.

The most important and effective porosity type observed in the syngenetic shubstones from the wells at low and high depositional contexts is the primary growth framework porosity. Subordinately, secondary intra-aggregate dissolution porosity can also be observed in the depositional low wells, while vug and intra-aggregate secondary dissolution porosity occur in the wells located at

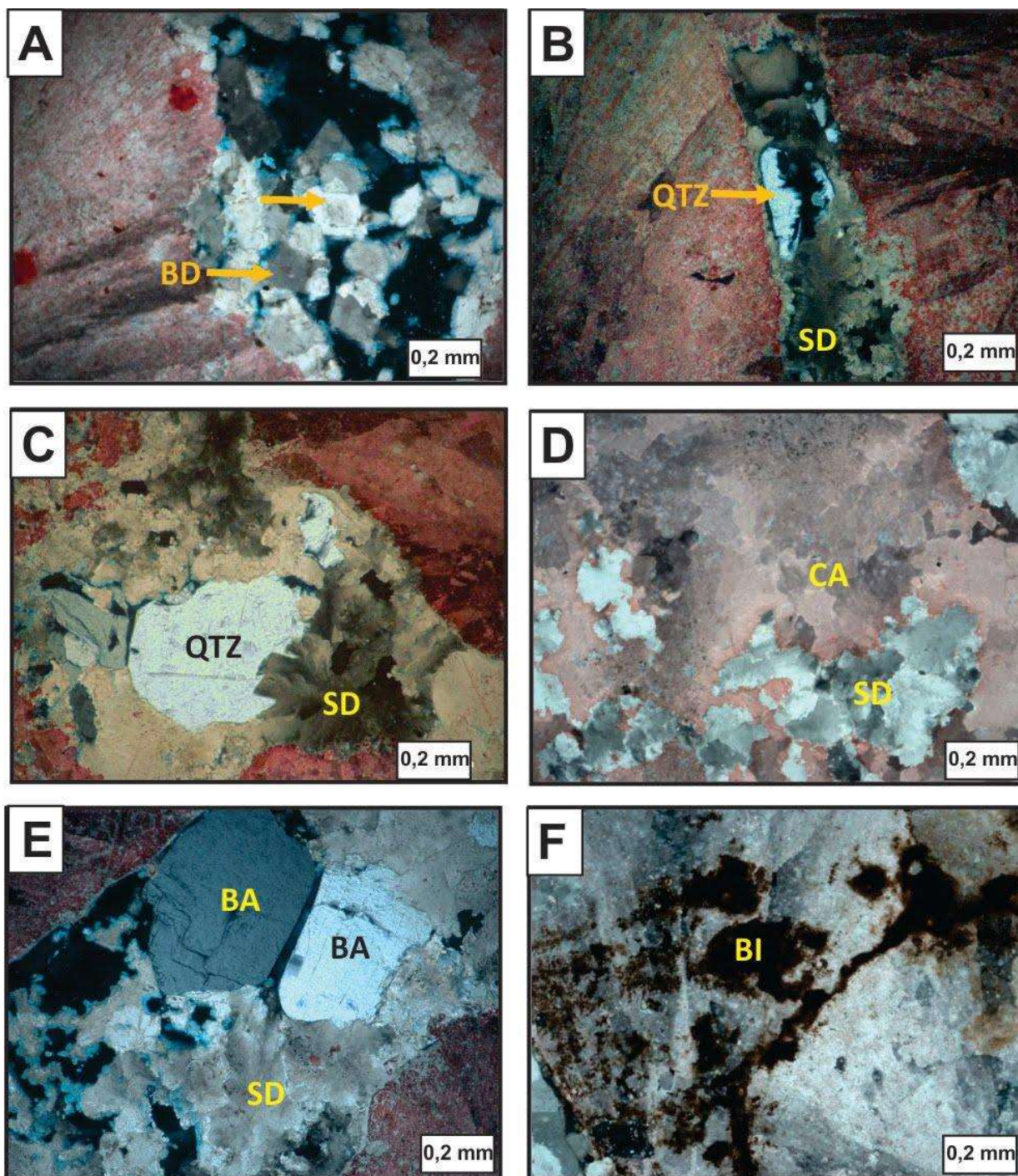
the depositional high. The mechanically resistant framework of the syngenetic shubstones favored the preservation of their primary porosity.

#### **4.1.3. Mudstones**

Laminated mudstones (Fig. 3B) correspond to up to 5% of the total facies that occur in the Tupi Field studied wells. They present several degrees of Mg-silicate matrix preservation, from high content of preserved Mg-silicate matrix to just relicts of Mg-silicate matrix. The compositional range verified in the mudstones is illustrated by Figure 6, from the dominant preservation of the original Mg-silicate matrix to several degrees of replacement (by microcrystalline calcite, dolomite and silica), reaching the maximum replacement in mudstones fully calcitized and without remnants of Mg-matrix.

The replaced mudstones are commonly composed by millimetric intercalation of levels of microcrystalline calcite and dolomite. The levels richer in dolomite usually contain more siliciclastic silt grains (quartz, feldspar and muscovite), and organic matter, with frequent framboidal pyrite replacement.

Mudstones with higher preservation of clay matrix are constituted in average by 26% of Mg-silicates. At well L1, the clay fraction (analyzed by XRD) is composed mainly by smectite (subordinately by kerolite), while at well L2 it is composed by



**Figure 9:** Main diagenetic processes recorded in syngenetic shrubstones. (A) Blocky dolomite (BD) filling primary inter-shrub porosity. (XP). (B) Dissolved saddle dolomite (SD) within primary porosity later filled by macrocrystalline quartz (QTZ). (XP). (C) Saddle dolomite (SD) and later quartz (QTZ), filling primary porosity. (XP). (D) Saddle dolomite (SD) engulfed by macrocrystalline calcite (CA), filling primary porosity. (XP). (E) Saddle dolomite (SD) and later macrocrystalline barite (BA) filling primary porosity. (XP). (F) Bitumen (BI) filling intra-aggregate porosity. (XP);

Syngenetic Shrubstones			
Diagenetic processes/products	Syngeneses	Eodiagenesis	Mesodiagenesis & Hydrothermal
1. Fascicular calcite precipitation	—		
2. Pyrite: framboidal pore-filling		—	
3. Calcite: syntaxial pore-filling		—	
4. Dolomite: blocky, macrocrystalline and microcrystalline pore-lining, filling and replacive		—	
5. Chalcedony and microcrystalline quartz: replacive		—	
6. Mechanical compaction		—	
7. Chemical compaction (stylolites)		—	
8. Fracturing			—
9. Saddle dolomite filling primary porosity			—
10. Dissolution			—
11. Microcrystalline and macrocrystalline quartz filling primary pores			—
12. Macrocrystalline calcite filling primary and secondary pores			—
13. Fibro-radiated dawsonite filling primary pores			—
14. Macrocrystalline baryte filling primary and secondary pores			—
15. Bitumen filling primary and secondary pores			—

**Figure 10:** Diagenetic processes and products interpreted for syngenetic shrubstones. Thicker and thinner or dashed lines correspond to more and less intense processes and products, respectively.

100% of kerolite. Such preservation of the original matrix is restricted to the wells from the depositional lows (L1 and L2), where they present less than 3% of siliciclastic quartz, feldspar and muscovite silt grains, and traces of celadonite silty grains from the erosion of volcanic rocks.

Mudstones from the depositional high present only remnants of hybrid matrix (avg. 0.6%; max. 2.5%), usually composed mainly by smectite or kerolite-stevensite mixed-layer, with subordinate kerolite and ordered illite-smectite mixed-layer, and average silt siliciclastic amount around 6.5% and maximum of 30%, what usually coincides with an increase of potassium in spectral gamma ray logs. They also show minor amounts of ostracod and undifferentiated algae

bioclasts, phosphatic fragments, and celadonite siltic grains, as product of erosion of volcanic rocks.

Microcrystalline replacive calcite constitutes in average 39.7% of mudstones from depositional lows and 45.2% in the depositional highs. Microcrystalline replacive dolomite constitutes in average 11.3% in depositional lows, and 24.9% in the depositional high. Mudstones from both the depositional lows and high show very limited secondary shrinkage and dissolution porosity. More detailed information on the diagenetic phases and pore types of the mudstones are shown in Tables 2 and 3, and in Figure 8.

#### **4.1.4. Dolostones**

Dolostones (Figs. 3G e 3Q) are more common at the depositional high wells and are characterized by the intense replacement of the Mg-silicate or hybrid matrix, as well as fascicular or mostly spherulitic calcite. Subordinately, they also contain phosphatic and ostracod bioclasts), quartz, feldspar, muscovite and celadonite silt grains.

Dolomite represents in average 44.9% of the dolostones in the wells situated at depositional lows, and 62.4% in the wells located at the depositional highs. In

the depositional lows, dolostones contain in average 7.5% of matrix, but at the depositional high less than 1% of matrix remnants.

Microcrystalline and macrocrystalline quartz are of subordinate importance in dolostones, replacing the primary constituents, filling secondary dissolution and fracture porosities in wells from the depositional high. The analyzed dolostones show limited secondary dissolution porosity. More information on the diagenetic phases and pore types in the dolostones is shown in Tables 2 and 3, and in Figure 7.

#### **4.1.5. Cherts**

The analyzed cherts (Figs. 3F e 3P) are characterized by the intense replacement of Mg-silicate or hybrid matrix by microcrystalline and macrocrystalline quartz. They may also present minor amounts of articulated and disarticulated ostracod bioclasts, undifferentiated algae, and rare muscovite silt grains.

Quartz constitutes in average 51.3% of cherts at depositional lows and 57.6% at the depositional highs. In the depositional lows, cherts show in average 5.5% of matrix, while at the depositional highs, cherts do not show any preserved matrix. Partially silicified spherulites and fascicular shrubs are common. Blocky, microcrystalline, and macrocrystalline dolomite are of subordinate importance.



The cherts from both the depositional high and low wells show minor secondary matrix dissolution porosity (lower in the samples from the depositional lows wells). More information on the diagenetic phases and porosity types identified in the cherts is shown in Tables 2 and 3, and in Figure 7.

#### **4.1.6. Microbialites**

The occurrence of truly microbial deposits is very restrict in the Barra Velha Formation, and preferentially associated to the *Lula Marker*, the uppermost interval of the Barra Velha Formation, immediately below the evaporites from the Ariri Formation. That interval is typically characterized by high values of uranium at the spectral gamma ray log, probably related to an increase in organic matter content. The more expressive occurrence of microbialites in the studied area was identified in the *Lula Marker* of well H2, corresponding to approximately 15 meters of mainly microbialites. The microbialites also occur locally at the *Lula Marker* of wells L1 and H1.

The described microbialites show a range of structures and fabrics, corresponding to stromatolites (laminated), thrombolites (clotted) and dendrolites (bush-like) (Riding, 2000). The *trap and bind* texture is very common in these deposits, characterized by the alternation of degraded organic levels

and levels composed by transported and trapped sediments. Locally, there are thin microbial mats with desiccation cracks.

The described microbialites are frequently alternated with spherulstones with lamellar magnesite aggregates. These microbialites were probably originally deposited alternated with Mg-clays mudstones, which laminated matrix was intensely replaced by calcite spherulites, microcrystalline quartz and dolomite, and by lamellar magnesite aggregates, or dissolved. Such microbialites are occasionally intercalated with ooidal and hybrid arenites. This uppermost interval of the Barra Velha Formation is also remarkably characterized by intense dolomitization, with dolomite content ranging from 30 to 78%.

#### **4.1.7. Clastic deposits**

The variety of reworked facies described in the wells studied at Tupi Field can be subdivided into three main groups: ooidal arenites (Fig. 3F, 4F), hybrid arenites (Fig. 3E) and intraclastic calcarenites. These deposits can be differentiated by the prevailing type of primary reworked constituent in the whole rock, as in the case of the calcarenites, carbonate intraclasts and, in the ooidal arenites, Mg-silicate ooids. The hybrid arenites are characterized by the mixture of varied proportions of the three main types of particles that compose the reworked facies: carbonate

intraclasts, Mg-silicate intraclasts and volcanoclastic-siliciclastic extrabasinal particles.

At the wells from depositional lows prevails the occurrence of intraclastic calcarenites and carbonate Mg-silicate hybrid arenites at well L1, while at well L2 predominates the carbonate Mg-silicate hybrid arenites. At the wells from depositional high (wells H1 and H2), the ooidal arenites compounds more than 50% of the clastic deposits.

#### **4.1.7.1. Ooidal arenites**

The ooidal arenites (Fig. 3F, 4F) are mainly composed by Mg-silicate ooids, which correspond to 43.4% of the whole rock at the wells from depositional highs, and to 55.6% of the whole rock at the wells from depositional lows. The ooids are concentric particles with light brown Mg-silicate envelopes (Carramal *et al.*, 2022). Most ooids have nuclei composed by fascicular, spherulitic or microcrystalline carbonate intraclasts and, subordinately, by Mg-silicate intraclasts, some composed by Mg-silicate ooids as a record of the dynamic reworking of this kind of deposits, detrital celadonite, volcanic fragments and siliciclastic grains. Other non-carbonate particles present in ooidal arenites are phosphatic fragment bioclasts and siliceous intraclasts.

The size and shape of the Mg-silicate ooids directly reflect the particles that constitute their nuclei. The ooids were commonly reworked, as indicated by their abraded margins and the preferential preservation of their envelopes in the concave portions of grains surfaces (Carramal *et al.*, 2022). At the wells situated at the depositional lows, the ooids grain size varies from fine sand to medium sand, while at the wells located at depositional high the ooids present size ranging from medium sand (well H1) to coarse sand (well H2). The Mg-silicate envelopes of the ooids from well L1 are composed mainly by kerolite, while at well L2 they are composed predominantly by kerolite-stevensite mixed layers (subordinately by kerolite). At well H1, the ooids are mainly constituted by kerolite. No XRD analyses were carried out in H1 well ooids, due to their strong replacement and dissolution.

Subordinately, the ooidal arenites contain fascicular, spherulitic and microcrystalline carbonate intraclasts, and ostracods bioclasts. They constitute in average 9.5% of total volume from ooidal arenites at wells from the depositional lows, and 6.9% at wells from the depositional highs. The ooidal arenites also contain less than 1% of rock volume of terrigenous particles, mostly muscovite silt grains, celadonite silt grains (product of reworking of volcanic rocks), and rarely volcanic rock fragments.

#### **4.1.7.2. Intraclastic calcarenites**

The intraclastic calcarenites are the clastic rocks with the higher proportion of carbonate intraclasts, with an average of 47.8% (in the wells from the depositional highs) to 59.8% (in the wells from depositional lows) of bulk rock volume of intraclasts. They are mostly composed by fascicular and spherulitic carbonate intraclasts and subordinately by ostracod bioclasts, microcrystalline and macrocrystalline carbonate intraclasts. Their modal grain size varies from medium to coarse sand in the depositional low wells, of the calcarenites, and medium sand in the depositional high wells.

Other particles include Mg-silicate intraclasts (average of 7.5% in the depositional high wells to 14.7% in the depositional lows wells), and subordinately phosphatic bioclasts, siliceous intraclasts.

Subordinately they present also siliciclastic silt grains of feldspars, quartz, muscovite, biotite, and celadonite siltic grains (product of erosion of volcanic rocks).

#### **4.1.7.3. Hybrid arenites**

The studied hybrid arenites (Fig. 3E) are essentially composed by similar proportions of carbonate intraclasts and Mg-silicate intraclasts. Subordinately,

they also present terrigenous particles. Their modal grain size varies from medium to coarse sand in the wells at depositional lows, from medium to very coarse sand at well H1, and predominantly coarse sand at the well H2.

Microcrystalline, spherulitic and fascicular carbonate intraclasts constitute in average of 36.4% to 41.2% of hybrid arenites from wells situated at depositional lows, 29.5% of bulk volume at well H1 and 15.9% at well H2. secondarily, present ostracod bioclasts.

Mg-silicate intraclasts occur more frequently and with higher content (average of 35%) in hybrid arenites at depositional lows than at depositional highs (27.7% at well H2 and only 9.3% of bulk rock volume at well H1). Mg-silicate ooids, peloids, phosphatic bioclasts, siliceous intraclasts and sandy intraclasts are not so common.

Terrigenous particles are more abundant in the hybrid arenites of the wells L2 and H1, showing average values of 12.5% and 9.7%, respectively, with holocrystalline and hemicrystalline volcanic fragments as the most expressive type, mostly at the base of well L2 (Fig. 3E). Bioclastic calcirudite fragments (Fig. 3E - from the Itapema Formation) and rounded Mg-silicate clasts from the Piçarras Formation also occur.

In wells L1 and H2, terrigenous fragments correspond to less than 2% of the rock volume. They are mainly constituted by volcanic rock fragments, by siliciclastic feldspar, quartz, muscovite and biotite silt grains, and by celadonite siltic grains.

#### **4.1.7.4. Diagenesis of clastic deposits**

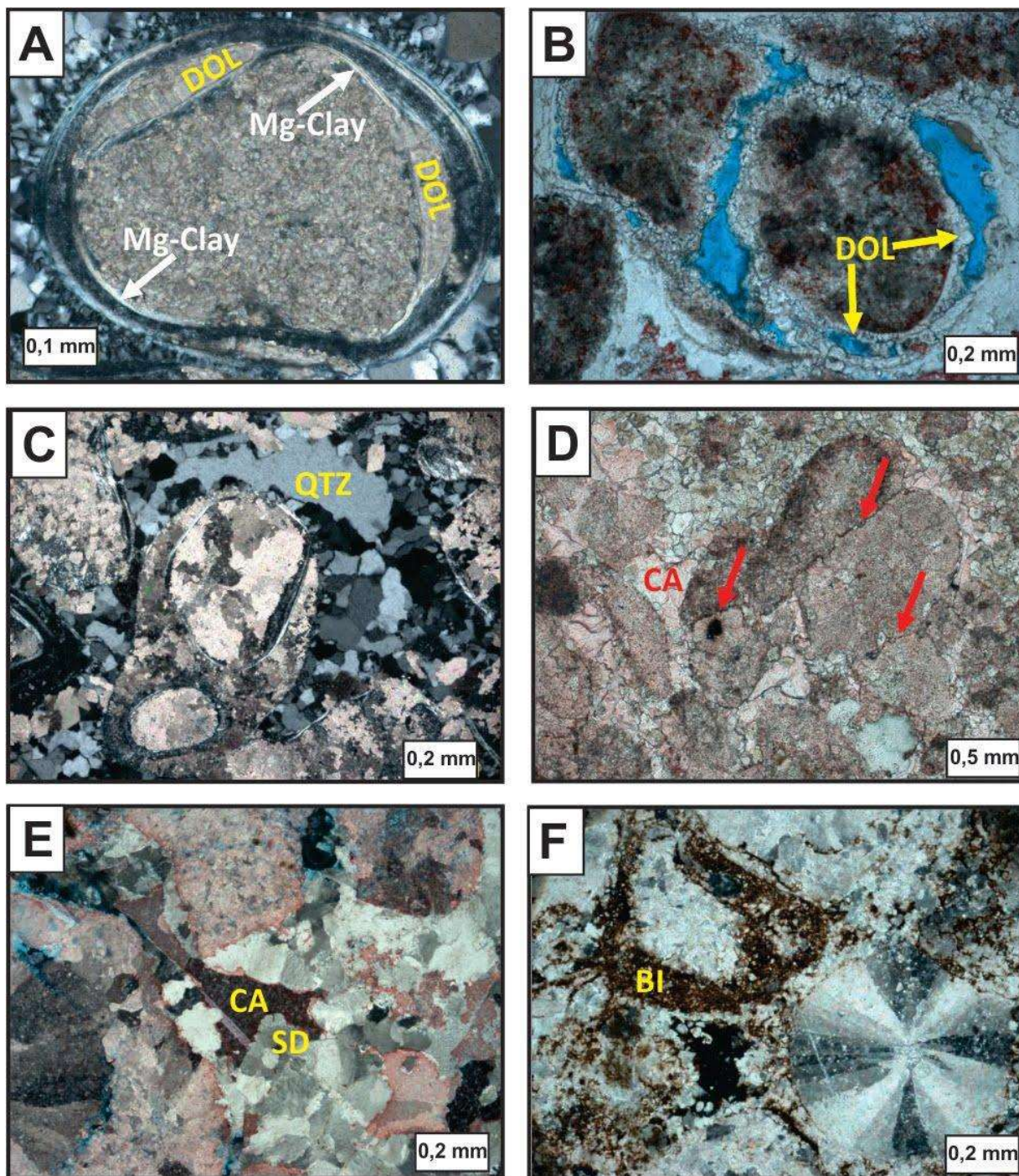
The main eodiagenetic processes and products (Fig. 12) recorded in the clastic deposits were grain-replacive and pore filling framboidal pyrite, shrinkage of Mg-silicate ooid envelopes (Fig. 11A), and voluminous, pore-lining, filling and grain-replacive blocky and microcrystalline dolomite (Fig. 11B). The eodiagenetic precipitation of calcite as prismatic, pore-lining rims, and replacive and pore filling macrocrystalline, was also observed. Fibrous dolomite and calcite occur frequently filling the Mg-silicate ooids shrinkage porosity (Fig. 11A). After that, the dissolution of the Mg-silicate ooid envelopes created intraparticle porosity (Fig. 11B), that is especially remarkable at the wells from the depositional high. The next diagenetic process was the precipitation of microcrystalline, grain-replacive, and drusiform pore-filling quartz, that clearly took place before compaction (Fig. 11C), as indicated by the loose packing of the particles cemented by quartz.

Mechanical compaction is evidenced by the normal packing usually shown by clastic deposits, and chemical compaction by the sutured interparticle contacts presented locally (Fig. 11D).

During mesodiagenesis (Fig. 12), grain dissolution, created intraparticle, moldic and vugular porosity, which was heterogeneously cemented by saddle dolomite (Fig. 11E), macrocrystalline quartz and calcite (Fig. 11E), and prismatic and fibro-radiated dawsonite. Macrocrystalline barite engulfed these late cements. The bitumen occurs filling primary and secondary pores, including those from the dissolution porosity of Mg-silicate ooid envelopes (Fig. 11F).

Clastic deposits from the two depositional contexts show dolomite as the main replacement and cementing phase. Rocks from the depositional highs show the larger amounts of dolomite replacing the primary constituents. Ooidal arenites contain more dolomite (avg. 22.6%; max. 68%), owing to the susceptibility of Mg-silicate ooids to dolomitization. Mg-silicate envelopes are usually not preserved at the depositional highs, and were dissolved, favoring dolomite and quartz precipitation as cement and replacement phases. Intraclastic calcarenites contain a large amount of dolomite filling primary porosity at both depositional contexts. With secondary importance, those deposits also present calcite and





**Figure 11:** Main diagenetic processes recorded in clastic deposits. (A) Shrinkage of Mg-silicate ooid envelopes (Mg-clay - white arrows) with fibrous dolomite (DOL) filling the shrinkage porosity. (XP). (B) Microcrystalline dolomite (DOL) filling secondary shrinkage porosity in Mg-silicate ooid with porosity from dissolution of Mg-silicate envelopes highlighted by the blue resin. (//P). (C) Microcrystalline and drusiform quartz (QTZ) filling primary porosity before compaction. (XP). (D) Macrocrystalline calcite (CA) filling interparticle porosity after compaction. Sutured interparticle contacts (red arrows). (//P). (E) Saddle dolomite (SD) and later macrocrystalline calcite (CA) filling interparticle porosity. (XP). (F) Bitumen (BI) filling intraparticle porosity. (XP);

quartz filling primary porosity, and quartz as a replacement phase, specially at the depositional high wells.

Clastic Deposits: intraclastic calcarenites, ooidal arenites, hybrid arenites		
Diagenetic processes/products	Eodiagenesis	Mesodiagenesis & Hydrothermal
1. Pyrite: framboidal grain-replacive and pore-filling	—	
2. Shrinkage of Mg-silicate ooid envelopes	—	
3. Dolomite: blocky and microcrystalline pore-lining, filling and grain-replacive	—	
4. Calcite: prismatic pore-lining rims and macrocrystalline replacive and pore-filling	—	
5. Dissolution of Mg-silicate ooid envelopes	—	
6. Quartz: microcrystalline grain-replacive and drusiform pore-filling	—	
7. Mechanical compaction	—	
8. Chemical compaction	—	
9. Grain dissolution: intraparticle, moldic and vugular porosity	—	
10. Saddle dolomite filling primary and secondary pores	—	
11. Macrocrystalline quartz filling primary and secondary pores	—	
12. Macrocrystalline calcite filling primary and secondary pores	—	
13. Prismatic and fibro-radiated dawsonite filling primary and secondary pores	—	
14. Macrocrystalline baryte filling secondary pores	—	
15. Bitumen filling primary and secondary pores	—	

**Figure 12:** Diagenetic processes and products interpreted for clastic deposits. Thicker and thinner or dashed lines correspond to more and less intense processes and products, respectively.

## 4.2. Lithotypes distribution

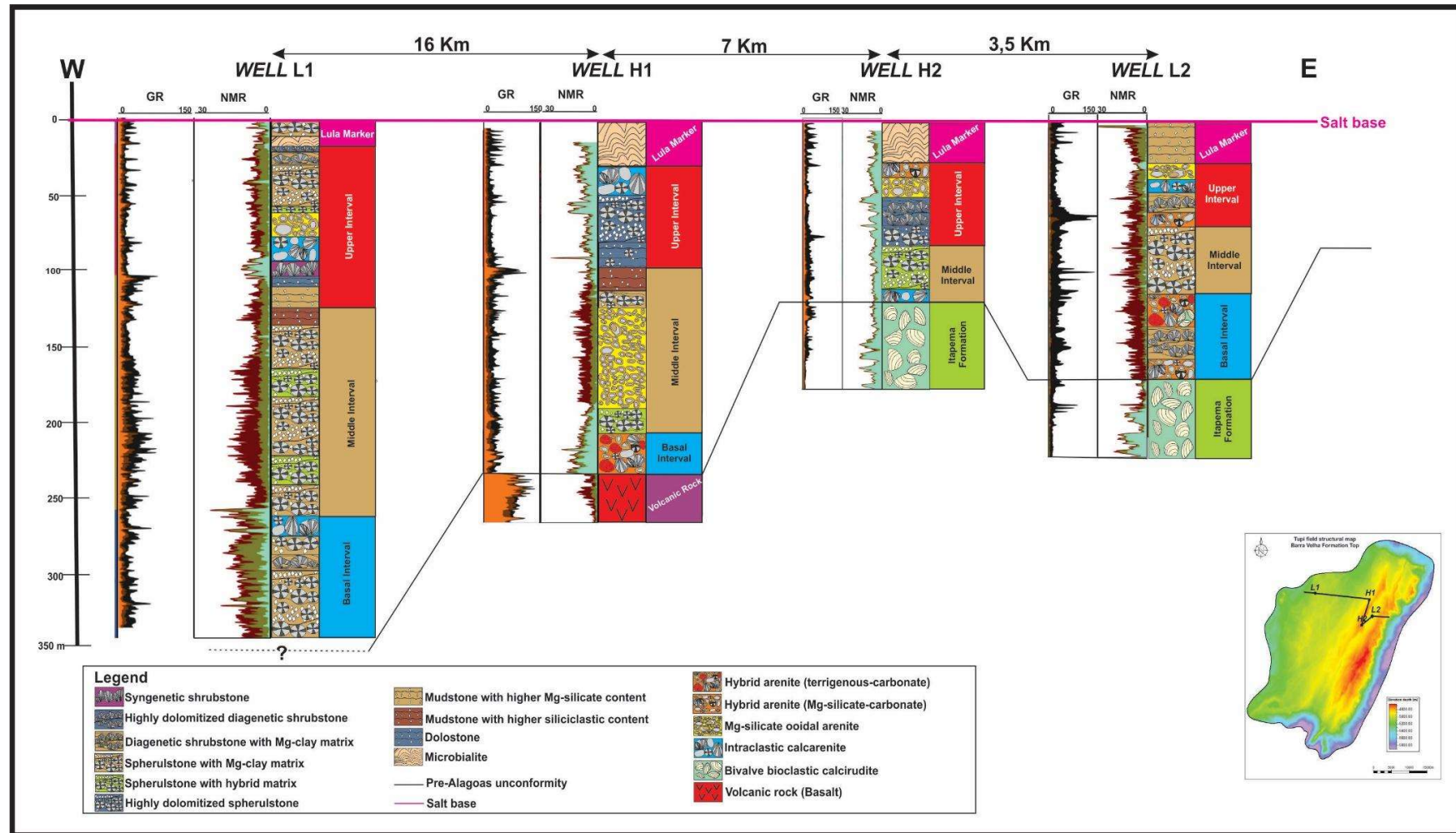
Figure 13 illustrates a schematic W-E section with the main lithotypes identified in the four studied wells from the Tupi Field, and their lateral variation between depositional lows and highs. The characterization of the lithotypes allowed the subdivision of the deposits from the Barra Velha Formation into four main intervals entitled, from bottom to top: Basal, Middle, Upper and the Lula Marker. Well L1 shows the most complete and thickest record of all the intervals, as it is situated at the lowest depositional situation. The bottom of well H1 is

represented by volcanic rocks of the Camboriú Formation, while the bottom of wells H2 and L2 is defined by the Pre-Alagoas unconformity with the Itapema Formation, represented by bivalve bioclastic calcirudites.

#### **4.2.1. Basal Interval**

The Basal Interval is recorded in wells H1 and L2 by the occurrence of clastic deposits, generated by the erosion of the Camboriú, Piçarras and Itapema formations along the exposed high.

The basal contact of Barra Velha Formation was not cored in well L1. The Basal Interval from well L1 is constituted by spherulstones with laminated Mg-silicate matrix and intraclasts. Above those, intraclastic calcarenites are intercalated with spherulstones with hybrid matrix, with high sulfur values (1.4% registered at this well), at the top of the interval. In well L2, this interval is composed by hybrid arenites with fragments of volcanic rocks from the Camboriú Formation, bioclastic calcirudites from the Itapema Formation, and Mg-silicate arenites from the Piçarras Formation. These hybrid arenites were generated by the erosion of the exposed high.



**Figure 13:** Schematic W-E section at Tupi Field showing the distribution of the main lithotypes through the analyzed wells and stratigraphic intervals. (GR = Gamma ray spectral log (potassium in orange, thorium in brown, uranium in black); NMR= Nuclear magnetic resonance log (free-fluid in blue, clay bound water in brown, capillary bound water in pale green).

In well H1, this interval presents hybrid arenites with volcanic fragments eroded from the Camboriú Formation. The Basal Interval is not recorded in well H2, probably due to the lack of deposition on the high.

#### **4.2.2. Middle Interval**

In well L1, the Middle Interval is composed mainly by spherulstones with laminated Mg-silicate matrix, in places showing a higher siliciclastic content, and locally by diagenetic shrubstones. At the top of the interval, there are mudstones with a higher siliciclastic content, coinciding with high sulfur contents (1.1%), and with increased potassium content in spectral gamma ray log. In well L2, as in L1, this interval is dominantly represented by spherulstones with laminated Mg-silicate matrix, with less siliciclastic content than at well L1.

In well H1, the Middle Interval comprises predominantly Mg-silicate ooidal arenites, which were deposited on the high context, under higher energy conditions. At the top of the interval, mudstones with higher siliciclastic content are also reflected in the spectral gamma ray log, as also observed in well L1.

In well H2, this interval is composed by intraclastic calcarenites that unconformably cover bivalve bioclastic calcirudites of the Itapema Formation.

Above the calcarenites, there are spherulstones and diagenetic shrubstones with

hybrid matrix, coinciding with an increase in potassium content in the spectral gamma ray log.

#### **4.2.3. Upper Interval**

In well L1, the Upper Interval is characterized by the occurrence of mudstones with high Mg-silicate content, covered by dolostones and syngenetic shrubstones. Above those deposits intraclastic arenites and Mg-silicate ooidal arenites reflect higher depositional energy. Above those lithotypes, there are cycles of spherulstones and diagenetic shrubstones with laminated Mg-silicate matrix, occasionally with higher siliciclastic content at the base. At the uppermost part of the Upper Interval, there are dolomitized diagenetic shrubstones with lamellar magnesite aggregates, with dissolution and intense replacement of the Mg-silicate matrix.

In well L2, this interval is dominated by diagenetic shrubstones with laminated Mg-silicate matrix, intercalated with ooidal arenites, intraclastic calcarenites and Mg-silicate-carbonate hybrid arenites. Clastic deposits are more abundant in the Upper Interval of well L2 than at well L1, due to its location closer to the high.

In well H1, this interval is mainly composed by dolomitized spherulstones with lamellar magnesite aggregates and by dolostones, covered at the top by

intraclastic calcarenites. In well H2, dolomitized diagenetic shrubstones and spherulstones with lamellar magnesite aggregates occur, locally with syngenetic shrubstones. At the top of the Upper Interval in well H2, as in well H1, there are Mg-silicate-carbonate hybrid arenites and ooidal arenites. Mg-silicate matrix was totally replaced and dissolved in this interval of both wells, owing to their high depositional context.

#### **4.2.4. Lula Marker**

In the spectral gamma ray logs of all the studied wells, the Lula Marker typically shows higher values of uranium, probably related to an increase in the organic matter content at this interval.

In well L1, the Lula Marker is composed by mudstones with high Mg-silicate content and the highest TOC value (5%) in the well, covered by microbialites. Those deposits are superimposed by spherulstones and diagenetic shrubstones with Mg-silicate matrix. In well L2, this interval is constituted by mudstones with a higher content of Mg-silicate matrix.

In wells H1 and H2, there are microbialites at this interval. Well H2 shows the thickest Lula Marker (15 m) among the studied wells, composed by intercalated microbialites and strongly dolomitized spherulstones with lamellar magnesite

aggregates. In well H2, the highest TOC (0.2% to 0.5%) and sulfur contents (0.1% to 0.2%) were recorded at the Lula Marker Interval.

### **4.3. Diagenetic processes and products along the Tupi Field**

Figure 14 shows a schematic W-E section representing the distribution of the main diagenetic events that most affected the rocks in the studied wells. The Mg-silicate matrix and ooids show their best preservation at the wells from depositional lows, while at well H1, it was locally preserved at the Middle Interval and at the Lula Marker. Mg-silicate matrix and ooids were not preserved in any interval of well H2.

The replacement of Mg-silicate matrix by calcite spherulites and shrubs occurs in all the wells, with more limited occurrence of shrubs at the well H1. The replacement of Mg-silicate matrix and ooids by dolomite was more intense at the Upper Interval and Lula Marker in well L1 and was locally important in the Middle and Upper intervals and at Lula Marker from well L2. In the wells from the depositional high, replacement of the Mg-silicate matrix and ooids by dolomite affected a thicker interval, comprising the Middle and Upper intervals and the Lula Marker from both wells. Replacive dolomite represents in average 27 to 31%, with maximum values of 82 to 95% in the wells from the depositional



high, while in the wells from depositional lows its average occurrence is of 9 and 12% and maximum of 45 and 70%. Replacement by dolomite shows an increasing trend towards the Upper Interval in all the wells, except for well L2, which shows an inverse trend of Mg-silicate matrix and ooid preservation (Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022).

Matrix silicification does not show a clear pattern, being more expressive in the Upper Interval of well L1, in the Middle Interval from well L2 and along the whole well H2.

Macrocrystalline calcite replacing the Mg-silicate matrix occurs locally, and usually in small amounts. Dolomite cement filling primary porosity in clastic deposits is more important in the Upper Interval from wells L1 and H2.

Porosity produced by matrix dissolution is the most important type in all the wells, being less significant at the wells from depositional lows (just locally important in the Basal Interval and in the top of the Upper Interval of well L1).

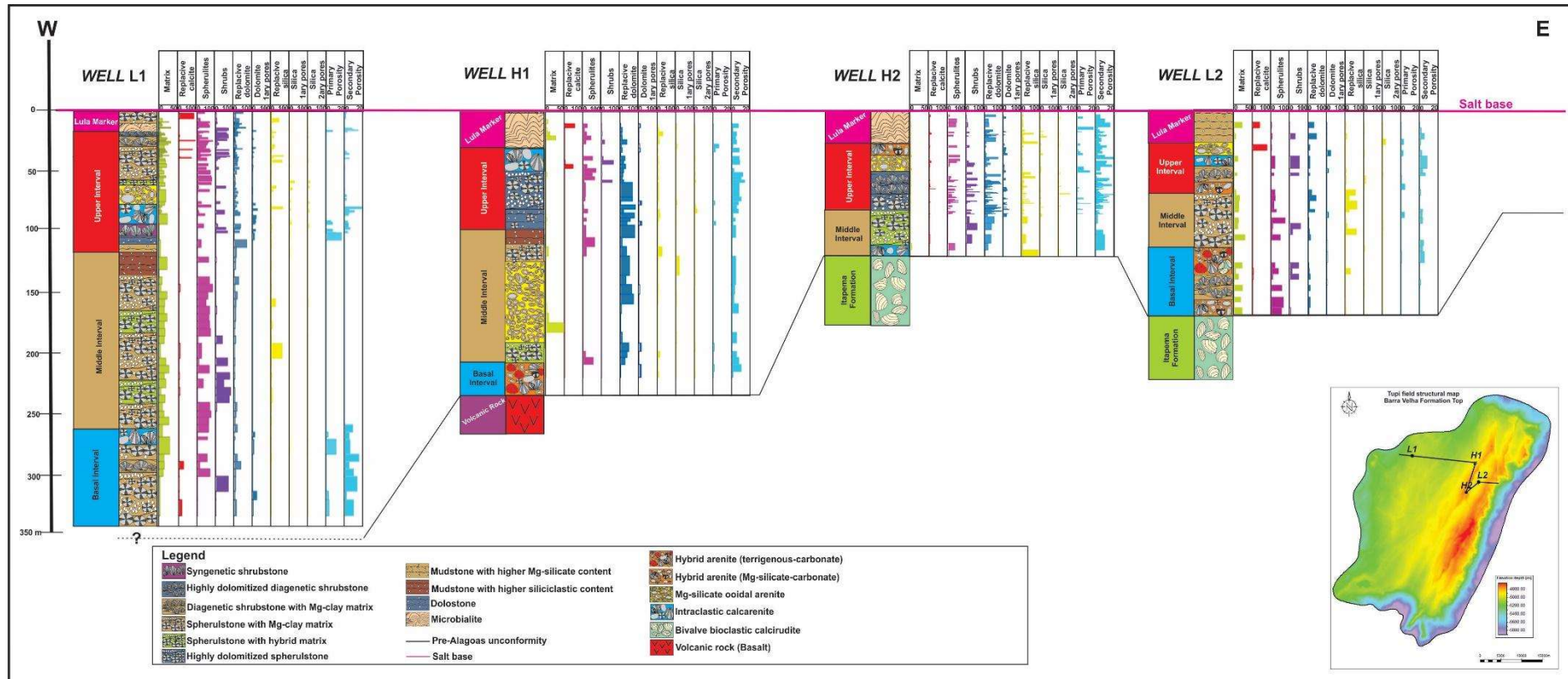
Dissolution porosity was recorded in all the intervals of wells H1 and H2, but it is usually more expressive in the Upper Interval. There is an increase of the porosity from the wells situated at depositional lows to the wells at depositional high, due to the increase of matrix dissolution (Carramal *et al.*, 2022; Carvalho *et al.*, 2022). In the base of the Upper Interval of well L1, some syngenetic

shrubstones show high primary (growth framework) porosity, but with a restrict occurrence.

#### **4.4. Mg-silicates in the Tupi Field**

Magnesian clays constitute a significant part of the Mg-rich phyllosilicate family. Their occurrence, together with eodiagenetic carbonates, and their mineralogical, compositional and stable isotopic variation usually reflects changes in environmental conditions, as the chemistry salinity, pH and in the Mg/Si ratios of lake waters, as in the Eocene Green River Formation (Bristow *et al.*, 2012).

The main Mg-clay minerals that occur in the wells from depositional lows of the Tupi Field correspond to 2:1 clay minerals with 21 to 32 wt.% MgO, as kerolite, magnesium smectites, and kerolite-stevensite mixed-layer. Sepiolite occurs subordinately. Stevensite (Mg-smectite), kerolite and sepiolite are Al-free clay minerals, whereas saponite is a Mg-smectite with some Al content (Pozo and Calvo, 2018). The clay fraction of the deposits at depositional highs is predominantly constituted by micas, and subordinately by ordered illite-smectite mixed-layer, kaolinite, smectite, kerolite and kerolite-stevensite mixed-layer.



**Figure 14:** Distribution of the main diagenetic processes and products at the four studied wells, along a W-E section at Tupi Field.

Netto *et al.* (2022) differentiated the Pre-salt Mg-smectites into stevensite and saponite according to their chemical composition and thermal behavior. After thermal treatment, stevensite shows a 001 reflection at 9.5-9.7 Å, while saponite usually shows two strong and sharp reflections at 12.40 Å and 10.10 Å. They determined the stevensites as containing 0 to 3% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in EDS analyses, and the saponites as containing 3% to 6.5% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

We performed several analyses with the aim of distinguishing between smectite types of samples with lower and higher siliciclastic content. In general, most of the analyzed smectites have the composition of stevensite, presenting less than 3% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Generally, the different species of Mg-silicates cannot be directly associated to specific lithotypes, as already pointed out by Silva *et al.*, (2021) and Netto *et al.*, (2022). The Mg-silicate matrix commonly shows heterogeneous fabric, laminated, peloidal and with variable content of siliciclastic silt grains. Heterogeneous shrinkage and transformation features, commonly occur in the same thin section that presents well-preserved lamination (Silva *et al.*, 2021). Shrinkage features range heterogeneously from planar, in laminated matrix areas, to rounded, and peloids.

#### **4.4.1. Kerolite**

Kerolite occurs in almost all the lithotypes, mainly in the spherulstones (45%) and diagenetic shrubstones (22%), and subordinately in mudstones with more preserved Mg-silicate matrix (4%) from the depositional lows. The samples composed mainly by kerolite usually have the lowest siliciclastic contents (average of 0.53%).

Kerolite usually occurs laminated and with high birefringence (Fig. 15A). The matrix of some samples with kerolite present a heterogeneous texture, with laminated, peloidal and intraclastic textures in the same thin section (Fig. 15B). Locally, kerolitic intraclasts in spherulstones and diagenetic shrubstones (Fig. 15C) were also replaced by spherulites and shrubs. Kerolite also occurs as Mg-silicate ooids and intraclasts, in ooidal arenites, hybrid arenites and intraclastic calcarenites.

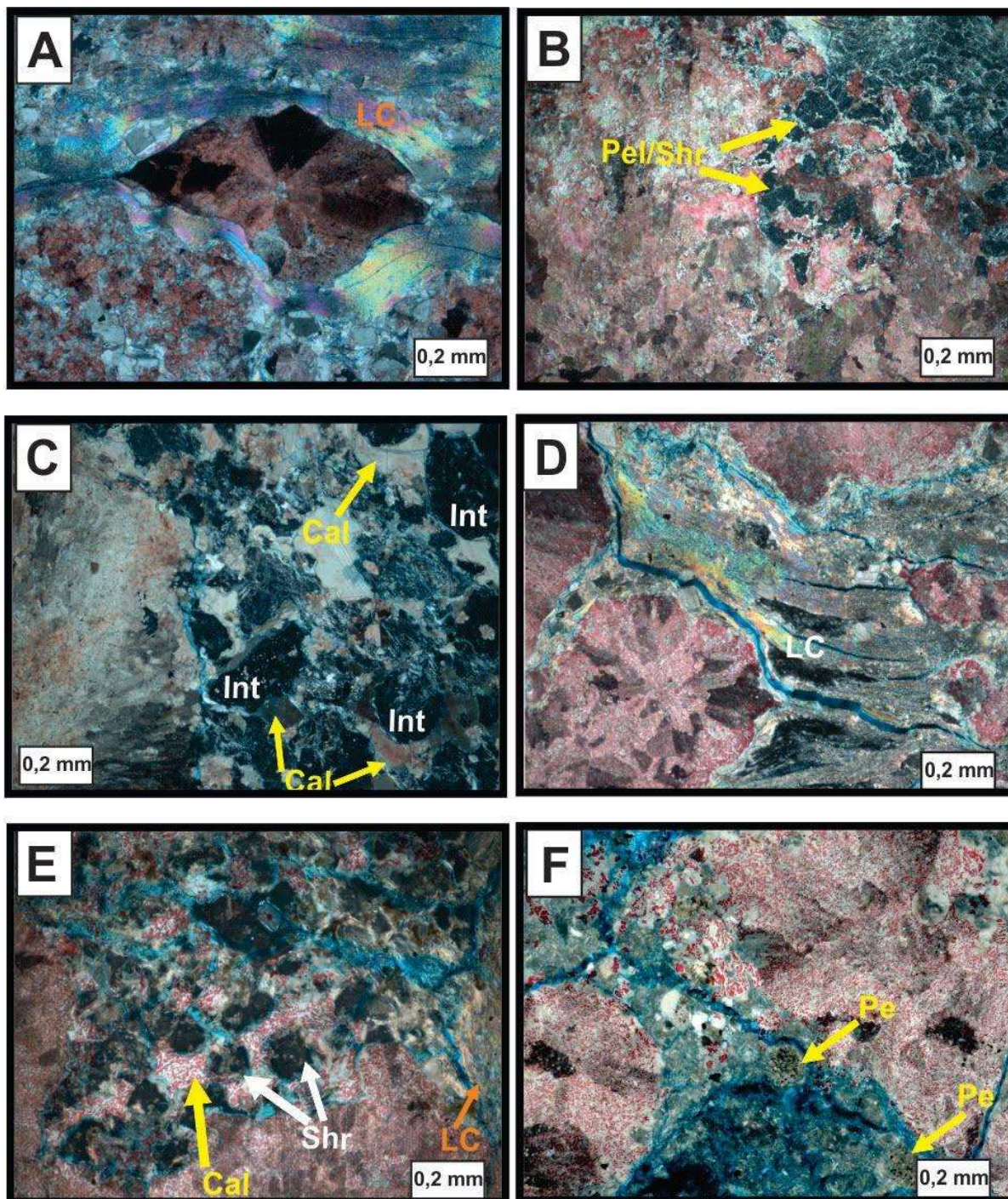
#### **4.4.2. Kerolite-stevensite mixed-layer**

Kerolite-stevensite mixed-layer occur typically in spherulstones (52%) and diagenetic shrubstones (37%), and subordinately in mudstones (5%) from the depositional lows. Besides that, they are subordinately present as ooids

envelopes and Mg-silicate intraclasts in ooidal arenites and intraclastic calcarenites.

The kerolite-stevensite matrix is commonly laminated (Fig. 15D), with high birefringence and frequently with peloids (Fig. 15F) dispersed and as inclusions in the spherulites and shrubs. The peloids stand out from the matrix, as they usually present framboidal pyrite and other constituents, as muscovite flakes (Carramal *et al.*, 2022). Some samples have kerolite-stevensite mixed-layer shrinkage and transformation textures (Fig. 15E), with macrocrystalline calcite filling the shrinkage pores.

The occurrence of kerolite-stevensite mixed-layer is usually associated to a higher siliciclastic content (average of 2.84%, and up to 30% of siliciclastic silt grains). This direct relation of higher siliciclastic content with kerolite-stevensite mixed-layer can be clearly seen in the Middle Interval from well L1, and at the Basal Interval from well L2 (Fig. 18).



**Figure 15:** Main textures observed in the Mg-clays (kerolite and kerolite-stevensite mixed-layer). (A) Spherulstone with laminated kerolitic matrix (LC). (XP). (B) Diagenetic shrubstone presenting heterogeneous kerolitic matrix, with peloidal and transformation/shrinkage textures (Pel/Shr). (XP). (C) Diagenetic shrubstone with kerolitic intraclasts (Int) and late macrocrystalline calcite (Cal) filling shrinkage pores. (XP). (D) Spherulstone with laminated kerolite-stevensite mixed-layer matrix (LC). (XP). (E) Diagenetic shrubstone presenting heterogeneous kerolite-stevensite mixed-layer matrix, with peloidal and transformation/shrinkage (Shr), and locally laminated (LC) textures. (XP). (F) Diagenetic shrubstone presenting heterogeneous kerolite-stevensite mixed-layer matrix with peloids (Pe). (XP).

### 4.4.3. Stevensite

The main lithotypes presenting stevensite are the spherulstones (52%) and diagenetic shrubstones (15%), and subordinately the mudstones (7%) at the depositional lows. The stevensite matrix generally present an average of 2% (and maximum of 9%) of dispersed siliciclastic silt grains. It also occurs subordinately in the hybrid arenites in wells L1 (as Mg-silicate intraclasts and ooids) and L2 (in volcanic fragments, Mg-silicate intraclasts and ooids).

The stevensite matrix is commonly laminated, with variable birefringence. Stevensite peloids occur dispersed in the matrix and as inclusions in the spherulites and shrubs. Stevensite peloids and intraclasts (Fig. 16A) are commonly replaced by spherulites and shrubs. Shrinkage and transformation textures are common, with late macrocrystalline calcite filling the shrinkage porosity (Fig. 16B).

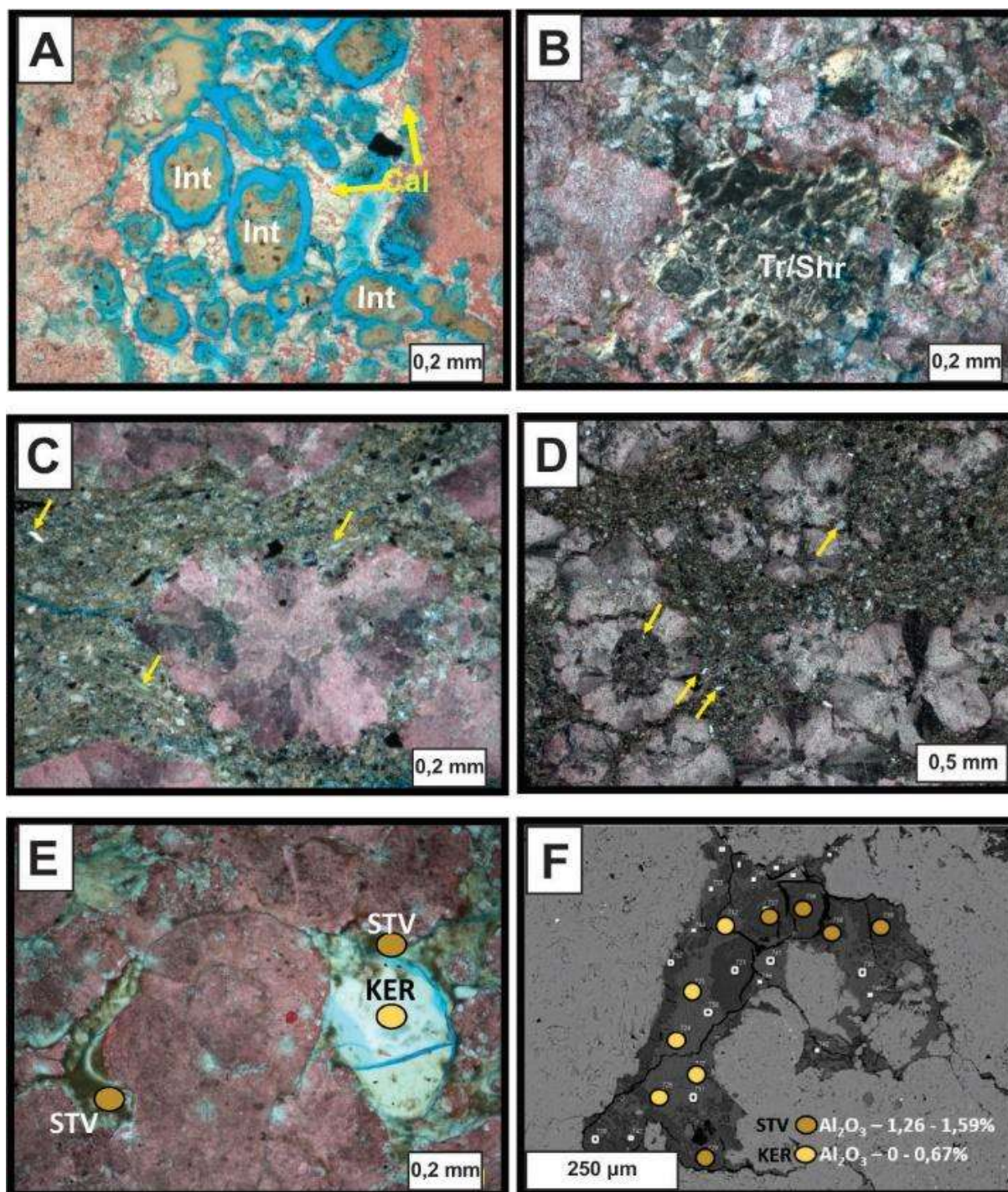
In samples composed of stevensite and kerolite, there is evidence of replacement of a clay with low Al content, probably stevensite, by a clay without Al, probably kerolite (Fig. 16F). This process occurred mainly in the diagenetic shrubstones and in the transitions between spherulstones and diagenetic shrubstones.



Silva *et al.*, (2021) and Netto *et al.*, (2022) interpreted the kerolite-stevensite mixed-layer as a product of stevensite transformation (as proposed by Pozo and Casas, 1999), with kerolite neoformed under lower salinity conditions, and transformed into stevensite and kerolite-stevensite mixed-layer as the salinity increased. Conversely, Carramal *et al.*, (2022) interpreted that kerolite-stevensite and kerolite may have formed through partial or full diagenetic transformation of stevensite, by the dehydration and transformation of the primary stevensite matrix, with resulting contraction and generation of shrinkage pores.

They also considered that these processes may have occurred still under very early subaqueous conditions, probably due to changes in the composition of the lacustrine fluids. This is supported by the petrographic evidence of replacement features between the stevensite and kerolite recorded in the present work.

Consequently, kerolite is considered, at least partially, a product of stevensite transformation, as proposed by Carramal *et al.*, (2022).



**Figure 16:** Main petrographic textures of the analyzed smectites. (A) Diagenetic shrubstone with stevensitic intraclasts (Int) cemented macrocrystalline calcite (Cal) before shrinkage and dissolution. (//P). (B) Diagenetic shrubstone with heterogeneous stevensitic matrix with peloidal and transformation/shrinkage texture (Tr/Shr). (XP). (C) and (D) Muddy spherulstone with hybrid matrix (saponite and siliciclastic silt grains – yellow arrows). (XP). (E) Diagenetic shrubstone with matrix composed by stevensite (STV) relicts, replaced by kerolite (KER). (//P). (F) BSE image of the same sample (E) with EDS analyses of stevensite and kerolite determined according the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

#### 4.4.4. Saponite

Saponite (Fig. 16C, 16D) occurs locally, and only at well L1, commonly in rocks with larger amounts of siliciclastic contents (avg. 20%; max. 28% of siliciclastic silt grains). Saponite generally occurs in rocks with greenish color, commonly muddy spherulstones and mudstones with relatively higher siliciclastic content. The occurrence of saponite coincides with the increase in the potassium content (in spectral gamma ray log), TOC and sulfur contents.

#### 4.4.5. Sepiolite

The occurrence of sepiolite is very restrict, detected only in the Basal Interval of well L2, situated between the two main structural highs from Tupi Field.

Sepiolite constitutes some fibrous Mg-silicate intraclasts, commonly occurring together with other Mg-clay minerals (as kerolite-stevensite mixed-layer and kerolite), at *in situ* deposits (spherulstones and diagenetic shrubstones), and locally at reworked deposits (hybrid arenites). The maximum sepiolite proportion of the clay fraction (47%) corresponds to a hybrid arenite) and the proportion averages 18% in these deposits. The rocks containing sepiolite usually show an average siliciclastic content of 1.2% and maximum of 5% (hybrid arenites).

As sepiolite generally occurs as intraclasts, even in the *in situ* deposits, and only at the Basal Interval from well L2, where it is remarkable the reworking of deposits of the exposed highs (from Camboriú, Piçarras and Itapema formations), it was probably formed in the rift section, eroded from the highs, and redeposited in well L2 area.

#### **4.4.6. Mg-clays occurrence at depositional highs**

The preservation of magnesian clays was not favored at depositional highs. In well H1, Mg-silicates were recorded only in the Middle Interval, in ooidal arenites (kerolite) and spherulstones (smectite). The clay fraction of basal and upper intervals corresponds only to mica, illite-smectite and kaolinite.

Although there is no Mg-silicate matrix identified in the petrography of well H2, XRD analyses recorded locally some smectite and kerolite-stevensite mixed-layer. The Mg-silicate relicts in the wells located at depositional highs were only detected by XRD and automated mineralogical map by SEM analyzes (Table 4 – well H2). In almost all the analyzed samples, the XRD analyses of the clay fraction indicated the predominance of micas. Automated mineralogical map by SEM analyzes recorded less than 1% of Mg-silicate. The expressive volume of dolomite and silica, as well as the petrographic evidence of replacement and

dissolution of the matrix suggest that the Mg-silicates were also formed at the depositional highs.

Magnesian clays without Al are more susceptible to a complete dissolution, presenting dissolution rates much faster than other clay minerals (Tosca and Wright, 2015). Consequently, the dissolution of Mg-clays can release all their Mg and Si ions to solution, favoring dolomite and silica precipitation.

#### **4.4.7. Isotopic evidence**

As the spherulites and diagenetic shrubs were precipitated during very early diagenesis, their environmental/chemical precipitation conditions may reflect those under which were formed the Mg-silicates that they replaced. Therefore, the isotopic values of shrubs and spherulites, were plotted in relation to the species of Mg-silicate they replaced: kerolite, stevensite, and saponite and they were also differentiated by the stratigraphic interval (Fig. 17).

At the Basal Interval of well L1, where stevensite predominates, the shrubs and spherulites replacing stevensite show high  $\delta^{18}\text{O}$  VPDB values (Fig. 17), consistent with the high salinities attributed to the environment of formation of this clay

Well L1															
Sample	Lithofacies	XRD - Clay fraction							Automated mineralogical map by SEM (QEMSCAN)						
		% Clay fraction	ESM	KER	KSS	MIC	ISO	CAU	Mg-clay minerals and Mg-micas	Al-Smectites	Al-Illite+Al-Smectites	K-Feldspar	Quartz	Dolomite	Calcite
1	Diagenetic shrubstone								0,0054	0,0723	0,1920	12,7937	41,5722	41,3967	1,8763
2	Diagenetic shrubstone	?	0	0	0	TR	0	0							
3	Diagenetic shrubstone	-	0	0	0	TR	0	0							
4	Diagenetic shrubstone								0,0068	0,0925	0,2364	11,0937	31,2438	51,8206	3,5318
5	Syngenetic shrubstone	-	0	0	0	TR	0	TR							
6	Spherulstone								0,0041	0,1882	0,5845	10,6166	22,2629	65,6547	0,1275
7	Spherulstone								0,0044	0,2026	0,8034	9,9315	24,8612	63,6818	0,1118
8	Diagenetic shrubstone								0,0048	0,0815	0,6628	10,2997	34,4615	54,0617	0,0829
9	Diagenetic shrubstone								28,5125	0,0306	0,0014	4,4425	4,4008	61,4165	0,5577
10	Diagenetic shrubstone	5							10,4653	0,1925	0,2657	6,4625	15,1932	65,9265	0,4195
11	Diagenetic shrubstone	6	0	55	45	0	0	0	7,9332	0,1925	0,2721	7,9584	13,3373	69,3166	0,4361
12	Diagenetic shrubstone	21	0	55	45	0	0	0							
13	Diagenetic shrubstone	8	0	100	0	0	0	0	14,1253	0,0178	0,0009	8,4408	2,9625	72,4975	0,7233
14	Spherulstone	18	0	100	0	0	0	?							
15	Spherulstone	13	0	98	0	2	0	0							
16	Spherulstone	43	0	77	23	0	0	0							
17	Spherulstone	12	0	83	3	0	14	0	14,4800	0,0500	0,0095	4,3418	9,9702	70,2930	0,3929
18	Diagenetic shrubstone	17	0	100	0	0	0	0	23,5252	0,0424	0,0020	3,7746	5,2018	66,1542	0,8007
19	Diagenetic shrubstone	12	0	30	70	0	0	0							
20	Spherulstone	26	0	16	84	TR	0	0							
21	Spherulstone	37	0	44	56	0	0	0							
22	Mudstone	24	0	10	81	1	8	0	0,0103	0,1736	0,0007	12,8371	35,4145	49,3879	0,1756

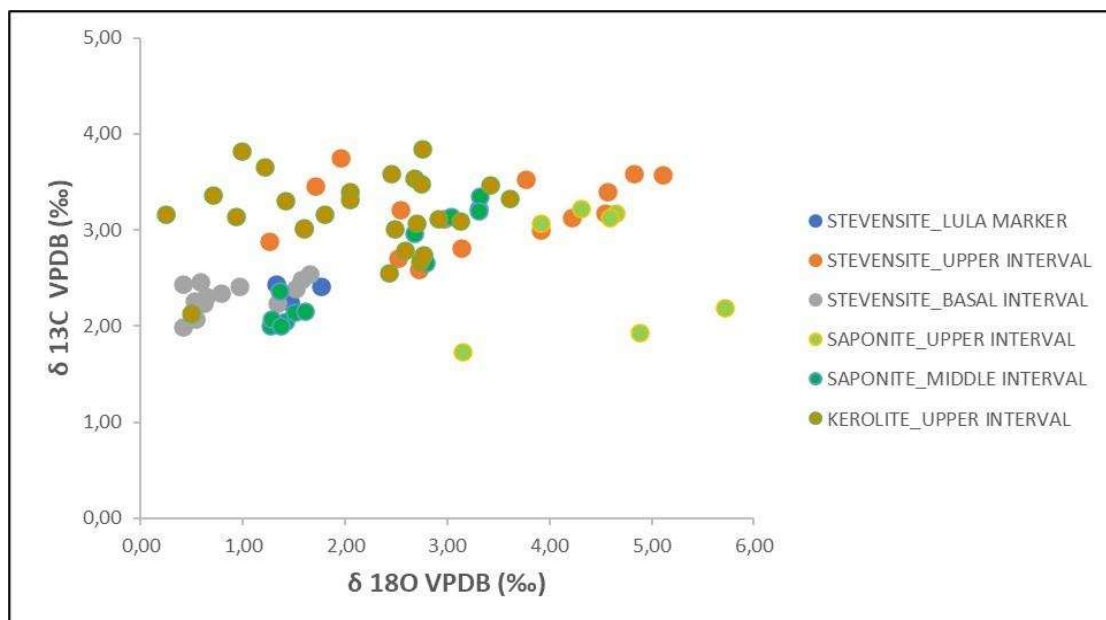
  

Well H2																
Sample	Lithofacies	XRD - Clay fraction							Automated mineralogical map by SEM (QEMSCAN)							
		% Clay fraction	MIC	KSS	ISO	CAU	KER	ESM	Mg-clay minerals and Mg-micas	Al-Smectites	Al-Illite+Al-Smectites	K-Feldspar	Quartz	Dolomite	Calcite	Pores
1	Spherulstone	?	-	-	-	-	-	-	0,0059	0,0000	0,2183	0,0859	24,9103	50,1126	19,0651	4,8782
2	Microbialite/Spherulstone	1	100	-	-	-	-	-								
3	Microbialite/Spherulstone	1	-	-	-	-	-	-	0,0069	0,0000	0,4430	0,2195	15,5155	77,0981	1,8251	4,5056
4	Spherulstone	TR	100	TR	-	-	-	-	0,0019	0,0000	0,0265	0,0005	21,6480	33,4749	34,5132	9,2557
5	Mudstone	1	100	-	-	-	-	-								
6	Dolostone	?	100	-	-	-	-	-								
7	Microbialite	1	RR	-	-	-	-	-	0,0068	0,0000	0,3302	0,0881	10,7910	66,3765	17,5294	3,8291
8	Microbialite	?	RR	-	-	-	-	-								
9	Microbialite	1	100	-	-	-	-	-								
10	Dolostone	1	-	-	-	-	-	-								
11	Spherulstone	-	-	-	-	-	-	-								
12	Spherulstone	TR	-	-	-	-	-	-								
13	Microbialite/Spherulstone	1	10	-	-	-	-	-								
14	Spherulstone	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0000	0,0439	0,0018	15,0259	50,4296	30,4846	2,6525
15	Spherulstone	1	RR	-	-	-	-	-								
16	Dolostone	1	TR	100	-	-	-	-								
17	Mudstone	1	100	-	-	-	-	-								
18	Mudstone	1	100	-	-	-	-	-								
19	Diagenetic shrubstone	1	100	-	-	-	-	-								
20	Spherulstone	TR	-	-	-	-	-	-								
21	Spherulstone	1	100	TR	-	-	-	-	0,2825	0,0000	2,7685	14,6904	12,7292	42,7820	17,4345	1,2849
22	Diagenetic shrubstone	4	100	-	TR	-	-	-								
23	Dolostone with spherulites	1	100	-	TR	-	-	-	0,0250	0,0000	0,1718	0,0061	26,4449	54,0549	15,7591	2,5384
24	Mudstone	1	100	-	-	-	-	-								
25	Mudstone	TR	95	-	-	5	?	-	0,0280	0,0171	0,6076	0,8847	30,7209	34,3045	28,6536	0,0976
26	Diagenetic shrubstone	?	RR	-	RR	-	-	RR	0,0132	0,0006	0,1497	0,0225	14,9313	22,0733	53,7111	8,4375
27	Diagenetic shrubstone	?	RR	-	-	-	-	-	0,0171	0,0000	0,1973	0,0513	19,3901	33,1300	34,9750	4,2871
28	Mg-silicate oxidized arenite	1	-	-	-	-	-	-								
29	Spherulstone	?	-	-	-	-	-	-	0,0003	0,0000	0,0052	0,0000	33,1620	28,5742	34,8253	2,7018
30	Spherulstone	?	-	-	-	-	-	-								
31	Mudstone	4	100	-	-	-	-	-	0,0249	0,0000	2,0820	1,0832	28,7412	16,3357	49,7334	0,1214
32	Diagenetic shrubstone	TR	81	-	-	19	?	-	0,0293	0,0000	1,9674	2,5979	20,2783	30,8042	43,3971	0,1188
33	Spherulstone	1	89	-	11	-	-	-								
34	Spherulstone	1	100	-	-	-	-	-	0,0062	0,0000	0,0610	0,0006	30,2444	42,9321	25,3433	0,0865
35	Mudstone	1	100	-	TR	-	-	-								
36	Mudstone	TR	100	-	-	-	-	-								
37	Diagenetic shrubstone	-	88	-	12	-	-	-	0,2121	0,0006	1,4644	0,7370	32,7167	56,2192	3,8128	3,6757

**Table 4:** Results of XRD and automated mineralogical map by SEM analyzes performed at the wells L1 and H2. SME=smectite, KER=kerolite, KSS=kerolite-smectite mixed-layer, MIC=mica, ISO= ordered illite-smectite-mixed layer, KAO=kaolinite, TR= trace content, RR= rare content, ? =doubt about the occurrence, - =0% of occurrence of the constituent, empty cells= samples without analyzes.

species (Hay et al., 1995; Pozo and Casas, 1999). At the Upper Interval, where kerolite is the main Mg-silicate, the shrubs and spherulites replacing kerolites have lower  $\delta^{18}\text{O}$  VPDB values than those from calcitic aggregates replacing stevensite (Fig. 17). The shrubs and spherulites replacing saponite from Middle Interval show lower  $\delta^{18}\text{O}$  VPDB values, than from calcitic aggregates replacing saponite at the Upper Interval.

The isotopic analyses of Mg-silicates from the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya analyzed by Hay *et al* (1995) show generally lower kerolite  $\delta^{18}\text{O}$  values, related to formation under lower salinity, than those of stevensite, assigned to higher salinity conditions. They attributed those variations to variable mixing of dilute groundwater and saline, alkaline lake water.



**Figure 17:** Carbon and oxygen isotope ratios of shrubs and spherulites in well L1 discriminated according to the replaced Mg-silicates.

Experiments by Tosca and Masterson, (2014) verified that salinity, pH and the Mg/Si ratio are the main factors controlling the precipitation of the different species Mg-silicates. In environments with low salinity, high Mg/Si and high pH, kerolite-like products dominate, whereas in environments with high salinity and Mg/Si ratios, stevensite-like products are favored under high pH. Lower Mg/Si ratio of the solution leads to sepiolite-like products.

The predominant occurrence of stevensite at L1 well, in the lower depositional context, and the absence of exposure features (root traces, dissection cracks, seismic unconformities), indicate that the high salinity conditions were not related to pedogenetic/palustrine, as reported in some occurrences of those Mg-silicates in the Madrid Basin (Pozo and Casas, 1999).

Saline lacustrine systems, as those where the Barra Velha Formation and equivalent Pre-salt units were deposited, are characterized by sporadic water influx and intense evaporation, and commonly present stratification of their water column. Stratification may be produced by differences in the temperature and/or of salinity of the water, both aspects promoting a contrast in the density from a bottom (hypolimnion) to an upper layer (epilimnion). In thermally-stratified water bodies, those layers are separated by a surface of abrupt temperature contrast (thermocline) (Renaut and Gierlowski-Kordesch, 2010).



In saline stratified (meromitic) lakes, the basal layer (monimolimnion) and the surface layer (mixolimnion) are separated by a surface of compositional contrast, the chemocline. The salinity may be induced by dissolution of preexisting salts, rocks, or inflow from saline springs. The evaporative concentration of some lakes can be improved during dry periods, with the increase of water salinity and density (Renaut and Gierlowski-Kordesch, 2010).

The elevated salinity and alkalinity of some lakes is related to magmatism. Basaltic volcanism recorded by Gomes *et al.*, (2009) across the Outer High of Santos Basin during deposition of the Barra Velha Formation may have contributed to develop and maintain elevated alkalinity and salinity in the lacustrine system. The alteration of volcanic materials and associated hot springs may have contributed to increase the salinity and alkalinity in the of the lake bottom waters, favoring the formation of stevensite, a clay mineral typically related to higher salinity condition, as in the Amboseli Basin (Hay *et al.*, 1995), and the Madrid Basin (Pozo and Casas, 1999). In Lake Bogoria, Kenya (Renaut and Tiercelin, 1994), the most significant sources of fluids are the dilute meteoric recharge and the saline hydrothermal inflow, which, together with a semi-arid climate, promoted stratification of the lake body. (Renaut and Tiercelin, 1994).

As observed in Lake Bogoria, magmatic and hydrothermal activity may have contributed to the deposition of the Barra Velha Formation in an alkaline, saline, stratified lacustrine system. The salinity stratification of the lake may have played an important role on the syngenetic and early diagenetic origin of the deposits, promoting the deposition of Mg-silicate phases and their dissolution and/or replacement by calcite, dolomite or silica (De Ros, 2018). Such stratified, alkaline and saline system would present a chemocline between a basal, stevensite-precipitating monimolimnion and an upper, calcite-precipitating mixolimnion. Oscillation of the chemocline would offer a better explanation for the observed high-frequency intercalations of the characteristic Barra Velha facies than hypothetical level variations of the vast lacustrine system (De Ros, 2018).

#### **4.4.8. Mg-clays occurrence along the Tupi Field**

The distribution of Mg-silicates along the Tupi Field is represented in Figure 18. Well L1, situated in the lowest depositional situation, presents the thickest preserved Mg-silicates record throughout the Barra Velha Formation. Stevensite predominates in its Basal Interval and does not occur in the same stratigraphic interval of the other wells. As stevensite precipitation is ascribed to high salinity

conditions, its distribution is assigned to high salinity conditions at the bottom of a stratified lake. This condition of high salinity was probably achieved due to volcanic and hydrothermal activity penecontemporaneous to the deposition.

The Middle Interval of L1 is characterized by the predominance of kerolite-stevensite mixed-layer and larger siliciclastic input, attributed to hypopycnal plumes bringing the siliciclastics and diluting the lake water. This higher siliciclastic input, corresponding to increased potassium in the spectral gamma ray log, was also verified in wells H1 and H2. The Middle Interval of well L1 also shows an upward increase in kerolite content, as well as saponite, due to the input of diluted water in the lake.

Kerolite predominates in the Upper Interval from wells L1 and L2, with subordinate occurrence of kerolite-stevensite mixed-layer and of stevensite and saponite (only at well L1). That predominance of kerolite at this interval indicates decreased salinity, as compared to the Basal Interval, or changes in Mg/Si ratio or pH.

The clay fraction from the Basal Interval of well H1 is composed of mica, illite-smectite mixed-layer and kaolinite, possible products of alteration of volcanic and siliciclastic rocks. In the Middle Interval, the ooidal arenites are composed of kerolite, whereas the spherulstones are composed of smectite. The clay

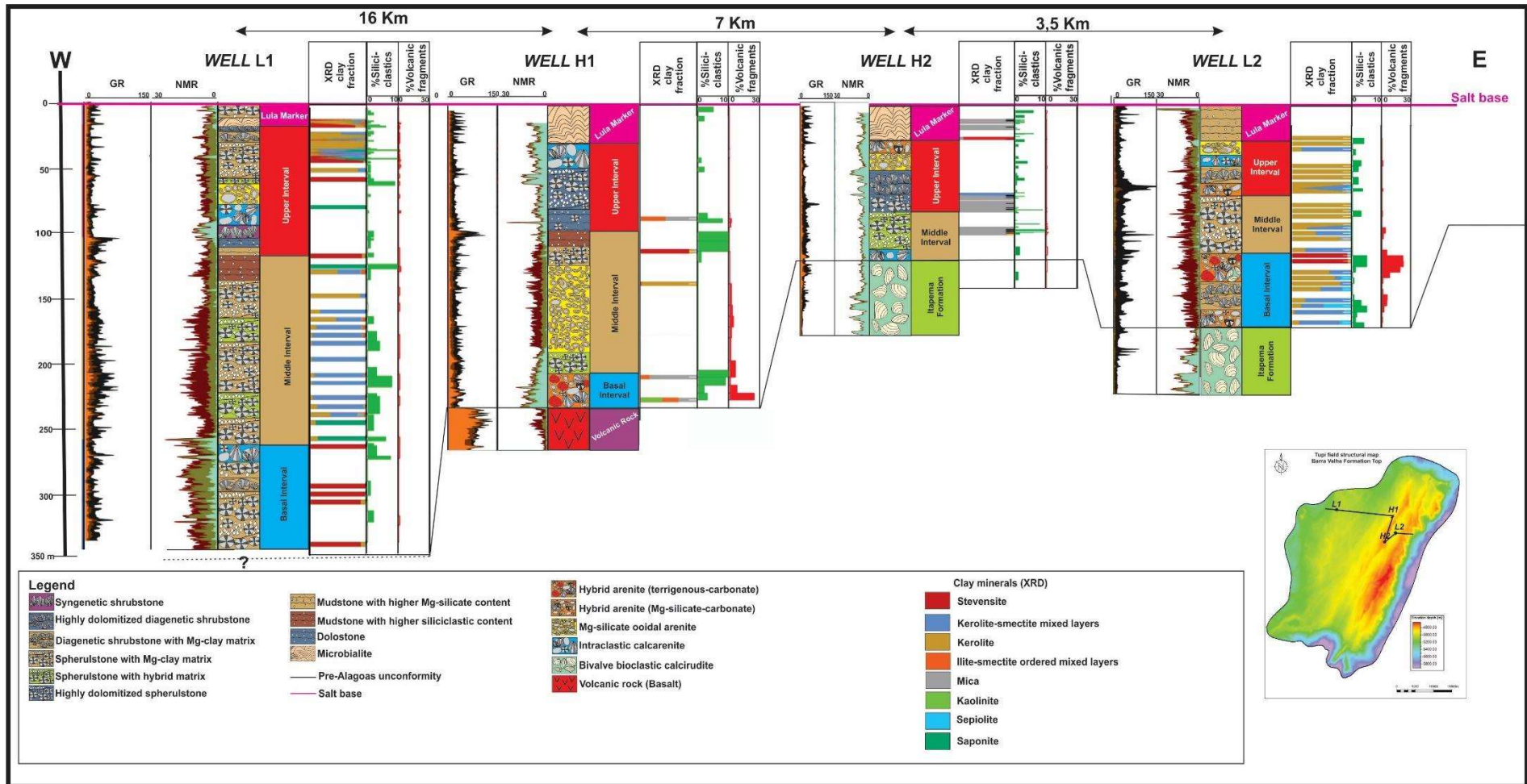
fraction of well H1 Upper Interval and the Middle and Upper intervals from well H2, is essentially constituted by mica, probably as residual remnants of the clay fraction, after the total dissolution of the Mg-silicates. Such dissolution, verified mainly in the depositional high wells, can be associated to fluctuations in the stratified lake chemocline, with preferential destabilization of the Mg-silicates.

#### **4.5. Reservoir quality aspects**

The variation in reservoir quality along the analyzed wells can be evaluated in porosity (%) vs permeability (mD) plots for the *in situ* lithotypes (Fig. 19A) and reworked lithotypes (Fig. 19B).

The *in situ* samples with the lowest values of porosity (less than 5%) and permeability (less than 0.1 mD) correspond to lithotypes with preserved Mg-silicate matrix (spherulstones, muddy spherulstones, diagenetic shrubstones and mudstones; Fig. 19A).

Those deposits are more common in the wells from the low depositional areas. Lithotypes with partial dissolution of Mg-silicate matrix present relatively higher porosities (between 10 and 17%).

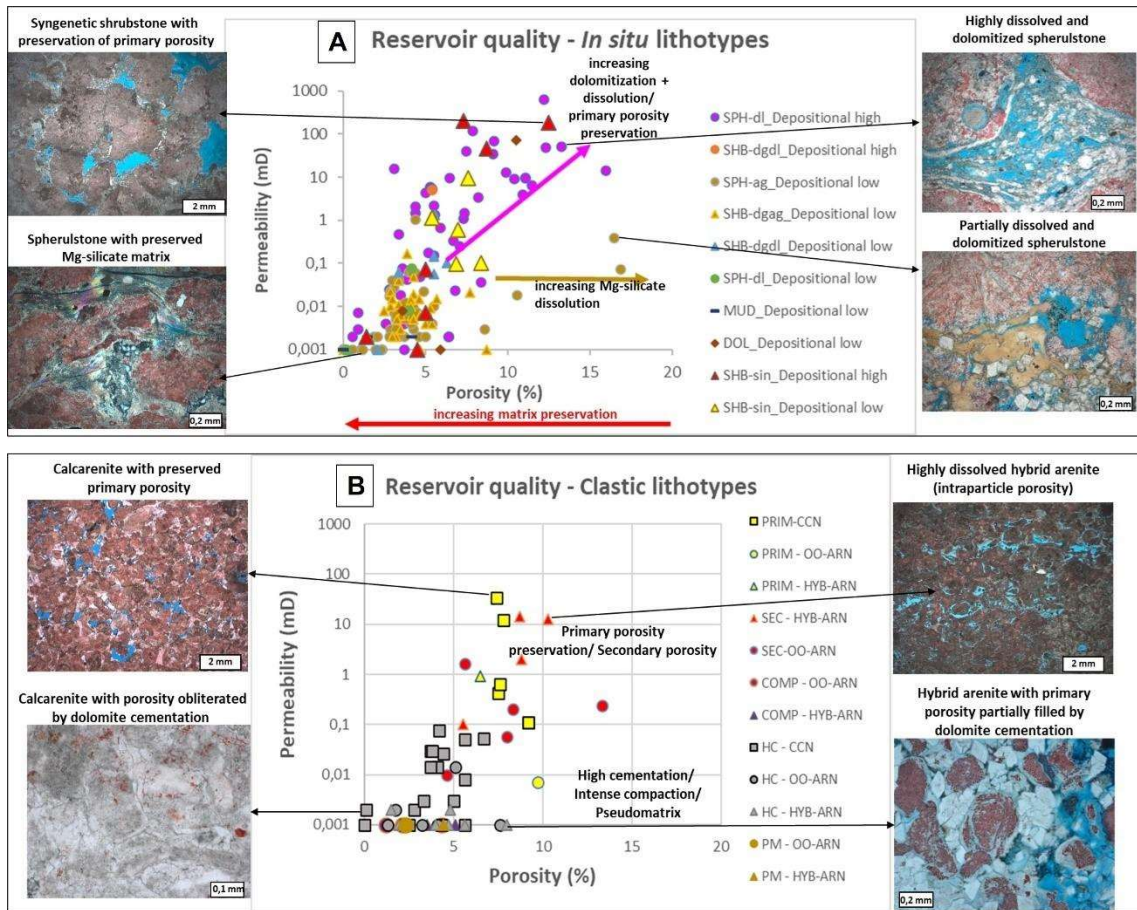


**Figure 18:** W-E section along the Tupi Field, showing the variation of gamma ray and nuclear magnetic resonance log signatures of the lithotypes, their Mg-silicate composition, distribution of siliciclastic silt grains and volcanic fragments. (GR = Gamma ray spectral log (potassium in orange, thorium in brown, uranium in black); NMR= Nuclear magnetic resonance log (free-fluid in blue, clay bound water in brown, capillary bound water in pale green).

---

The lithotypes with higher porosities (above 10%) and permeabilities (above 10 mD) correspond to spherulstones and diagenetic shrubstones with complete dissolution of Mg-silicate matrix, or to syngenetic shrubstones with preservation of the primary porosity (Fig. 19A). The reservoir quality of dolomitized spherulstones and diagenetic shrubstones range from moderate to good, depending on the intensity of dolomitization. Those with strong dolomitization tend to show moderate porosities and permeabilities, while those with moderate to weak dolomitization show a better reservoir quality. These cases typically occur in depositional highs.

According to their reservoir quality, the clastic deposits were separated in two groups (Fig. 19B). One is characterized by permeability values lower than 0.1 mD, porosity values lower than 7%. Their low permeability and porosity values result of a cementation average of 19% due to abundant dolomite, quartz and calcite cements filling the primary interparticle porosity, or by intense mechanical compaction that can form pseudomatrix from ductile grain smashing, such as the Mg-silicate intraclasts. The other group is characterized by permeability values higher than 0.1 mD and porosity values between 7 and 13%. It includes reworked lithotypes with preserved interparticle porosity, plus secondary intraparticle and moldic porosity, commonly from the preferential dissolution of Mg-silicate ooids, mostly at depositional highs.



**Figure 19:** Diagrams of porosity (%) x permeability (mD) of the in situ (A) and reworked lithotypes (B). SPH-dl= dolomitized spherulstone, SHB-dgdl= dolomitized diagenetic shrubstone, SPH-ag= spherulstone with Mg-silicate matrix, SHB-dgag= diagenetic shrubstone with Mg-silicate matrix, MUD= mudstone, DOL=dolostone, SHB-sin= syngenetic shrubstone, CCN= calcarenite, OO-ARN= ooidal arenite, HYB-ARN= hybrid arenite, PRIM= primary porosity, SEC= secondary porosity, COMP= high compaction, HC= highly cemented, PM=high pseudomatrix content.

## 5. Conclusions

- The study of Pre-salt deposits in 2 wells at depositional lows (L1 and L2) and 2 wells at depositional highs (H1 and H2) from Barra Velha Formation of Tupi Field, Santos Basin, enabled a characterization of the occurrence of the Mg-silicate deposits and of the associated diagenetic phases.

- The combination of petrographic, XRD and automated mineralogical map by SEM analyses together with NMR log signatures, attested that the Mg-silicates were formed and deposited in all the depositional contexts of the Tupi Field, in the whole Barra Velha Formation. The Mg-silicates were preferentially preserved at the depositional lows and destabilized at the depositional highs.
- At the depositional lows there is a predominance of diagenetic shrubstones and spherulstones with laminated Mg-silicate matrix, and of carbonate/Mg-silicate and carbonate/terrigenous hybrid arenites, while at the depositional highs the main deposits are dolomitized spherulstones and diagenetic shrubstones, and Mg-silicate ooidal arenites.
- The deposits were strongly affected by eodiagenesis, presenting various degrees of replacement of the original Mg-silicate matrix, mainly by calcite spherulites and shrubs, but also by dolomite and silica.
- Lithotypes characteristic of the depositional lows with preserved matrix of magnesian silicates, or strongly dolomitized or silicified, generally have low reservoir quality. Lithotypes with strong dissolution of the Mg-silicate substrate and low to moderate dolomitization/silicification show good reservoir quality.
- Mesodiagenetic and/or hydrothermal processes are subordinate, recorded by the occurrence of saddle dolomite, macrocrystalline quartz, calcite, barite and bitumen.



- The Mg-silicates occurs *in situ*, as laminated matrix and reworked, as ooids and intraclasts. At the depositional lows, they are usually constituted by stevensite, kerolite-stevensite mixed-layer and kerolite, and subordinately by saponite and sepiolite. At the depositional highs, the congruent dissolution of Mg-silicates left a clay fraction constituted mainly by micas, locally with some illite-smectite mixed-layer and kaolinite.
- The partial transformation of stevensite to kerolite occurred locally, preferentially in diagenetic shubstones and at the transition between spherulstones and diagenetic shubstones.
- The preferential diagenetic dissolution of the Mg-silicates at the depositional highs is associated to an enhanced degree of dolomite and silica replacement, as products of the Mg-silicates dissolution.
- The predominance of stevensite and the high  $\delta^{18}\text{O}$  values of associated calcite at the Basal Interval of well L1 indicate conditions of higher salinity, probably at the bottom of a stratified lake. Such conditions may have been related to coeval volcanism and associated hydrothermal activity.
- The predominance of kerolite-stevensite mixed-layer and the larger amounts of siliciclastic silt at the Middle Interval of the wells located at depositional lows are related to the inflow of dilute hypopycnal plumes, which suggest less saline conditions during deposition of this Interval.

- The predominance of kerolite in the Upper Interval of wells L1 and L2 can reflect less saline conditions and/or other changes in the lake stratification, pH or Mg/Si ratios.
- Unravelling the dynamic conditions of the formation and deposition of magnesian silicates that constituted the background of sedimentation of the Barra Velha alkaline lacustrine system, and of their eodiagenetic, mesodiagenetic and hydrothermal alteration is of key importance for understanding the deposition, evolution and quality of the giant Pre-salt reservoirs of Santos Basin, as of equivalent deposits of other South Atlantic basins.

## **Acknowledgments**

The authors acknowledge Petrobras for funding the development of this study, for the availability of data, and for allowing the publication of this article. We also thank the colleagues of all the laboratories from Petrobras Research Center (CENPES) involved in the analyses performed for this study.

## **References**

Alves, D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRAS. Boletim de Geociências da PETROBRAS, 1(2):157-175.

ANP, 2022. Boletim da produção de petróleo e gás natural. Novembro de 2022.

<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-deconteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2022/boletim-novembro.pdf> (accessed

February 06, 2023).

Azerêdo, A. C., L. V. Duarte, and A. P. Silva, 2021, The challenging carbonates from the Pre-salt reservoirs offshore Brazil: facies, palaeoenvironment and diagenesis: Journal of South American Earth Sciences, v. 108, no. December 2020, doi:10.1016/j.jsames.2021.103202.

Barnett, A. J., M. Obermaier, J. Amthor, K. Juk, R. Camara, M. Sharafodin, and M. Bolton, 2018, Origin and significance of thick carbonate grainstone packages in non-marine successions: a case study from the Barra Velha Formation, Santos Basin: AAPG Annual Convention and Exhibition, p. 1–5.

Barnett, A. J., M. Obermaier, J. Amthor, M. Sharafodin, M. Bolton, D. Clarke, and R. Camara, 2021, Origin and Significance of Thick Carbonate Grainstone Packages in Nonmarine Successions: A Case Study from the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazil. in Marcio R. Mello, Pinar O. Yilmaz, and

- Barry J. Katz, eds., The supergiant Lower Cretaceous Pre-salt petroleum systems of the Santos Basin, Brazil: AAPG Memoir 124, p. 155–174.
- Bramkamp, R.A., and Powers, R.W., 1958, Classification of Arabian carbonate rocks: Bulletin of the Geological Society of America, v. 69, p. 1305-1317
- Bristow, T. F., M. J. Kennedy, K. D. Morrison, and D. D. Mrofka, 2012, The influence of authigenic clay formation on the mineralogy and stable isotopic record of lacustrine carbonates: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 90, p. 64–82, doi:10.1016/j.gca.2012.05.006.
- Brown, G. & Brindley, G.W. 1980. X-Ray diffraction procedure for clay mineral identifications. In: G.W. BRINDLEY & G. BROWN (Eds.) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society of London, p. 305-359.
- Bruker AXS GMBH. DIFFRAC.EVA, versão 4.2.0.2. Karlsruhe: Bruker AXS, 2011. CD-ROM. BRUKER AXS GMBH. DIFFRAC.TOPAS, versão 4.2.0.2. Karlsruhe: Bruker AXS, 2011. CD-ROM
- Buckley, J. P., D. Bosence, and C. Elders, 2015, Tectonic setting and stratigraphic architecture of an Early Cretaceous lacustrine carbonate platform, Sugar Loaf High, Santos Basin, Brazil: Geological Society Special Publication, v. 418, no. 1, p. 175–191, doi:10.1144/SP418.13.

Carlotto, M.A., Da Silva, R.C.B., Yamato, A.A., Trindade, W.L., Moreira, J.L.P., Fernandes, R.A.R., Ribeiro, O.J.S., Gouveia, W.P., Carminati, J.P., Qicai, D., Junfeng, Z., and Da Silva-Telles, A.C., 2017, Libra: a newborn giant in the Brazilian Presalt province, in Merrill, R.K., and Sternbach, C.A., eds., Giant Fields of the Decade 2000– 2010: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 113, p. 165–176.

Carminatti, M., J. Dias, and B. Wolff, 2009, From Turbidites to Carbonates: Breaking Paradigms in Deep Waters: no. May, p. 4–7, doi:10.4043/otc-20124-ms.

Carramal, N. G., D. M. Oliveira, A. S. M. Cacela, M. A. A. Cuglieri, N. P. Rocha, S. M. Viana, S. L. V. Toledo, S. Pedrinha, and L. F. De Ros, 2022, Paleoenvironmental Insights From the Deposition and Diagenesis of Aptian Pre-salt Magnesium Silicates From the Lula Field, Santos Basin, Brazil: Journal of Sedimentary Research, v. 92, no. 1, p. 12–31, doi:10.2110/jsr.2020.139.

Carvalho, M.D., Fernandes, F.L., 2021. Pre-salt depositional system: sedimentology, diagenesis, and reservoir quality of the Barra Velha Formation, as a result of the Santos Basin tectono-stratigraphic development. In: Mello, Marcio R., Yilmaz, Pinar O., Katz, Barry J. (Eds.), The

Supergiant Lower Cretaceous Pre-salt Petroleum Systems of the Santos Basin, Brazil: AAPG Memoir 124, pp. 121–154.

Carvalho, A. M., Y. Hamon, O. Gomes De Souza, N. Goulart Carramal, and N. Collard, 2022, Facies and diagenesis distribution in an Aptian Pre-salt carbonate reservoir of the Santos Basin, offshore Brazil: A comprehensive quantitative approach: *Marine and Petroleum Geology*, v. 141, no. April, p. 105708, doi:10.1016/j.marpetgeo.2022.105708.

Chaboureau, A.C., Guillocheau, F., Robin, C., Rohais, S., Moulin, M., and Aslanian, D., 2013, Paleogeographic evolution of the central segment of the South Atlantic during Early Cretaceous times: paleotopographic and geodynamic implications: *Tectonophysics*, v. 604, p. 191–223.

Chang, H. K., M. L. Assine, F. S. Corrêa, J. S. Tinen, A. C. Vidal, and L. Koike, 2008, Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, no. 2, p. 29–46, doi:10.25249/0375-7536.2008382s2946.

Chilingar, G.V., Fairbridge, R.W., and Bissel, H.J., 1967, *Carbonate Rocks, Physical and Chemical Aspects*, Volume 2: Elsevier, 413 p.

Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in edimentary carbonates. *American Association of Petroleum*

Geologists Bulletin 54, 207–250

Contreras, J. Zühlke, R. Bowman, S. and Bechstädt, T. (2010) Seismic stratigraphy and subsidence analysis of the southern Brazilian margin (Campos, Santos and Pelotas basins). *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, p. 1952-1980.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2010.06.007>

Davison, I., 2007, Geology and tectonics of the South Atlantic Brazilian salt basins, in Ries, A.C., Butler, R.W.H., and Graham, R.H., eds., *Deformation of the Continental Crust: The Legacy of Mike Coward*: Geological Society of London, Special Publication 272, p. 345–359.

De Ros, L.F., Goldberg, K., Abel, M., Victorinetti, F., Mastella, L. & Castro, E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the PETROLEDGE® System. In: AAPG ANNUAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 6, 2007, Long Beach, Califórnia. Extended Abstracts, Long Beach, Califórnia.

De Ros, L. F., 2018. Genesis and Evolution of Aptian Pre-salt Carbonate Reservoirs in Southeastern Brazilian Margin. Adapted from oral presentation given at 2018 Brazilian Petroleum Conference, Rio de Janeiro, Brazil, June 19-21, 2018, 43 slides.  
<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.12290.09922>

De Ros, L. F. and Oliveira, D. M. An operational classification system for the South Atlantic Pre-salt rocks: *Journal of Sedimentary Research. In Press.*

Dickson, J.A.D., 1965, A modified staining technique for carbonates in thin section: *Nature*, v. 205, p. 587.

Farias, F., P. Szatmari, A. Bahniuk, and A. B. França, 2019, Evaporitic carbonates in the Pre-salt of Santos Basin – Genesis and tectonic implications: *Marine and Petroleum Geology*, v. 105, no. November 2018, p. 251–272, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.04.020.

Freitas, V. A., Travassos, R.M., and Cardoso, M.B., 2019, Bacia de Santos: Sumário Geológico e setores em oferta. Contratos De Concessão Da 16a Rodada De Concessões de petróleo e gás da Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis: *Direito E-nergia*, v. 2, p. 1–21.

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

Gomes, P. A., Hilsdonk, B., Minken, J., Grow, T. & Barragan, R., 2009, The Outer High of the Santos Basin, Southern São Paulo Plateau, Brazil: Pre-salt Exploration Outbreak, Paleogeographic Setting, and Evolution of the Syn-Rift Structures. Oral presentation at AAPG International Conference and



- Exhibition, Cape Town, South Africa, 2008.
- Gomes, J. P., R. B. Bunevich, L. R. Tedeschi, M. E. Tucker, and F. F. Whitaker, 2020, Facies classification and patterns of lacustrine carbonate deposition of the Barra Velha Formation, Santos Basin, Brazilian Pre-salt: Marine and Petroleum Geology, v. 113, no. December 2019, p. 104176, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.104176.
- Grabau, A.W., 1904, On the classification of sedimentary rocks: American Geologist, v. 33, p. 228-247.
- Hay, R.L., Hughes, R.E., Kyser, T.K., Glass, H.D. and Liu, J., 1995, Magnesium-rich clays of the meerscham mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. Clays and Clay Minerals, v. 43; n. 4, p. 455-466.
- Herlinger, R., E. E. Zambonato, and L. F. De Ros, 2017, Influence of diagenesis on the quality of lower cretaceous Pre-salt lacustrine carbonate reservoirs from northern Campos Basin, Offshore Brazil: Journal of Sedimentary Research, v. 87, no. 12, p. 1285–1313, doi:10.2110/jsr.2017.70.
- Hoefs, J. Stable Isotope Geochemistry. 6th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 285 p.
- Kukla, P. A., F. Strozyk, and W. U. Mohriak, 2018, South Atlantic salt basins – Witnesses of complex passive margin evolution: Gondwana Research, v. 53,

p. 41–57, doi:10.1016/j.gr.2017.03.012.

Leite, C.O.N., Silva, C.M.A., and De Ros, L.F., 2020, Depositional and diagenetic processes in the Pre-salt rift section of a Santos Basin area, SE Brazil: *Journal of Sedimentary Research*, v. 90, p. 584–608

Lentini, M.R., Fraser, S.I., Sumner, H.S. and Davies, R.J. (2010) Geodynamics of the central South Atlantic conjugate margins: implications for hydrocarbon potential. *Petrol. Geosci.*, 16, 217–229.

Lima, B. E. M., and L. F. De Ros, 2019, Deposition, diagenetic and hydrothermal processes in the Aptian Pre-salt lacustrine carbonate reservoirs of the northern Campos Basin, offshore Brazil: *Sedimentary Geology*, v. 383, p. 55–81, doi:10.1016/j.sedgeo.2019.01.006.

Lima, B. E. M., L. R. Tedeschi, A. L. S. Pestilho, R. V. Santos, J. C. Vazquez, J. V. P. Guzzo, and L. F. De Ros, 2019, Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes: *Marine and Petroleum Geology*, no. June.

Mohriak, W. U., B. R. Rosendahl, J. P. Turner, and S. C. Valente, 2002, Crustal architecture of South Atlantic volcanic margins: Special Paper of the Geological Society of America, v. 362, p. 159–202, doi:10.1130/0-8137-

2362-0.159.

Moreira, J., C. Valdetaro, J. Gil, and M. Machado, 2007, Bacia de Santos 2007:

Boletim de Geociências da Petrobras, p. 531–549.

Netto, Paulo R.A., M. Pozo, M. D. da Silva, M. E. B. Gomes, A. Mexias, C. W.

Ramnani, Y. Parizek-Silva, L. Borghi, and A. de M. Rios-Netto, 2022,

Paleoenvironmental Implications of Authigenic Magnesian Clay Formation

Sequences in the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil): Minerals, v.

12, no. 2, p. 1–21, doi:10.3390/min12020200.

Netto, P. R.A., M. Pozo, M. D. da Silva, A. S. Mexias, M. E. B. Gomes, L. Borghi,

and A. M. Rios-Netto, 2022, Authigenic Mg-clay assemblages in the Barra

Velha Formation (Upper Cretaceous) from Santos Basin (Brazil): The role of

syngenetic and diagenetic process: Applied Clay Science, v. 216, no.

November 2021, p. 106339, doi:10.1016/j.clay.2021.106339.

Petrobras, 2020. 9 amazing things you need to know about the most productive

Pre-salt field: <[https://petrobras.com.br/en/news/9-amazing-things-you-](https://petrobras.com.br/en/news/9-amazing-things-you-need-to-know-about-the-most-productive-pre-salt-field.htm)

[need-to-know-about-the-most-productive-pre-salt-field.htm](https://petrobras.com.br/en/news/9-amazing-things-you-need-to-know-about-the-most-productive-pre-salt-field.htm)> (accessed

November 11, 2022).

Pozo, M., and J. Casas, 1999, Origin of kerolite and associated Mg clays in

palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid

- Basin, Spain): *Clay Minerals*, v. 34, no. 3, p. 395–418, doi:10.1180/000985599546316.
- Pozo, M., and J. P. Calvo, 2018, An overview of authigenic magnesian clays: *Minerals*, v. 8, no. 11, p. 1–22, doi:10.3390/min8110520.
- Quirk, D.G. Hertle, M. Jeppesen, J.W. Raven, M. Mohriak, W.U. Kann, D.J. Nørgaard, M. Howe, M.J. Hsu, D. Coffey B. & Mendes, M.P., 2013. Rifting, subsidence and continental break-up above a mantle plume in the central South Atlantic. In: Mohriak, W.U., Danforth, A., Post, P.J., Brown, D.E., Tari, G.C., Nemčok, M. & Sinha, S.T. (eds). *Conjugate Divergent Margins*. Geological Society, London, Special Publication 369, p. 185–214.
- Renaut, R. W., and J. J. Tiercelin, 1994, Lake Bogoria, Kenya Rift Valley - A sedimentological overview: *Sedimentology and geochemistry of modern and ancient saline lakes*, v. 1981, p. 101–123, doi:10.2110/pec.94.50.0101.
- Renaut, R.W. & Gierlowisk-Kordesch, E., 2010. Lakes. In: James N.P., Dalrymple R.W. (eds.) *Facies models 4*. Geological Association of Canada, p. 541-577.
- Riding, R., 2000, Microbial carbonates: The geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms: *Sedimentology*, v. 47, no. SUPPL. 1, p. 179–214, doi:10.1046/j.1365-3091.2000.00003.x.
- Sabato Ceraldi, T., and D. Green, 2017, Evolution of the South Atlantic lacustrine

deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology: Geological Society Special Publication, v. 438, no. 1, p. 77–98, doi:10.1144/SP438.10.

Saller, A., Rushton, S., Buambua, L., Inman, K., Mcneil, R. and Dickson, J.A.D., 2016. Pre-salt stratigraphy and depositional systems in the Kwanza Basin, offshore Angola. AAPG Bulletin, v. 100, p. 1135-1164.

Sharp, Z. 2007. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, New Jersey, 344 p.

Silva, M.D.; Gomes, M.E.B.; Mexias, A.S.; Pozo, M.; Drago, S.M.; Célia, R.S.; Silva, L.A.C.; Netto, P.; Gomes, L.B.; Porcher, C.C.; et al. Mineralogical Study of Levels with Magnesian Clay Minerals in the Santos Basin, Aptian Pre-salt Brazil. Minerals 2021, 11, 970. <https://doi.org/10.3390/min11090970>.

Szatmari, P., Milani, E. J. 2016. Tectonic control of the oil-rich large igneous-carbonate-salt province of the South Atlantic rift. Marine and Petroleum Geology, 77, 567-596. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.06.004>

Szatmari, P., Lima, C. M., Fontaneta, G., Lima, N.M., Zambonato, E.E., Menezes, M.R., Bahniuk, J., Coelho, S. L., Figueiredo, M., Florencio, C.P., and Gontijo, R. 2021, Petrography, geochemistry and origin of South Atlantic evaporites: The Brazilian side: Marine and Petroleum Geology, v. 127, 104805.

- Tanaka, A. P., Faria, D.L.P., Gomes, J.PB., Souza Jr., O.G., 2018, Geological characterization and modeling of an Aptian carbonate reservoir in the Santos Basin, Brazil. *In: AAPG 2018 AAPG Annual Convention and Exhibition. Salt Lake City, Utah, May 20-23.*
- Terra, J. G. S. et al., 2010, Classificações Clássicas De Rochas Carbonáticas: B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 18, no. 1, p. 9–29.
- Terry, R.D., and Chilingar, G.V., 1955, Summary of “concerning some additional aids in studying sedimentary formations” by M.S. Shvetsov: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 25, p. 229–234.
- Tosca, N. J., and A. L. Masterson, 2014, Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis: *Clay Minerals*, v. 49, no. 2, p. 165–194, doi:10.1180/claymin.2014.049.2.03.
- Tosca, N.J., and Wright, V.P., 2015, Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous Pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil, in Armitage, P.J., Butcher, A.R., Churchill, J.M., Csoma, A.E., Hollis, C., Lander, R.H., Omma, J.E., and Worden, R.H., eds, *Reservoir Quality of Clastic and Carbonate Rocks: Analysis, Modelling and Prediction: Geological Society of London, Special Publication 435*, p. 33–46.

Tosca, N. J., and V. P. Wright, 2018, Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: A model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous Pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil: Geological Society Special Publication, v. 435, no. 1, p. 33–46, doi:10.1144/SP435.1.

Wen, Z., S. Jiang, C. Song, Z. Wang, and Z. He, 2019, Basin evolution, configuration styles, and hydrocarbon accumulation of the South Atlantic conjugate margins: Energy Exploration and Exploitation, v. 37, no. 3, p. 992–1008, doi:10.1177/0144598719840751.

Wright, V. P., and A. J. Barnett, 2015, An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates: Geological Society Special Publication, v. 418, no. 1, p. 209–219, doi:10.1144/SP418.3.

Wright, V.P., and Barnett, A.J., 2020, The textural evolution and ghost matrices of the Cretaceous Barra Velha Formation carbonates from the Santos Basin, offshore Brazil: Facies, v. 66, 18 p.

Wright, V. P., 2022, The mantle, CO<sub>2</sub> and the giant Aptian chemogenic lacustrine carbonate factory of the South Atlantic: Some carbonates are made, not born: Sedimentology, v. 69, no. 1, p. 47–73, doi:10.1111/sed.12835.

Young, R.A. 1995."The Rietveld Method" Oxford University Press, Oxford.

Zuffa, G.G., 1980, Hybrid arenites: their composition and classification: Journal of Sedimentary Petrology, v. 50, p. 21–29.



<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS DO PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS, BRASIL”</b>
Área de Concentração: Estratigrafia
Autora: <b>Natasha Pereira Rocha</b>
Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros
Examinadora: Dra. Camila Wense Ramnani
Data: 27/03/2023
Conceito: <b>A (EXCELENTE)</b>
PARECER:
<p>A dissertação da mestranda está bem estruturada e muito bem escrita. Envio para vocês o arquivo da dissertação com pequenas sugestões de correção de escrita, em passagens realçadas de amarelo e com “notas auto-adesiva”, mas não há absolutamente nada que prejudique a leitura.</p> <p>No texto introdutória, parte 1, a candidata fez um bom trabalho de revisão sobre ambientes lacustres e de formação dos argilominerais magnesianos. Dentre os depósitos eleitos no item “4.3.3 <i>Estudos de Caso</i>”, senti falta dos trabalhos de caracterização e gênese dos argilominerais magnesianos da “vizinha” Bacia de Campos, sobretudo os trabalhos de Bertani (1983) e Bertani &amp; Carozzi (1984), que poderiam ter sido destrinchados. O trabalho de Bertani (1983) apresenta uma ótima caracterização dos argilominerais magnesianos da Formação Lagoa Feia, com a identificação de kerolita, saponita, estevensita e interestratificados. Ressalto também a identificação, desses autores, da importância das rochas vulcânicas como fontes de íons para a formação dos argilomienrais magnesianos, como foi aventado por muitos trabalhos posteriores. Esses dois trabalhos acabaram sendo “apagados” pelo trabalho posterior de Rehim <i>et al.</i> (1986), que sem um cunho geológico, classificou e perpetuou esses argilominerais como talco e interestratificado talco-estevensita.</p> <p>A parte de métodos está bem escrita e detalhada. Na síntese dos resultados, a mestranda utilizou todos os dados adquiridos para fazer uma boa caracterização dos intervalos estudados, em complemento ao conteúdo do artigo.</p> <p>No item 6.2. <i>Processos e produtos diagenéticos ao longo do Campo de Tupi</i>, acho que caberia uma discussão extra sobre o papel da variação lateral de fácies (<i>Facies modeling</i>) na melhora da porosidade em direção aos altos estruturais. A frase de impacto “A porosidade produzida pela dissolução da matriz é o tipo de</p>

*porosidade mais importante verificado em todos os poços*” precisa ser melhor defendida ou avaliada. A mestranda tem os dados necessários para melhorar a argumentação.

O artigo submetido à revista *Sedimentary Geology*, referente à parte 2 da dissertação, está muito bem escrito e creio que em breve estará publicado. Não tenho muitos comentários, pois já havia lido o artigo anteriormente, como membro do comitê avaliador de publicações externas de técnicos da Petrobras. Nesta ocasião havia enviado sugestões de melhorias para o artigo. Só ressalto uma questão que permanece, que é interpretação da sepiolita como intraclastos. Ela não poderia ser coating? Foi feito MEV de detalhe para diferenciar a sepiolita dos demais argilominerais magnesianos dessas amostras?

Nos mais, agradeço o convite para ser examinadora dessa dissertação de mestrado, e parabeno a candidata por produzir conhecimento sobre os argilominerais magnesianos do Pré-Sal. Parabeno ainda o orientador e a comissão de pós-graduação em Geociências da UFRGS, pelo trabalho de formação de pesquisadores.

Atenciosamente,

Camila

Assinatura: *Camila Wense Rannai*

Data: 27 de Março de 2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS DO PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS, BRASIL”</b>
Área de Concentração: Estratigrafia
Autora: <b>Natasha Pereira Rocha</b>
Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros
Examinadora: Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues
Data: 31/03/2023
Conceito: A (Excelente)
<b>PARECER:</b>
<p>A dissertação é bem escrita, contendo poucos erros ortográficos e gramaticais que não prejudicam a fluidez do texto. Além disso, o problema científico é extremamente relevante e os resultados alcançados contribuem significativamente para o entendimento das heterogeneidades dos reservatórios da Formação Barra Velha, Bacia de Santos. A estrutura do texto integrador é excelente, contemplando robustos estado da arte e síntese dos resultados. O artigo submetido é inédito, com sólido objetivo e vasta quantidade de dados. No entanto, algumas sugestões de melhoria são abaixo elencadas.</p> <p><b>Texto integrador:</b></p> <p><u>Resumo:</u> - Sugiro incluir uma frase final sobre a importância destes resultados para a caracterização dos reservatórios.</p> <p><u>Introdução:</u> - Incluir dados atualizados da ANP sobre a produção do Campo de Tupi.</p> <p><u>Objetivos:</u> Separar em objetivo geral e objetivos secundários.</p> <p><u>Geologia Regional e estratigrafia da Bacia de Santos:</u> - Fig.1. Substituir África por continente africano. - Faltou padronização das citações ao longo do texto. Por exemplo, na página 14: “O estudo realizado por <i>Wright e Barnett, 2015</i> nos depósitos da Formação Barra Velha concluiu...” e “(<i>Wright, 2022</i>) caracteriza esses depósitos in situ ...”.</p> <p><u>Estado da Arte:</u> - Traduzir a Fig. 4.</p>

- Tabela 1 e Fig. 5 estão com baixa resolução, também devem ser traduzidas.
- Nos estudos de caso apresentados, seria interessante incluir fotomicrografias dos argilominerais e dos depósitos associados para exemplificar as ocorrências e facilitar a comparação com as amostras do Pré-Sal.

#### Síntese dos resultados e considerações finais:

- Sugere-se a apresentação de um quadro de fácies, bem como imagens ilustrativas de cada uma delas, para facilitar o entendimento dos subsequentes intervalos apresentados.
- Não fica evidente como foi separado o intervalo basal do intervalo intermediário no poço L1.

#### **Artigo submetido “*Origin and diagenetic evolution of magnesian clays and associated phases in the Pre-Salt deposits of the Tupi Field, Santos Basin, Brazil*”:**

#### Abstract:

- Especificar qual é a mica descrita nos baixos deposicionais.
- Especificar os resultados isotópicos (são razões positivas de O?): “*The predominance of stevensite and isotopic analyses...indicate conditions of higher...*”.
- Repito a mesma sugestão que fiz para seu resumo do texto integrador: incluir uma frase final sobre a importância destes resultados para a caracterização dos reservatórios.

#### Introduction:

- Incluir dados atualizados da ANP sobre a produção do Campo de Tupi.

#### Geological Setting:

- Está um pouco extenso, sugiro sintetizar e remover algumas partes.
- Na Fig. 1, seria possível incluir imagens sísmicas com a amarração dos poços?
- Pag. 68: Incluir citação sobre a gênese das bacias de Santos, Campos e Espírito Santo.
- Pag. 68: Sugiro remover o parágrafo: “The Tupi Field was discovered in... Os parágrafos subsequentes, que tratam da subdivisão da bacia por Moreira et al. (2007), podem ser mais sucintos e focados especificamente no contexto da Formação Barra Velha.

#### Results:

- Pag. 79 – colocar no Geological Setting ou Methods os seguintes parágrafos: “The initial classification for the Pre-salt Rocks...” e “The reworked deposits of fascicular and spherulitic...”, pois não são seus resultados.
- Trocar o nome do item 4 de *Results* para *Results and Discussion*, ou incluir as interpretações e modelos (Ex. Fig. 6) separadamente em *Discussion*.
- Table 2 e Table 3 - incluir no material suplementar.
- As fotomicrografias são bem representativas, mas apresentam um tom azulado ou estão escuras, podendo ser corrigidas com algum software de edição de imagem.
- A ordem de apresentação dos resultados poderia ser os intervalos separados (L1, L2, H1 e H2) contendo as descrições detalhadas de cada petrofácies com as

respectivas fotomicrografias.

- A Fig. 13 e Fig 14 podem ser integradas.

Por fim, parabeno a Natasha Rocha e seu orientador Prof. Luiz Fernando De Ros pela excelente pesquisa realizada, que adicionou valiosas informações aos complexos depósitos do Pré-Sal brasileiro.

Assinatura: *Amanda J. Rodrigues*

Data: 31/03/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

**ANEXO I**

Título da Dissertação:

**“ORIGEM E EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA DE ARGILAS MAGNESIANAS E FASES ASSOCIADAS NOS DEPÓSITOS DO PRÉ-SAL DO CAMPO DE TUPI, BACIA DE SANTOS, BRASIL”**

Área de Concentração: Estratigrafia

Autora: **Natasha Pereira Rocha**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros

Examinador: Dr. Bruno Eustáquio Moreira Lima

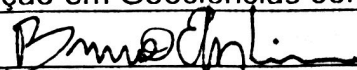
Data: 23/03/2023

Conceito: A

**PARECER:**

De um modo geral, considero que o tema abordado na dissertação de mestrado da autora Natasha Pereira Rocha, tanto no texto introdutório quanto no artigo, foi adequadamente exposto e trabalhado. O tema é totalmente atual e oportuno tanto para a academia quanto para a indústria que certamente irá usufruir dos resultados apresentados. Adicionalmente, percebe-se que o texto e as figuras da dissertação foram cuidadosamente preparados. Outro ponto muito positivo notado foi o poderoso aparato analítico utilizado na dissertação para dar a robustez necessária ao trabalho. Foram feitas algumas sugestões de correções e ajustes no texto enviadas como anotações em arquivo PDF. Apenas alguns poucos pontos não ficaram totalmente claros no texto, necessitando de um esclarecimento adicional. Achei bem interessante e válido colocar no texto introdutório todos os estudos de caso de depósitos de argilominerais magnesianos. De fato, são os exemplos de ambientes de formação de argilominerais magnesianos mais conhecidos e citados na literatura. Por outro lado, achei que essa parte do texto ficou muito extensa, podendo deixar o leitor um pouco perdido com o volume de informação. A minha sugestão seria reduzir um pouco o texto (avaliar se é possível), montando um quadro comparativo com as principais características de cada bacia ou exemplo citado. Considero que dessa maneira ficaria muito mais claro e fácil de perceber as diferenças e semelhanças entre eles. Já em relação ao artigo, que corresponde à parte principal da dissertação, considero que da mesma forma que o texto introdutório, foi muito bem escrito necessitando apenas de alguns pequenos ajustes que também foram indicados no arquivo PDF enviado. Diante do exposto, como participante da Comissão Examinadora da Dissertação de Mestrado de NATASHA PEREIRA ROCHA, considero a aluna aprovada no curso mestrado da Pós-Graduação em Geociências conforme o conceito atribuído acima.

Assinatura:



Data: 23/03/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: