

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

**IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS DA SIDERITA
EODIAGENÉTICA NOS DEPÓSITOS DO COMPLEXO
DELTAICO DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO**

AMANDA GOULART RODRIGUES

ORIENTADORES: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros
Prof. Dr. Leonardo Borghi

Porto Alegre – 2015

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

**IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS DA SIDERITA
EODIAGENÉTICA NOS DEPÓSITOS DO COMPLEXO
DELTAICO DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO**

AMANDA GOULART RODRIGUES

ORIENTADORES: Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros
Prof. Dr. Leonardo Borghi

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Karin Goldberg (UFRGS)

Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer (PUC/RS)

Prof. Dr. Egberto Pereira (UERJ)

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

Porto Alegre – 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Goulart Rodrigues, Amanda
Implicações paleoambientais da siderita
eodiagenética nos depósitos do Complexo Deltaico do
Rio Paraíba Do Sul, Rio de Janeiro / Amanda Goulart
Rodrigues. -- 2015.
80 f.

Orientador: Luiz Fernando De Ros.
Coorientador: Leonardo Borghi.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2015.

1. siderita. 2. diagênese. 3. Complexo Deltaico.
4. petrologia sedimentar. 5. Bacia de Campos. I. De
Ros, Luiz Fernando, orient. II. Borghi, Leonardo,
coorient. III. Título.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil
CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.
Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337
E-mail: bibgeo@ufrgs.br

Agradecimentos

Ao Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelo ensino de qualidade e estrutura oferecida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Fernando De Ros, por aceitar o desafio de estudar a diagênese do Recente e prestar toda ajuda e orientação que precisei no desenvolvimento desse trabalho. Por ser meu exemplo de pesquisador.

Ao Dr. Reiner Neumann pela disposição e assistência nas análises no Microscópio Eletrônico de Varredura do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Ao Prof. Dr. Leonardo Borghi por permitir o uso da estrutura do Laboratório de Geologia Sedimentar da UFRJ (Lagesed), disponibilizar os materiais de estudo, como também liberar horas de trabalho para me dedicar à dissertação.

Aos pesquisadores do CENPES - Petrobras da gerência de Bioestratigrafia e Paleoecologia, Christiano Ng, Francisco Henrique de Oliveira Lima e Cleber Alves pela ajuda na identificação de alguns bioclastos carbonáticos.

Aos meus colegas do Lagesed, pela convivência e oportunidades de aprendizado. Em especial o Bruno Carvalho, João Paulo Miranda e Luís Fernando Silveira, pela amizade.

Ao Thiago Gonçalves Carelli e à Josiane Branco Plantz, pelas discussões construtivas e por acompanharem o desenvolvimento desse estudo.

Ao Geól. Jaques Soares Schmidt, por acompanhar e apoiar todos os momentos da preparação desse trabalho. Pela sua dedicação e amor.

À minha família, Vera, César, Aline e Minnie, que mesmo alguns quilômetros distantes sempre me apoiaram para a conclusão de mais uma etapa na minha carreira profissional.

*“Com a ajuda do microscópio não há nada tão
pequeno que possa escapar às nossas
investigações; portanto há um novo e visível mundo
descoberto a ser entendido”.*

Robert Hooke (Micrographia, 1665).

Resumo

A composição das águas aprisionadas nos poros dos sedimentos passa por sistemáticas mudanças durante o soterramento inicial, profundamente relacionadas à diagênese da matéria orgânica e à ação de específicos grupos de bactérias. Isso leva a uma sucessão de processos da decomposição da matéria orgânica por meio da oxidação, redução do nitrato, Mn, Fe e sulfato, e fermentação metanogênica em diferentes ambientes geoquímicos. Os principais produtos dessas reações são carbonatos, sulfetos e fosfatos diagenéticos. As composições elementares e isotópicas da siderita eodiagenética (FeCO_3) podem ser usadas para identificar a composição original das águas contidas nos poros, como também para discriminar ambientes marinhos e não marinhos. O objetivo desse estudo foi identificar a composição precoce das águas contidas nos poros e suas implicações para os ambientes deposicionais do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul (RJ) com base nas composições elementares e isotópicas, hábitos e relações paragenéticas das sideritas dos testemunhos do poço UFRJ-2-MU-1-RJ. As rochas estudadas foram separadas composicionalmente em siliciclásticas, híbridas e carbonáticas, com base na proporção relativa do total de constituintes carbonáticos intrabaciais contemporâneos (TClc), total de constituintes não-carbonáticos extrabaciais não-contemporâneos (TNCEnc) e o total de constituintes não-carbonáticos intrabaciais contemporâneos (TNCIc). As rochas siliciclásticas sofreram processos pedogenéticos que atuaram logo após a deposição, incluindo: iluviação de argilas, bioturbação por plantas, dissolução de feldspatos e precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro. Os principais produtos diagenéticos são sideritas e piritas em diversos hábitos. Outros produtos diagenéticos incluem caulinita, esmectita, pseudomatriz carbonática e argilosa, crescimentos de quartzo, mineral de titânio diagenético, jarosita e óxidos/hidróxidos de ferro. Quatro grupos de sideritas foram reconhecidos. As sideritas esferulíticas a macrocristalinas do grupo 1 são quase puras ($94.69\%\text{FeCO}_3$; $1.19\%\text{MgCO}_3$; $2.27\%\text{CaCO}_3$; $1.85\%\text{MnCO}_3$). Foram precipitadas por águas meteóricas em condições subóxicas, em rochas siliciclásticas continentais ($\delta^{18}\text{O}$ de -10.28 a -5.57 ‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -12.68 a -4.33 ‰). As sideritas romboédricas do grupo 2, ocorrentes em packstones e wackestones, são zonadas e apresentam grande substituição por Ca e Mg (média de $78.51\%\text{FeCO}_3$; $4.22\%\text{MgCO}_3$; $15.72\%\text{CaCO}_3$; $1.56\%\text{MnCO}_3$ no centro e $74.06\%\text{FeCO}_3$; $9.19\%\text{MgCO}_3$; $15.63\%\text{CaCO}_3$; $1.12\%\text{MnCO}_3$ nas bordas), além de valores relativamente positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ ($+0.17$ ‰) e $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ (-1.96 ‰). Esses dados sugerem que as sideritas formaram-se em condições subóxicas e a partir de águas marinhas. O grupo 3 consiste em sideritas esferulíticas com moderada substituição por Ca e Mg (composição média $80.16\%\text{FeCO}_3$; $7.91\%\text{MgCO}_3$; $11.34\%\text{CaCO}_3$; $0.59\%\text{MnCO}_3$) e valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ variando de -5.96 a -7.61 ‰ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ variando de -5.15 a -10.41 ‰. O grupo 4 é representado por sideritas microcristalinas, ricas em magnésio (pistomesitas média $57.31\%\text{FeCO}_3$; $31.40\%\text{MgCO}_3$; $9.58\%\text{CaCO}_3$; $1.71\%\text{MnCO}_3$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ $+1.43$ ‰ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ -14.09 ‰). As sideritas do grupo 3 e 4 formaram-se de águas salobras e em condições subóxicas, em rochas híbridas e em siliciclásticas. As variações nas composições elementares e isotópicas das sideritas estão relacionadas a dinâmica do Rio Paraíba do Sul, variações no nível do mar, mudanças climáticas e tectônicas.

Abstract

The composition of porewaters in the sediments undergo to systematic changes during the initial burial, deeply related to organic matter diagenesis and to action of specific bacteria groups. This leads to a succession of decomposition processes of organic matter by oxidation, reduction of nitrate, Mn, Fe and sulphate and methanogenic fermentation in different geochemical environments. The main diagenetic products of these reactions are carbonates, sulphides and phosphates. The elemental and isotopic compositions of eodiagenetic siderite (FeCO_3) can be used to identify the original porewaters composition, as well as to discriminate marine and non-marine environments. The aim of this study was to identify the early porewaters composition and their implications to depositional environments of Deltaic Complex of Paraíba do Sul (RJ), based in elementary and isotopic compositions, habits and siderites paragenetic relationships of cores from UFRJ-2-MU-1-RJ. The rocks studied were compositionally separated in siliciclastics, hybrids and carbonatics, based on the relative proportion of total carbonate intrabasinal coeval constituents (TCIc), total non-carbonate extrabasinal non-coeval constituents (TNCEnc) and total non-carbonate intrabasinal coeval constituents (TNCIc). The siliciclastic rocks underwent pedogenetic processes that acted after the deposition, including clay illuviation, plant bioturbation, and feldspar dissolution and iron oxides/hydroxides precipitation. The main diagenetic products are siderites and pyrites in several habits. Other diagenetic products include kaolinite, smectite, carbonate and argillaceous pseudomatrix, quartz overgrowths, diagenetic titanium mineral, jarosite and iron oxides/hydroxides. Four siderites groups were recognized. The spherulitic to macrocrystalline siderites from group 1 are almost pure ($94.69\%\text{FeCO}_3$; $1.19\%\text{MgCO}_3$; $2.27\%\text{CaCO}_3$; $1.85\%\text{MnCO}_3$). They were precipitated from meteoric porewaters under suboxic conditions, in continental siliciclastic rocks ($\delta^{18}\text{O}$ of -10.28 to -5.57 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ of -12.68 to -4.33 ‰). The rhombohedral siderites from group 2, occurring in packstones and wackestones, are zoned and presented wide substitution by Ca and Mg (average composition $78.51\%\text{FeCO}_3$; $4.22\%\text{MgCO}_3$; $15.72\%\text{CaCO}_3$; $1.56\%\text{MnCO}_3$ in the cores and $74.06\%\text{FeCO}_3$; $9.19\%\text{MgCO}_3$; $15.63\%\text{CaCO}_3$; $1.12\%\text{MnCO}_3$ in the edges), and relatively positive values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ ($+0.17$ ‰) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ (-1.96 ‰). These data suggest siderites were formed in suboxic conditions from marine waters. The group 3 consist in spherulitic siderites with moderate substitution by Ca and Mg (average composition $80.16\%\text{FeCO}_3$; $7.91\%\text{MgCO}_3$; $11.34\%\text{CaCO}_3$; $0.59\%\text{MnCO}_3$) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values of -5.96 to -7.61 ‰ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ of -5.15 to -10.41 ‰. The group 4 is represented by microcrystalline siderites, rich in magnesium (pistomesites, average composition $57.31\%\text{FeCO}_3$; $31.40\%\text{MgCO}_3$; $9.58\%\text{CaCO}_3$; $1.71\%\text{MnCO}_3$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ $+1.43$ ‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ -14.09 ‰). Siderites from group 3 and 4 formed from brackish porewaters and under suboxic conditions, in hybrid and siliciclastic rocks. The variation of elemental and isotopic siderites compositions are related to Paraíba do Sul dynamic, sea level changes, and climatic and tectonic changes.

Índice de figuras

Figura 1. Mapa de localização do poço UFRJ 2-MU-1-RJ no Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, nordeste do estado do Rio de Janeiro (Modificado de CPRM, 2001).	15
Figura 2. Mapa geológico esquemático da planície costeira do Rio Paraíba do Sul (ES): (1) terraço marinho holocênico, (2) sedimentos lagunares, (3) sedimentos fluviais (delta intralagunar), (4) terraço pleistocênico, (5) sedimentos continentais terciários (Formação Barreiras), (6) embasamento cristalino pré-cambriano (7) alinhamentos de cristas praias holocênicas; (8) alinhamentos de cristas praias pleistocênicas e (9) paleocanais fluviais. Extraído de Martin et al. (1984a).	19
Figura 3. Estágios evolutivos da sedimentação litorânea, por mecanismos eustáticos e paleoclimáticos, desde o fim do Terciário até hoje para o litoral brasileiro entre Macaé (RJ) e Maceió (AL). Extraído de Martin et al., 1993.	20
Figura 4. Sideritas com zonações composicionais. (A) Segunda geração de siderita zonada com substituição marginal de $MgCO_3$, expandindo grão de muscovita. Escala é 20 μm . Extraído de Larsen & Friis (1991). (B) Imagens elétrons retroespalhados (BSE) de sideritas zonadas, S1c e S2c representam duas gerações de siderita. Extraído de Rossi et al., 2001.	22
Figura 5. (A) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) mostrando cristais de siderita zonada (S) como cimento; engolfando calcita (Ca); extraído de Ketzer et al. (2003). (B) Imagem de BSE de um esferulito de siderita, mostrando calcita ferrosa (c) na porção escura com estrutura radial e a siderita em porção mais clara (s). O material preto é quartzo (q); extraído de Browne & Kingston (1993). (C) Esferulitos de siderita (S) na Formação Showgrounds, polarizadores paralelos. A escala (canto direito) é de 0,4 mm. Extraído de Baker et al., 1995. (D) Imagem de BSE mostrando cristais romboédricos de siderita com faces curvas e escalonadas; extraído de Ketzer et al. (2003).	23
Figura 6. (A) Siderita como franjas (Sid) e calcita (Lc) posteriormente preenchendo poros. A escala é de 1 mm, polarizadores descruzados. Extraído de McKay et al. (1995).	23
Figura 7. Imagens de elétrons secundários (SE) mostrando a natureza globular (A) e acicular (C) do cimento de siderita. B e D são imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de seções polidas. A escala é 10 μm . Extraído de Pye et al. (1990).	24
Figura 8. Esquema da distribuição em profundidade de diferentes zonas de oxidação bacteriana. Em sedimentos de água doce a zona de sulfato redução está suprimida. Extraído de Clayton (1994).	26
Figura 9. Influência da taxa de sedimentação na preservação da matéria orgânica: soterramento rápido carrega o material para zonas de baixa atividade microbial. Extraído de Curtis (1987).	26
Figura 10. Razões isotópicas do CO_2 gerado nas diferentes zonas diagenéticas. Extraído de Irwin et al. (1977).	27

Figura 11. Diagramas ternários $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ elaborados por Mozley (1989) para sideritas de origem marinha (A) e para sideritas de origem meteórica (B). É possível observar que as sideritas de origem marinha são geralmente menos puras e tem alta razão Mg/Ca que as sideritas de origem meteórica, que por sua vez contém mais FeCO_3 e MnCO_328

Figura 12. Diagrama de valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ para sideritas de ambientes marinhos e continentais. Extraído de Mozley & Wersin (1992).30

Sumário

Sobre a Estrutura desta Dissertação:.....	11
1. INTRODUÇÃO	12
2. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	14
2.1. Área de estudo.....	14
2.2. Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul.....	14
3. ESTADO DA ARTE – SIDERITA EODIAGENÉTICA	20
3.1. Siderita eodiagenética: uma abordagem teórica.....	21
3.2. Hábitos e ambientes deposicionais de ocorrência	22
3.3. Processos orgânicos e microbiais relacionados à formação da siderita eodiagenética	24
3.4. Relação entre o ambiente deposicional e a composição da siderita eodiagenética	28
4. TÉCNICAS E MÉTODOS.....	30
4.1. Levantamento bibliográfico	30
4.2. Análise petrológica quantitativa	30
4.3. Microscópio Eletrônico de Varredura	31
4.4. Isótopos Estáveis (Carbono e Oxigênio) nas sideritas.....	31
4.5. Difração de Raios-X.....	32
5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
7. ARTIGO SUBMETIDO	41
8. ANEXOS	80

Sobre a Estrutura desta Dissertação:

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno do artigo: **Paleoenvironmental implications of early diagenetic siderites of the Paraíba do Sul Deltaic Complex, eastern Brazil**, submetido para o periódico internacional *Sedimentary Geology*. Conseqüentemente, a organização dessa dissertação compreende as seguintes partes:

a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, contendo os objetivos e a filosofia da pesquisa desenvolvida. Uma síntese da evolução do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul é apresentada na seção Contexto Geológico. No Estado da arte são apresentados aspectos gerais sobre a siderita eodiagenética, em que estão sumarizados os seus principais hábitos e ambientes deposicionais de ocorrência, os processos orgânicos e microbiais relacionados à sua formação e a estreita relação entre a sua composição e os ambientes deposicionais. Segue-se uma breve descrição das técnicas e métodos utilizados para o desenvolvimento desse estudo. Por fim, é apresentada uma síntese dos resultados e conclusões.

b) Artigo: **Paleoenvironmental implications of early diagenetic siderites of the Paraíba do Sul Deltaic Complex, eastern Brazil**, submetido para o periódico internacional *Sedimentary Geology*.

c) Anexos em CD-ROM, compreendendo: (1) tabela de resultados de petrografia quantitativa e descrições individuais; (2) documentação fotomicrográfica; (3) resultados das análises de microscopia de elétrons retroespalhados (BSE) e de espectrometria de energia dispersada (EDS); (4) resultados de análises de difração de raios-X nos argilominerais e (5) resumos enviados ao 47º Congresso Brasileiro de Geologia.

1. INTRODUÇÃO

A diagênese compreende um amplo espectro de processos físicos, biológicos e químicos pós-deposicionais controlados pela temperatura e pressão resultantes do soterramento crescente e pela química da água intersticial nos poros. A eodiagênese é o estágio que inclui todos os processos que ocorrem sob a influência direta de fluidos deposicionais e que ocorrem em profundidades rasas e temperaturas baixas (< 70°C; Morad *et al.*, 2000). Essa fase é fortemente controlada por diversos fatores, como textura dos sedimentos, minerais detríticos, clima, conteúdo orgânico e química das águas originais dentro dos poros, que são, por sua vez, diretamente ou indiretamente relacionados ao ambiente deposicional (Morad, 1998; Stonecipher, 2000).

A água contida nos poros dos sedimentos depositados sofre mudanças sistemáticas nas composições químicas e isotópicas abaixo da superfície deposicional. Essas mudanças ocorrem em zonas que são relacionadas a disponibilidade de matéria orgânica metabolizável, Fe- e Mn-óxidos/oxihidróxidos, alcalinidade e a concentração de O₂ e SO₄²⁻ dissolvido (Curtis, 1967, 1987; Claypool & Kaplan, 1974; Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1981; Coleman & Raiswell, 1993). Os micróbios aproveitam a energia dessas reações e estão possivelmente envolvidos na maioria delas (Coleman, 1993). Essas reações vinculadas à diagênese da matéria orgânica e à ação de bactérias específicas produzem minerais autigênicos como os carbonatos, sulfuretos e fosfatos (Curtis, 1987). Os ambientes geoquímicos correspondentes a esses processos são, respectivamente: óxico, subóxico, sulfídico e metânico (Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1981). Qualquer sedimento pode passar, sucessivamente, durante a deposição e soterramento, através de cada um desses ambientes, dependendo da quantidade de matéria orgânica disponível.

A composição isotópica e elemental da siderita (FeCO₃) eodiagenética pode ser uma fonte de informações sobre a composição química original das águas contidas nos poros, como também pode ajudar a discriminar ambientes deposicionais marinhos e não-marinhos (Mozley, 1989; Mozley & Wersin, 1992; Hart *et al.*, 1992; Baker *et al.*, 1995; Morad, 1998 e Wilkinson *et al.*, 2000). Deve-se isto a não existência de polimorfos instáveis da siderita, além da ausência de recristalização sobre condições diagenéticas normais (Curtis & Coleman, 1986 e Wilkinson *et al.*, 2000). As condições gerais necessárias para a formação da siderita compreendem: ambiente redutor, baixa concentração de sulfato dissolvido, pH próximo de neutro e

pressão parcial de $\text{CO}_2 > 0.1 \text{ Pa}$ (Pearson, 1979; Postma, 1982; Bahrig, 1989). Essas condições físico-químicas são comuns em ambientes anóxicos em alguns lagos e em muitos ambientes parálidos e marinhos.

O poço UFRJ 2-MU-1-RJ foi testemunhado na região do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, litoral norte do Rio de Janeiro. A siderita eodiagenética está presente ao longo de vários intervalos do testemunho, em diferentes fácies e contextos paleoambientais, oferecendo a oportunidade de extrair informações paleoambientais sobre a composição química das águas originais contidas nos poros.

Os objetivos desse trabalho são:

- 1) Realizar uma caracterização petrográfica sistemática do testemunho UFRJ 2-MU-1-RJ a fim de trazer informações a respeito das condições deposicionais e diagenéticas das fácies descritas por Plantz (2014).
- 2) Identificar as condições geoquímicas para a precipitação das sideritas a partir das suas composições isotópicas e elementares, seus hábitos e suas relações paragenéticas com os demais constituintes. Com isso, definir a composição original da água contida nos poros e suas modificações no início da diagênese.
- 3) Determinar, quando viável, o significado dessas composições para os ambientes deposicionais.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. Área de estudo

A planície costeira quaternária do norte do estado do Rio de Janeiro, também conhecida como Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, apresenta uma área de aproximadamente 3.000 km² e com dimensões máximas de 120 km na direção N-S e de 60 km na direção E-W. Esta área é considerada a porção emersa da Bacia de Campos e estende-se para o interior do continente até entrar em contato (*onlap*) com o Complexo Cristalino ou com sedimentos da Formação Barreiras, a oeste. As áreas-fonte dos sedimentos fluviais compreendem três domínios tectono-magmáticos (Juiz de Fora/Paraíba do Sul, Serra do Mar e Região dos Lagos) e as coberturas cenozoicas (CPRM, 2001).

O poço UFRJ 2-MU-1-RJ, objeto deste estudo, está localizado próximo ao município de Mussurepe no estado do Rio de Janeiro (Fig. 1, coordenadas geográficas 21°55'17" S e 41°08'24" W). Foi o primeiro poço na região a alcançar 200 metros de profundidade, sendo testemunhado e perfilado; porém possui baixa recuperação (~ 45%). A sondagem foi executada no ano de 2003 pela UFRJ por meio do projeto FINEP/CPETRO/UFRJ nº 65.2000.0038.00, intitulado "Análise integrada do sistema área fonte, by-pass, zona de acumulação do sistema turbidítico Almirante Câmara, Recente, Bacia de Campos". Desde então diversas monografias foram desenvolvidas sobre o testemunho recuperado, em temas variados, sendo elas: Bitencourt (2006); Carvalho (2009); Pipa (2010); Juncken (2013); Canellas (2014) e Plantz (2014).

2.2. Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul

O Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul tem sua origem relacionada à dinâmica de processos fluviais e marinhos, onde se destacam a atuação do Rio Paraíba do Sul e os efeitos da oscilação do nível do mar no Quaternário, juntamente com um ambiente tectônico favorável ao desenvolvimento de espessos prismas sedimentares (Silva, 1987). Essa região tem sido objeto de diversos estudos geológicos e geomorfológicos, dos quais se destacam os trabalhos de Lamego (1955), Bacocoli (1971), Araújo *et al.* (1975), Argento (1979), Dias e Gorini (1979,

1980), Dias (1981), Dominguez *et al.* (1981a, 1981b), Dias *et al.* (1984 a,b); Martin *et al.* (1984 a, b), Silva (1987), Martin *et al.* (1993) e Martin *et al.* (1997).

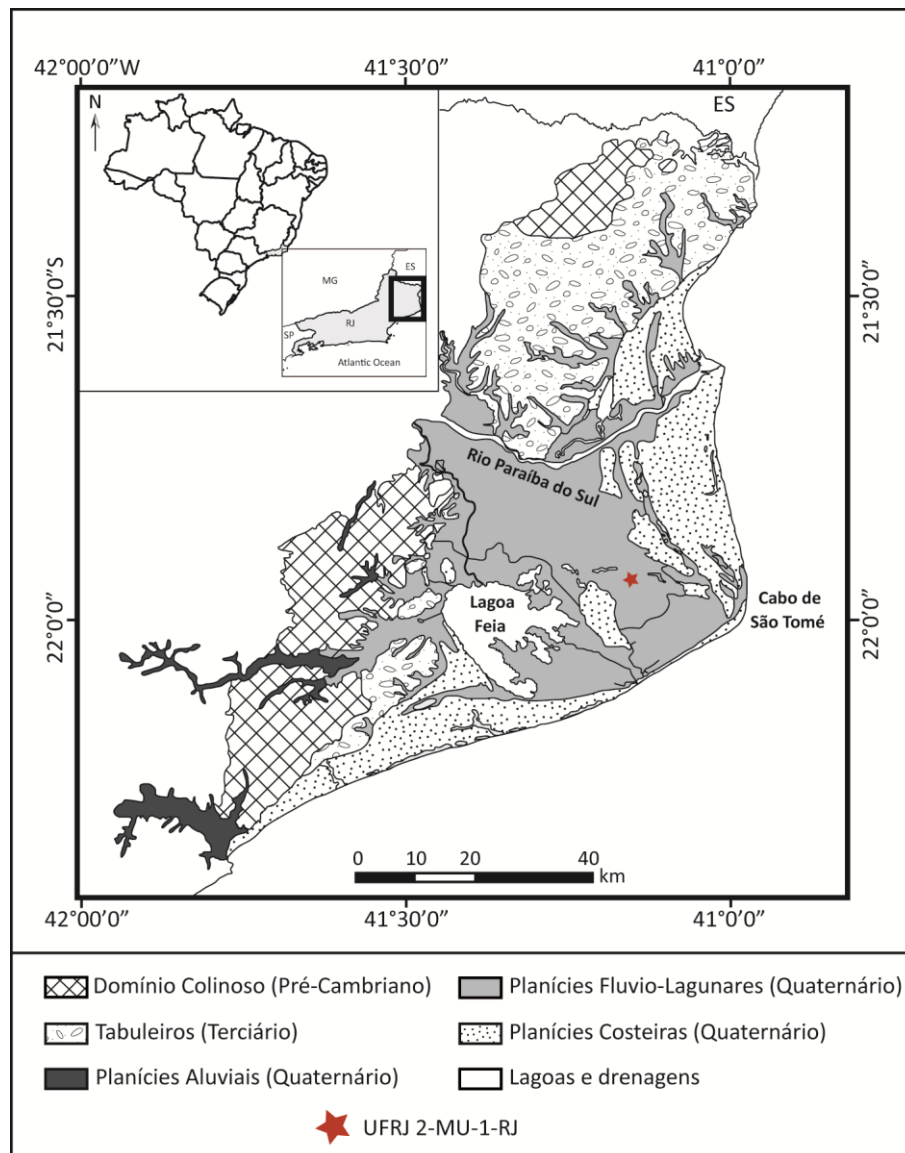


Figura 1. Mapa de localização do poço UFRJ 2-MU-1-RJ no Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, nordeste do estado do Rio de Janeiro (Modificado de CPRM, 2001).

Martin *et al.* (1984a) definiram quatro unidades de sedimentação para o Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul (Fig. 2): (1) terraços marinhos pleistocênicos e (2) holocênicos; (3) sedimentos lagunares; e (4) sedimentos fluviais.

(1) Terraços marinhos pleistocênicos

Esses terraços são particularmente bem desenvolvidos na parte sul da planície costeira, embora sejam também conhecidos nas partes centrais e norte. As características fotogeológicas desses terraços são semelhantes às observadas nas

áreas de terraços correlacionáveis, datados de 120.000 anos A.P., encontrados no litoral baiano.

(2) Terraços marinhos holocênicos

São mais recentes que 5.100 A.P., desenvolvidos especialmente na porção norte da planície costeira em ambos os lados da desembocadura do Rio Paraíba do Sul. Na metade sul da planície costeira, os depósitos arenosos holocênicos são restritos a uma barreira arenosa única de alguns metros a dezenas de metros de largura.

(3) Sedimentos lagunares

Na porção central da planície costeira, ocupando as áreas de São Tomé e de Lagoa Feia, ocorrem sedimentos argilo-orgânicos ricos em conchas. As datações de radiocarbono mostraram que as idades dessas conchas variam entre 7.000 e 5.000 anos A.P., que correspondem ao período de submersão caracterizada pela existência de um complexo de ilhas-barreiras e lagunas, na área. As conchas coletadas na zona baixa e alongada paralelamente aos cordões litorâneos na porção norte da planície costeira forneceram idades próximas de 2.500 anos A.P. As conchas amostradas de quatro pequenas paleolagunas situadas na extremidade sul do terraço holocênico forneceram idades em torno de 3.000 anos A.P.

(4) Sedimentos Fluviais

A porção central da planície costeira é ocupada por sedimentos fluviais repousando diretamente sobre sedimentos lagunares. Esta situação foi confirmada por numerosas perfurações rasas (Araújo *et al.*, 1975). Entre as cidades de Campos e de São Tomé, são encontradas "cicatrices" de numerosos paleocanais. Esses sedimentos apresentam, todas as características de um antigo delta construído pelo rio Paraíba do Sul dentro de uma antiga laguna (Martin *et al.*, 1984a).

No que diz respeito às diferenças existentes entre o conceito de deltas e complexos deltaicos, optou-se pela definição de Bacoccoli (1971), que diz:

“o delta é, em essência, uma feição pouco duradoura, da qual resultam sequências sedimentares relativamente pouco espessas, localizadas. Os complexos deltaicos, podendo acumular-se em espessuras de milhares de metros, são depósitos constituídos pelo somatório de inúmeros deltas situados na mesma área geral de subsidência e intercalados com outros tipos de depósitos”.

2.2.1. Os modelos evolutivos do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul

Lamego (1944, 1955) foi o primeiro a dedicar-se aos estudos da planície costeira construída pelo Rio Paraíba do Sul. Identificou 4 fases evolutivas, nas quais três deltas fluviais holocênicos se instalaram: o primeiro, seria do tipo Mississipi, com o rio desaguando na borda setentrional da atual Lagoa Feia; o segundo, do tipo Ródano representa a época em que o rio desaguava um pouco ao sul do cabo São Tomé; já o terceiro denominado pelo autor “tipo Paraíba”, coincide com o delta atual.

Araújo *et al.* (1975) definiram duas fases para essa região, sendo uma abandonada e outra ainda atuante, ambas após o ápice da Última Transgressão (5.100 A.P.). Na primeira fase, o delta teria crescido de NW para SE de forma alongada e estreita (da cidade de Campos até o Cabo de São Tomé) propiciando a formação dos antigos Golfos de Campos e da Lagoa Feia, respectivamente ao norte e ao sul. A sedimentação deltaica da segunda fase preenche o Golfo de Campos, recobre o paleodelta e obstrui o antigo Golfo da Lagoa Feia. A plataforma sobre a qual prograda o delta do Rio Paraíba do Sul é caracterizada por areias grossas conchíferas resultantes de ciclos sedimentares possivelmente de idade pleistocênica. Os trabalhos de Lamego (1955) e Araújo *et al.* (1975), por falta de dados na época, não consideraram o papel desempenhado pelas variações do nível marinho nos últimos milênios (Holoceno).

Já Silva (1987) define a área como um conjunto de ambientes sedimentares relacionados a duas principais fases de orientação do Rio Paraíba do Sul. A mais antiga situa-se ao sul do eixo Campos-Cabo de São Tomé e compreende vários ambientes sedimentares tais como a Lagoa Feia e o sistema de cristas de praia a sudoeste de São Tomé.

Na região mais antiga, onde o testemunho do poço UFRJ 2-MU-1-RJ foi extraído, existem em superfície sedimentos tipicamente fluviais, dos quais são encontrados vestígios de numerosos paleocanais, observáveis em fotografias aéreas e imagens de satélite. Todo esse sistema de paleocanais é truncado por uma faixa formada por uma sucessão de cordões arenosos. Seções geológicas apresentadas por Araújo *et al.* (1975), a partir de sondagens dispostas em perfis perpendiculares ao eixo Campos-São Tomé, sugerem a existência nesta região de uma calha relativamente profunda, de orientação aproximada NW-SE, que os autores chamam de paleovale pleistocênico.

Já a segunda fase (ou atual) de orientação do Rio Paraíba do Sul (Silva, 1987) desenvolveu-se ao longo das cidades de Campos e Atafona e compreende as planícies de cristas de praia a Norte e Sul do Rio Paraíba do Sul, onde se localizam lagoas, como as Salgada e das Ostras, brejos e manguezais.

Martin *et al.* (1993) admitiram que esta planície se desenvolveu segundo o modelo geral de evolução paleogeográfica e paleoclimática proposto para o litoral brasileiro entre Macaé (RJ) e Maceió (AL), até a sexta fase (Fig. 3). A partir da sexta fase, detalharam a evolução holocênica da planície costeira do Rio Paraíba do Sul, caracterizando-se pela alternância de fases construtivas e erosivas, resultantes de modificações no sentido das correntes de deriva litorânea, compreendendo os seguintes estágios:

- 1° estágio - Corresponde à fase de sedimentação continental terciária (Plioceno) da Formação Barreiras, quando o clima era semiárido e o nível marinho provavelmente bem abaixo do atual.

- 2° e 3° estágios - Essas fases correspondem, respectivamente, à Transgressão Antiga e à deposição de leques aluviais coalescentes pós-Barreiras (idade pleistocênica).

- 4° estágio - Máximo da Penúltima Transgressão, ocorrida há 123.000 anos A.P. Nesta época, o mar situava-se 8 ± 2 m acima do atual. Os sedimentos da Formação Barreiras foram erodidos e formou-se uma falésia. O curso inferior do Rio Paraíba do Sul formava um estuário e a porção inferior de outros vales da região também foi afogada.

- 5° estágio - Formação dos terraços pleistocênicos: Encostadas nas falésias esculpidas nos sedimentos da Formação Barreiras, na fase anterior, foram depositadas cristas praias ao mesmo tempo em que as desembocaduras de muitos vales eram fechadas por barras arenosas formando-se lagunas. A configuração das cristas praias da região de Quissamã sugere que elas tenham sido construídas em diversas fases ligadas a mudanças do nível marinho, como as que ocorreram nos últimos 5.000 anos. Uma rede hidrográfica, no prolongamento dos vales entalhados nos sedimentos da Formação Barreiras ou orientada pelas cristas praias, instalou-se sobre os terraços pleistocênicos.

- 6° estágio - Máximo da última transgressão marinha, erodindo os terraços marinhos pleistocênicos (7.000 a 5.100 anos A.P.). Reconstruções paleogeográficas permitiram evidenciar a existência de um antigo sistema de ilhas-barreiras/laguna e de um paleodelta intralagunar.

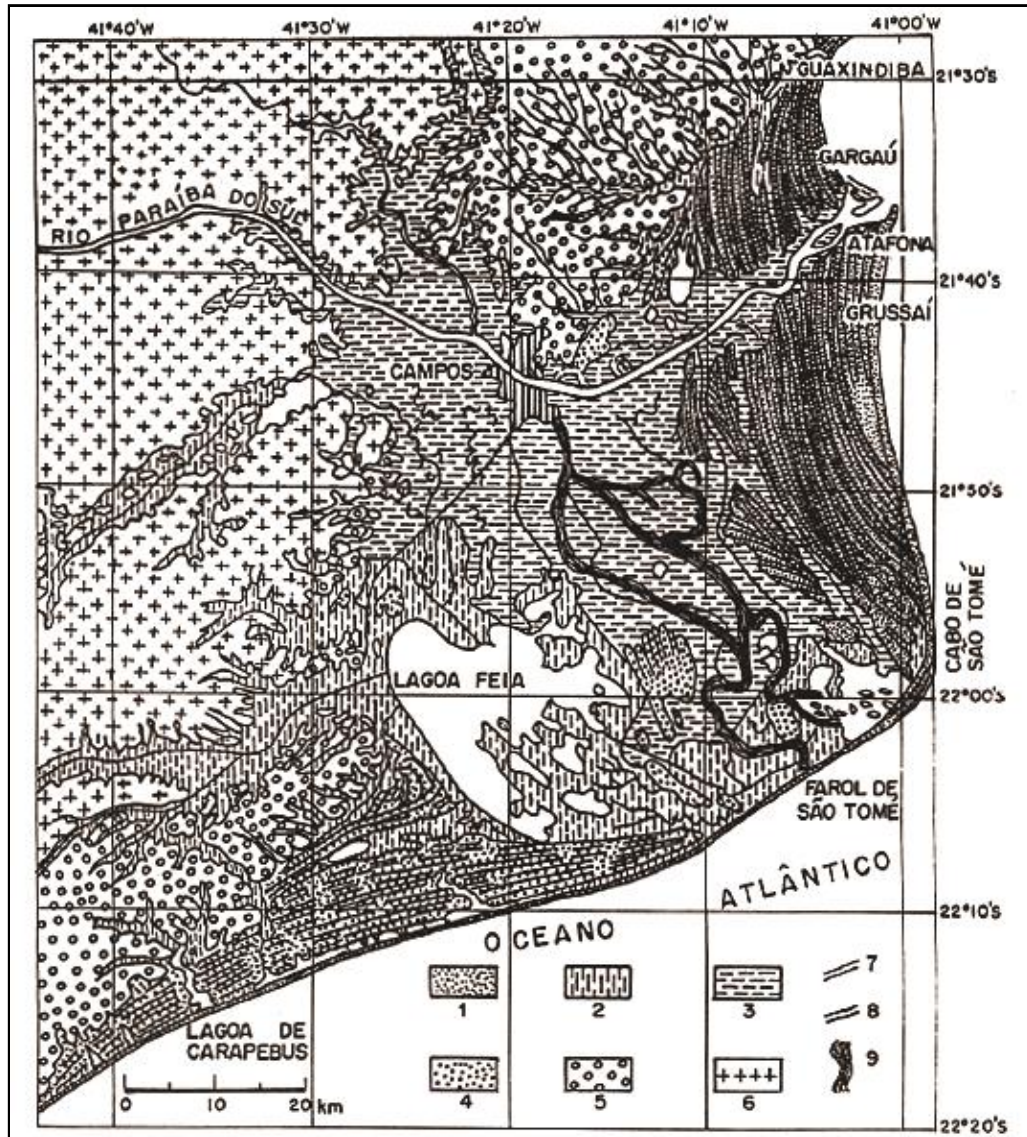


Figura 2. Mapa geológico esquemático da planície costeira do Rio Paraíba do Sul (ES): (1) terraço marinho holocênico, (2) sedimentos lagunares, (3) sedimentos fluviais (delta intralagunar), (4) terraço pleistocênico, (5) sedimentos continentais terciários (Formação Barreiras), (6) embasamento cristalino pré-cambriano (7) alinhamentos de cristas praias holocênicas; (8) alinhamentos de cristas praias pleistocênicas e (9) paleocanais fluviais. Extraído de Martin *et al.* (1984a).

- 7° estágio - Lagunas formadas na fase anterior foram assoreadas pelo desenvolvimento de deltas intralagunares. Concomitantemente, a laguna foi assumindo um caráter de lago de água doce, podendo formar depósitos de turfas e áreas pantanosas.

- 8° estágio - Formação de terraços marinhos holocênicos a partir das ilhas-barreira e transformação das lagunas em lagos e lagoas (< 5.100 anos A.P.).

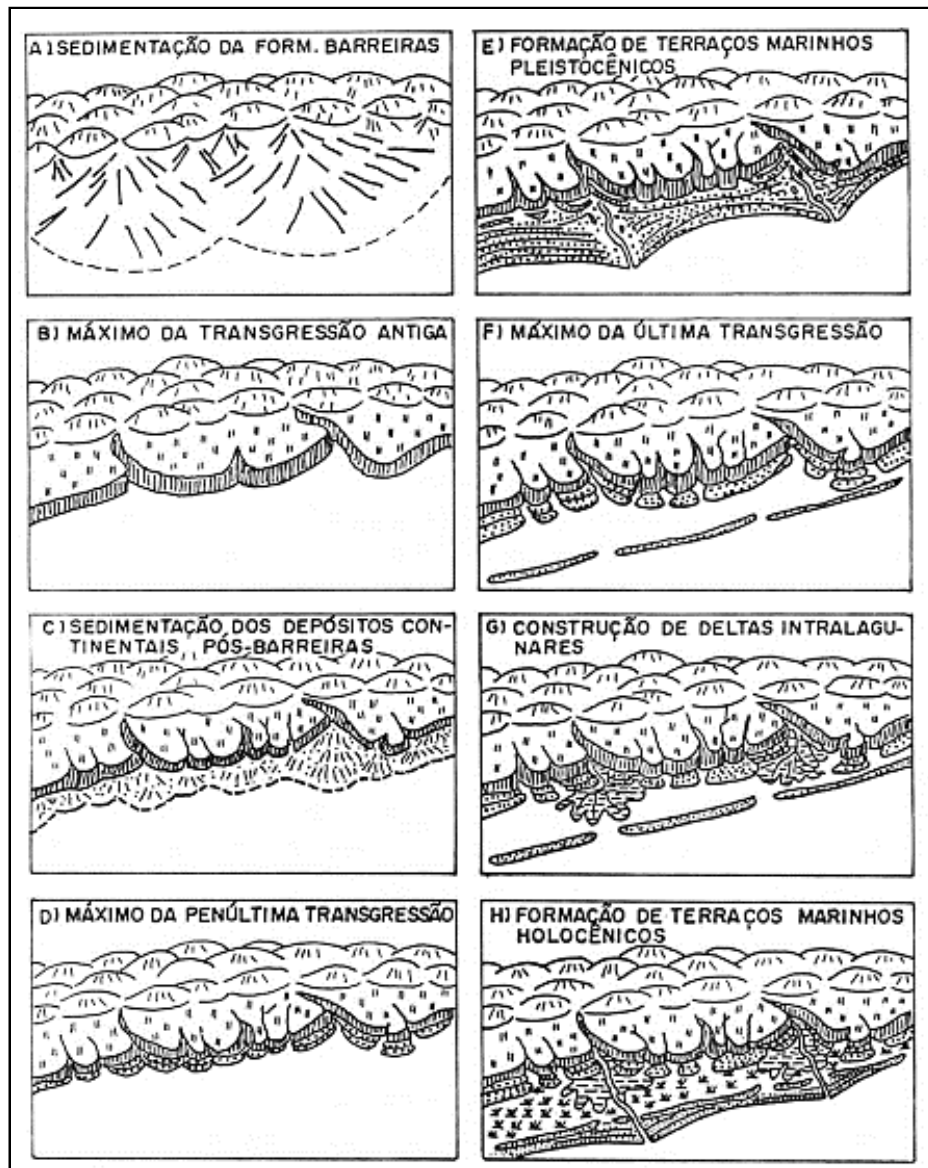


Figura 3. Estágios evolutivos da sedimentação litorânea, por mecanismos eustáticos e paleoclimáticos, desde o fim do Terciário até hoje para o litoral brasileiro entre Macaé (RJ) e Maceió (AL). Extraído de Martin *et al.*, 1993.

3. ESTADO DA ARTE – SIDERITA EODIAGENÉTICA

A siderita é um confiável indicador da composição química das águas contidas nos poros durante sua precipitação, pelas razões elencadas em Mozley & Carothers (1992): (1) as condições geoquímicas sob as quais ela se forma são bastante restritas, ou seja, baixos potenciais de oxidação juntamente com concentrações altas de bicarbonato e muito baixas de sulfuretos (Garrels & Christ, 1965; Hem, 1985); (2) não há polimorfos instáveis da siderita e, conseqüentemente, sob condições diagenéticas normais, a siderita não sofre recristalização e reequilíbrio, como é comumente reportado para a calcita (Curtis *et al.*, 1975; Gould & Smith,

1979; Matsumoto & Iijima, 1981; Gautier, 1982; Pearson, 1985; Curtis & Coleman, 1986); (3) a composição isotópica de carbono e oxigênio da siderita pode ser usada para determinar as fontes de carbono e a origem da água ou temperatura da sua formação (Gautier & Claypool, 1984; Carothers *et al.*, 1988); e (4) as composições elementares das sideritas refletem a composição química das águas dos quais elas precipitaram. Para sideritas eodiagenéticas, isso é geralmente uma função do ambiente deposicional e/ou mistura precoce das águas de diferentes ambientes (Matsumoto & Iijima, 1981; Curtis & Coleman, 1986; Carpenter *et al.*, 1988; Mozley, 1989).

Essas razões, juntamente com a combinação de informações de paragênese mineral (evidência petrográfica), permitem inferir variações existentes na química das águas dos poros durante a evolução das sucessões sedimentares e, em alguns casos, discriminar entre ambientes marinhos ou não-marinhos (Mozley, 1989; Mozley & Wersin, 1992 e Hart *et al.*, 1992). A variação na composição elementar e isotópica nesse carbonato pode ser induzida muitas vezes pela variação do nível do mar, enfatizando o papel da siderita autigênica como um indicador paleoambiental.

Essa seção apresentará uma revisão teórica das propriedades físicas e químicas da siderita (FeCO_3), principais hábitos e os ambientes de ocorrência, processos orgânicos e microbiais relacionados a sua formação e as zonas geoquímicas de ocorrência. Ainda, será desenvolvida uma breve discussão a cerca das variações da composição química da siderita e dos seus significados em termos de origem e evolução das águas contida nos poros durante a diagênese rasa.

3.1. Siderita eodiagenética: uma abordagem teórica

A siderita, um carbonato de ferro (FeCO_3), foi nomeada por Wilhelm Karl von Haidinger em 1845. A palavra tem origem grega, σίδηρος (*sideros*), que significa ferro, em alusão a sua composição. Em termos cristalográficos, pertence ao grupo da calcita, cujo sistema é trigonal-hexagonal. Sua estrutura é similar à da calcita, mas com dimensões menores das células devido ao raio iônico do Fe^{2+} ser menor quando comparado com o Ca^{2+} (Deer *et al.*, 1992).

Em relação à composição elementar da siderita, a substituição do Fe^{+2} por outros íons metálicos é comum, fazendo com que seja raramente encontrada pura como FeCO_3 . Ambos Mn^{+2} e Mg^{+2} comumente substituem o Fe^{+2} , e há completa solução sólida entre a siderita e a rodocrosita e entre a siderita e a magnesita. A

substituição do Fe^{2+} por Ca^{2+} aparenta ser limitada até 10-15% de CaCO_3 , provavelmente devido à apreciável diferença dos raios desses íons (Deer *et al.*, 1992). Essas diferenças composicionais aparecem nos cristais de siderita como zonações, observáveis muitas vezes somente por imagens de elétrons retroespalhados obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (Fig. 4).

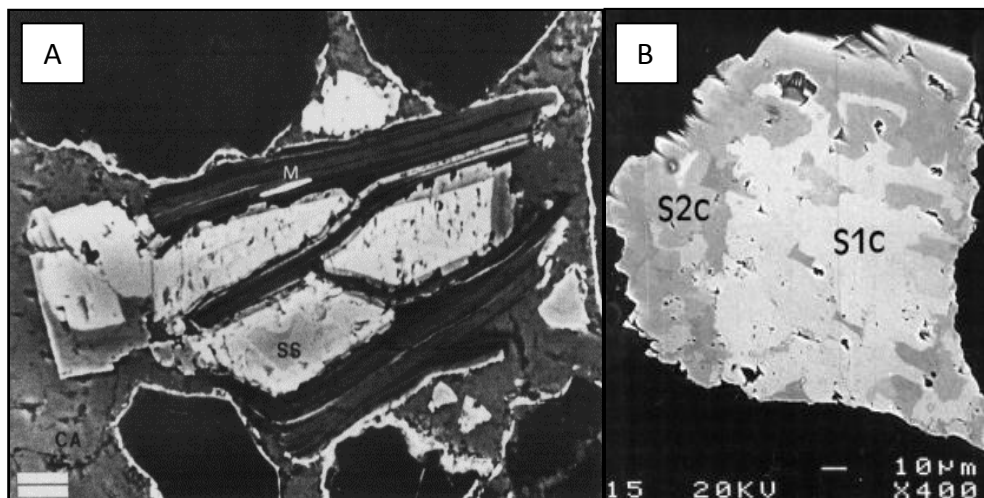


Figura 4. Sideritas com zonações composicionais. (A) Segunda geração de siderita zonada com substituição marginal de MgCO_3 , expandindo grão de muscovita. Escala é 20 μm . Extraído de Larsen & Friis (1991). (B) Imagens elétrons retroespalhados (BSE) de sideritas zonadas, S1c e S2c representam duas gerações de siderita. Extraído de Rossi *et al.*, 2001.

3.2. Hábitos e ambientes deposicionais de ocorrência

Diferentemente da calcita e da dolomita, a siderita raramente ocorre como cimento extensivo preenchendo poros (Fig. 5A), mas é comum como esferulitos (Fig. 5B e 5C), cristais romboédricos pequenos e discretos (Fig. 5D), nódulos dispersos e, cristais grossos com clivagens romboédricas (Morad, 1998; Tucker, 2009). Contudo, outros hábitos são possíveis para a siderita, como franjas (Fig. 6), aciculares e globulares (Fig. 7) (McKay *et al.*, 1995; Pye *et al.*, 1990).

A siderita é o constituinte mais abundante em sedimentos proterozoicos e fanerozoicos ricos em ferro. Frequentemente encontrada em depósitos sedimentares acamados orgânicos associados a folhelhos, argilas e camadas de carvão. Também é encontrada em rochas sedimentares metamorfizadas como material cristalino, como um mineral de ganga primária em depósitos hidrotermais, em pegmatitos e em depósitos de pântanos (Ralph & Chau, 2014). No Recente, a siderita se forma em argilas de intermarés pantanosas ricas em matéria orgânica, planícies deltaicas pantanosas e ambientes lacustres (Tucker, 2009). Em sedimentos fluviais, a siderita

preferencialmente forma-se em planícies de inundação de granulometria fina, em *crevasse splay*s ou em sedimentos de meandros abandonados e charcos. A presença de restos de plantas em regiões semi-áridas a semi-úmidas aumenta a oportunidade de sua formação (Morad, 1998).

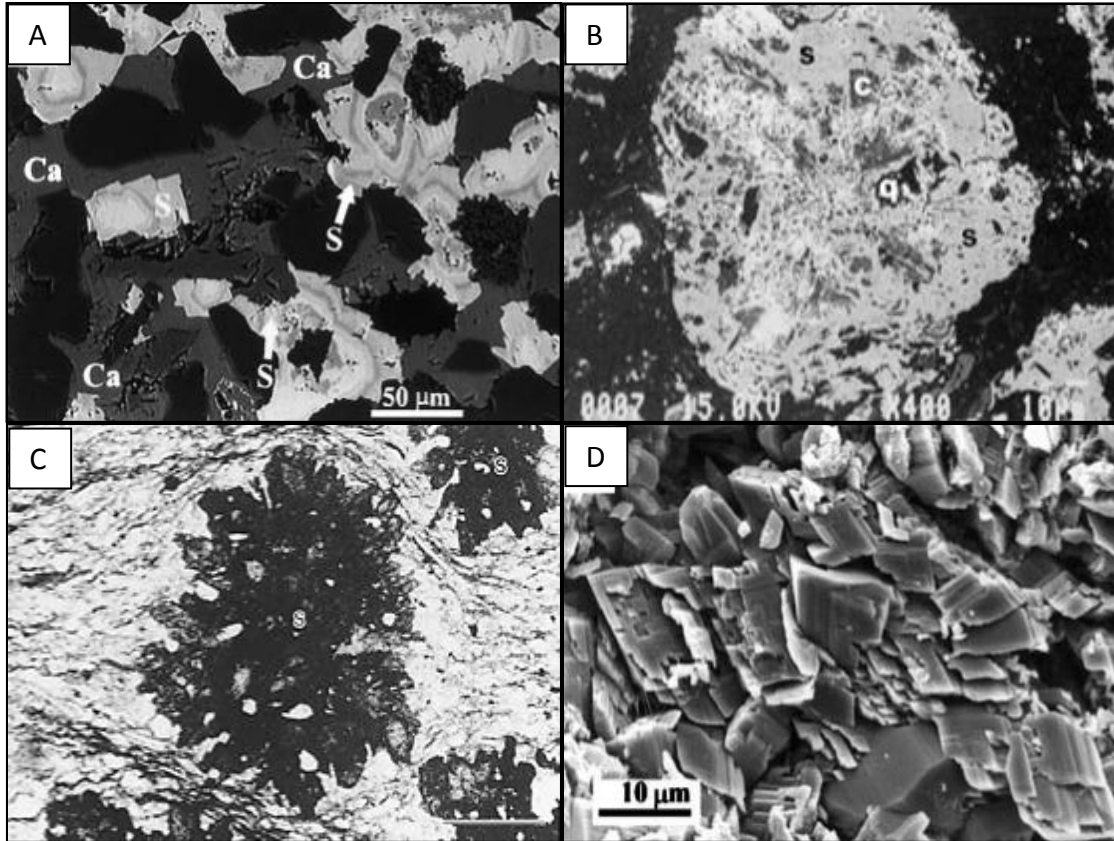


Figura 5. (A) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) mostrando cristais de siderita zonada (S) como cimento; engolfando calcita (Ca); extraído de Ketzer *et al.* (2003). (B) Imagem de BSE de um esferulito de siderita, mostrando calcita ferrosa (c) na porção escura com estrutura radial e a siderita em porção mais clara (s). O material preto é quartzo (q); extraído de Browne & Kingston (1993). (C) Esferulitos de siderita (S) na Formação Showgrounds, polarizadores paralelos. A escala (canto direito) é de 0,4 mm. Extraído de Baker *et al.*, 1995. (D) Imagem de BSE mostrando cristais romboédricos de siderita com faces curvas e escalonadas; extraído de Ketzer *et al.* (2003).

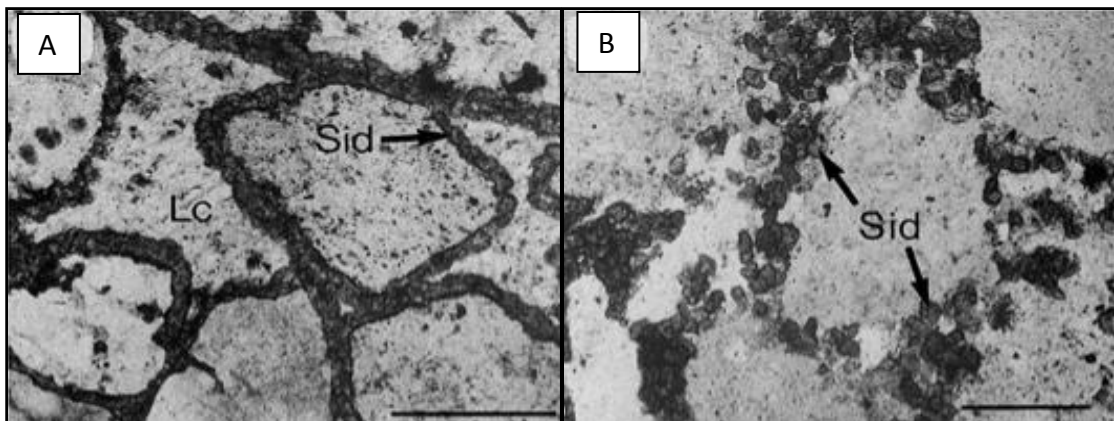


Figura 6. (A) Siderita como franjas (Sid) e calcita (Lc) posteriormente preenchendo poros. A escala é de 1 mm, polarizadores descruzados. Extraído de McKay *et al.* (1995).

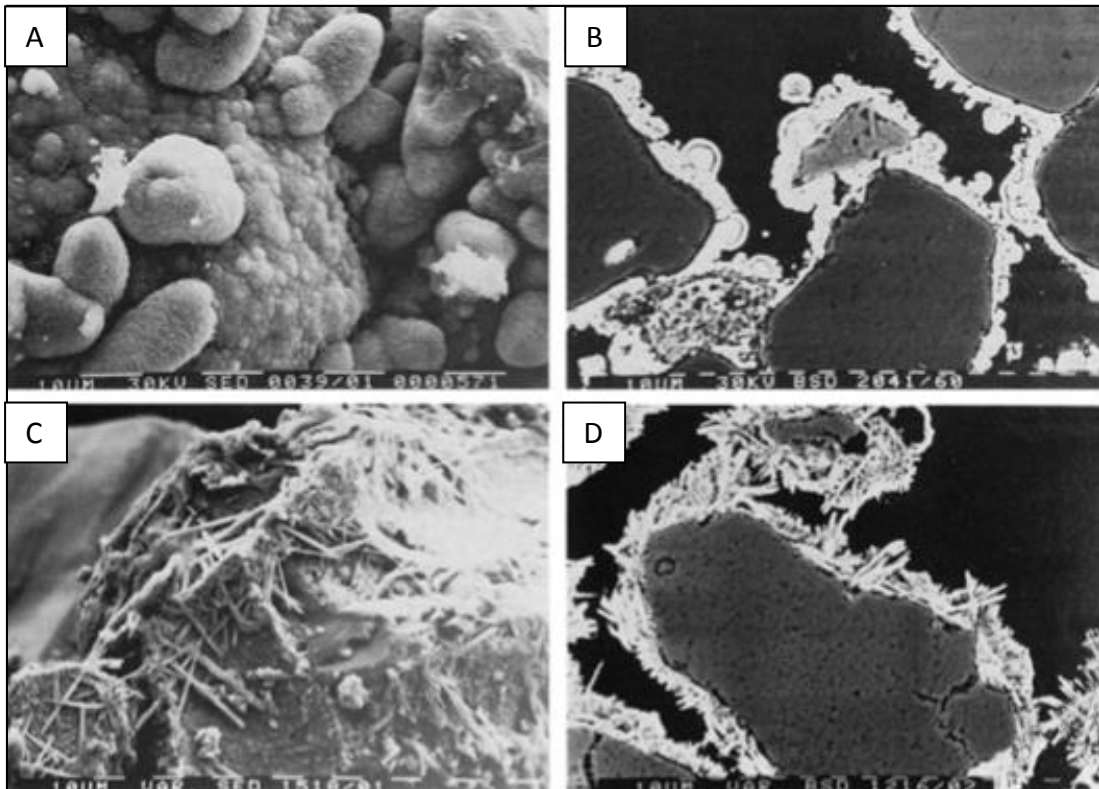


Figura 7. Imagens de elétrons secundários (SE) mostrando a natureza globular (A) e acicular (C) do cimento de siderita. B e D são imagens de elétrons retroespalhados (BSE) de seções polidas. A escala é 10 μm . Extraído de Pye *et al.* (1990).

3.3. Processos orgânicos e microbiais relacionados à formação da siderita eodiagenética

Uma significativa fração dos produtos da diagênese da matéria orgânica é solúvel em água. Muitos desses produtos reagem diretamente para precipitar minerais autigênicos: carbonatos, sulfuretos e fosfatos. O mais simples produto da degradação da matéria orgânica solúvel em água é formado pela sua completa oxidação do dióxido de carbono (CO_2) (Curtis, 1987). O dióxido de carbono dissolve rapidamente na água formando bicarbonato (HCO_3^-) e subsequentemente pode ser incorporado por carbonatos como a calcita (CaCO_3) e a siderita (FeCO_3).

Uma “sucessão ecológica” estratificada de processos diagenéticos pode ser reconhecida em sedimentos rasos (Claypool & Kaplan, 1974) devido à estratificação dos nutrientes que são progressivamente usados por organismos microbianos. Isso faz com que a assembleia bacteriana mude para usar o elétron aceptor mais próximo e eficiente. A profundidade de penetração do oxigênio, a qual define a base da zona aeróbica, é limitada pela sua taxa de difusão na água dos poros e pelas atividades dos organismos bioturbantes (Curtis, 1987). Eventualmente o consumo do oxigênio atinge o seu máximo e não há penetração abaixo dessa profundidade.

Assim, outros componentes são usados na seguinte ordem: nitrato, manganês, ferro e, eventualmente, sulfato (Fig. 8, com as respectivas reações simplificadas). Depois disso, nenhum aceptor de elétrons está disponível e somente fermentação bacteriana e metanogênese do CO₂ e H₂ são possíveis (Clayton, 1994). Um modelo simplificado para explicar a energia necessária durante a degradação da matéria orgânica e o seu potencial de preservação é apresentado por Froelich *et al.* (1979).

A produção total dos solutos potencialmente mineralizantes de cada zona microbial depende da taxa da degradação da matéria orgânica e do tempo de operação da reação na zona. Este último controle é uma função da espessura da zona e da taxa de soterramento (Curtis, 1987). Taxas de acumulação de sedimentos extremamente baixas favorecem a intensa degradação, ou até mesmo eliminação da matéria orgânica. A mesma situação sob condições anóxicas marinhas, entretanto, favorece extensiva degradação da matéria orgânica por redução de sulfato. Isso gera grandes quantidades de CO₂ e H₂S, favorecendo a mineralização. Por contraste, soterramento rápido leva os sedimentos rapidamente para a zona metanogênica onde a degradação é menos extensiva (Curtis, 1987, Fig. 9).

A classificação em zonas geoquímicas oferece a possibilidade de relacionar os minerais autigênicos formados nessas condições com os processos biológicos ocorrentes em sedimentos, devido à importância das reações de oxidação-redução para ambos (Berner, 1981). Os ambientes geoquímicos eodiagenéticos podem ser divididos nas seguintes zonas: óxica, subóxica, sulfídica e metânica (Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1981). A formação da siderita é favorecida em dois desses ambientes, um sobre condições levemente redutoras (zona subóxica) e, noutro, sobre condições fortemente redutoras (zona metanogênica).

As condições subóxicas são favorecidas em ambientes marinhos que mostram relativamente baixa concentração de matéria orgânica e baixas taxas de sedimentação (Berner, 1981; Coleman, 1985), como também em sedimentos sujeitos a alternância de condições anóxicas e óxicas nas águas dos poros (e.g. sedimentos próximos a costa e intermarés; Coleman, 1985).

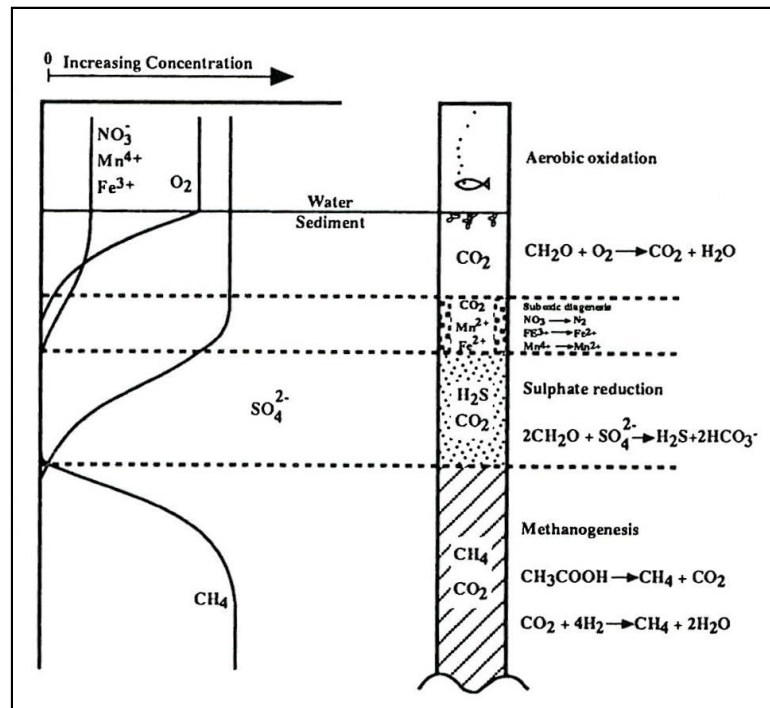


Figura 8. Esquema da distribuição em profundidade de diferentes zonas de oxidação bacteriana. Em sedimentos de água doce a zona de sulfato redução está suprimida. Extraído de Clayton (1994).

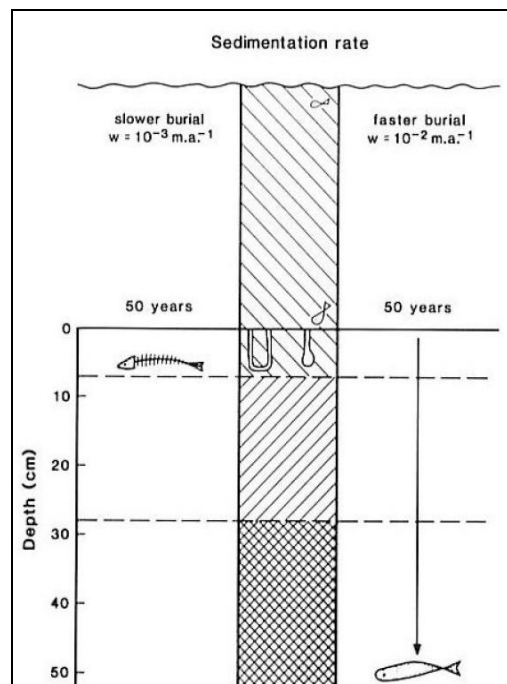


Figura 9. Influência da taxa de sedimentação na preservação da matéria orgânica: soterramento rápido carrega o material para zonas de baixa atividade microbial. Extraído de Curtis (1987).

A precipitação da siderita na zona de metanogênese ocorre em uma variedade de sedimentos marinhos e continentais. Essa zona é favorecida sob baixas concentrações de sulfato, altas taxas de sedimentação e altas concentrações de matéria orgânica (Coleman, 1985). Por essa razão, a formação metanogênica da siderita é muito mais comum em sedimentos continentais do que em sedimentos

marinhos (Berner, 1981). Em ambientes meteóricos, a produção de H_2S é normalmente inibida por baixos níveis de sulfato dissolvido disponível para redução por bactérias, favorecendo a precipitação da siderita (Pye *et al.*, 1990). Em condições marinhas, a siderita pode se formar antes da redução do sulfato, sob condições subóxicas ou sob condições fortemente redutoras, durante a metanogênese. O aumento dos níveis de redução de sulfato favorece a precipitação de sulfetos de ferro (pirita) em preferência à siderita. Em contrapartida, pode ocorrer a concomitância, em termos de gênese, da siderita e da pirita (Laenen & Craen, 2004). Isso ocorre quando a taxa de redução de Fe no sistema ultrapassa a taxa de produção de sulfuretos (Curtis, 1995), possibilitando a formação de siderita.

De acordo com as reações envolvidas em cada zona geoquímica eodiagenética (Berner, 1981), CO_2 com diferentes razões isotópicas de carbono será gerado (Irwin *et al.* 1977, Fig. 10). As reações de oxidação bacteriana e de redução de sulfato impõem relativamente pouco fracionamento isotópico. A fermentação impõe um forte fracionamento por meio da metanogênese bacteriana, com CO_2 produzido enriquecido em ^{13}C . A descarboxilação térmica produz CO_2 mais rico em ^{13}C do que a oxidação e a redução de sulfato, mas ainda leve em comparação com a fermentação bacteriana.

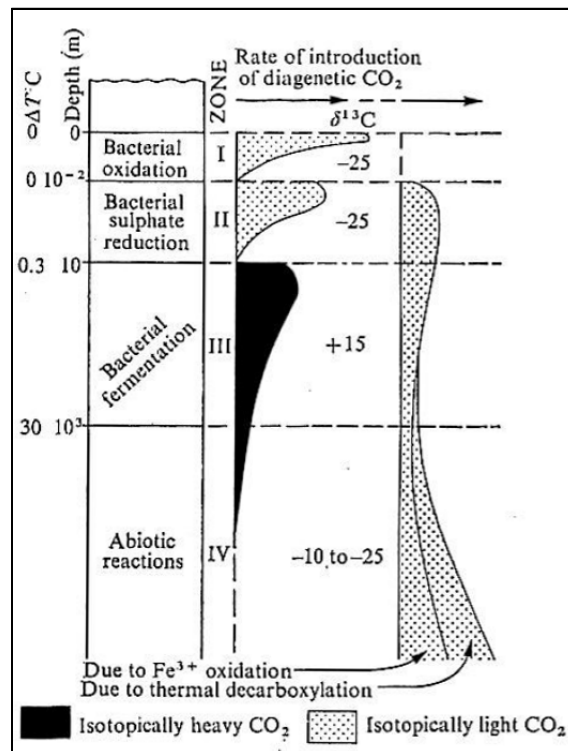


Figura 10. Razões isotópicas do CO_2 gerado nas diferentes zonas diagenéticas. Extraído de Irwin *et al.* (1977).

3.4. Relação entre o ambiente deposicional e a composição da siderita eodiagenética

As concentrações dos principais cátions presentes nas sideritas eodiagenéticas variam consideravelmente entre águas marinhas e meteóricas. Águas marinhas contêm mais Ca^{+2} e Mg^{+2} , menos Fe^{+2} e Mn^{+2} , e altas razões $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$, do que as águas meteóricas típicas. Além disso, a atividade do Fe^{+2} em condições marinhas eodiagenéticas é geralmente mantida muito baixa pela precipitação de pirita (Gautier, 1985). Por causa da baixa atividade de sulfato nas águas meteóricas, a formação da pirita é inibida, conseqüentemente, mais Fe^{+2} está disponível para a precipitação de siderita.

É possível verificar que sideritas formadas em diferentes ambientes podem ser distinguidas pelas suas composições geoquímicas mediante o uso de razões elementares, por meio do uso de diagramas ternários para caracterizar os diferentes domínios (Fig. 11; Mozley, 1989). A siderita de origem marinha é sempre muito impura, devido à extensiva substituição por Mg (acima de 41 mol% de MgCO_3) e, subordinadamente, por Ca (acima de 15 mol% de CaCO_3) do Fe na estrutura da siderita, além de conter baixas concentrações de Mn (<1 mol% de MnCO_3) (Mozley, 1989). Já a siderita de ambientes de água meteórica são comumente muito puras (isto é, >90 mol% de FeCO_3), frequentemente atingindo o membro final FeCO_3 . Além disso, possuem altas concentrações de Mn (>2 mol% de MnCO_3) e altas razões de Ca/Mg comparadas com as sideritas marinhas.

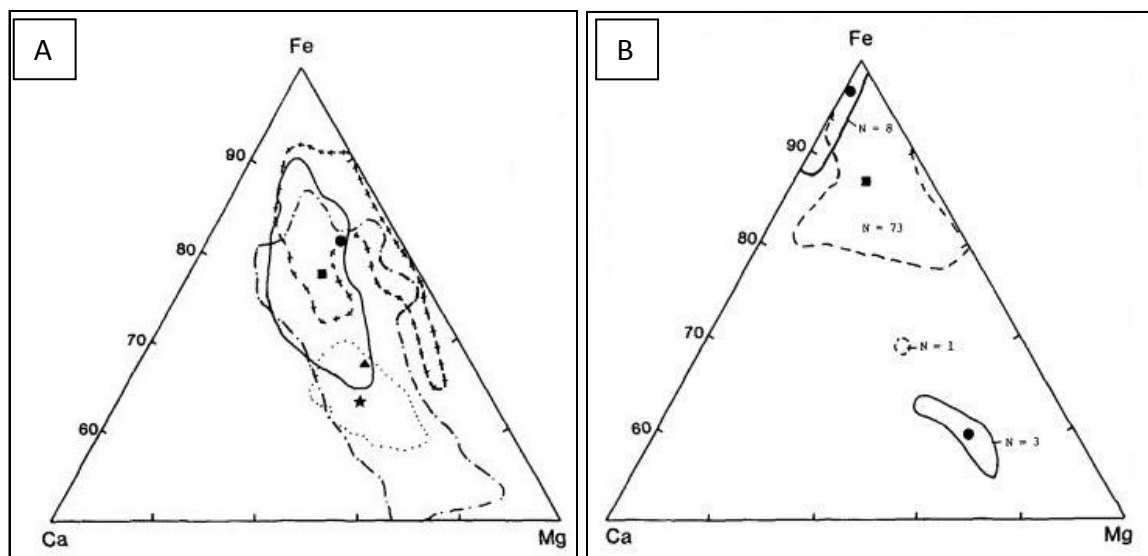


Figura 11. Diagramas ternários CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 elaborados por Mozley (1989) para sideritas de origem marinha (A) e para sideritas de origem meteórica (B). É possível observar que as sideritas de

origem marinha são geralmente menos puras e tem alta razão Mg/Ca que as sideritas de origem meteórica, que por sua vez contém mais FeCO_3 e MnCO_3 .

Apesar das tendências composicionais existentes para ambos os ambientes, há considerável variação, particularmente em sideritas marinhas. Há diversas causas possíveis para essa variação, incluindo as seguintes: (1) A mistura precoce de águas marinhas e meteóricas; (2) A alteração diagenética precoce da composição química das águas dos poros. Por exemplo, a precipitação ou a dissolução de minerais enriquecidos em Fe^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2} e Mg^{+2} pode afetar a concentração desses cátions nas águas marinhas nos poros (Gieskes, 1974, Froelich *et al.*, 1979) e a precipitação da siderita por si só é capaz de mudar as razões $\text{Fe}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ das águas dos poros (Curtis & Coleman, 1986); (3) Análises envolvendo siderita mesodiagenética precipitada de águas evoluídas.

No que tange à composição isotópica, as sideritas de origens marinha ou não-marinha são caracterizadas por tendências composicionais que podem ser distinguidas entre si (Fig. 12, Mozley & Carothers, 1992). As sideritas de origem marinha geralmente abrangem desde valores muito baixos de $\delta^{13}\text{C}$ e valores relativamente altos de $\delta^{18}\text{O}$ a valores relativamente altos de $\delta^{13}\text{C}$ e valores baixos de $\delta^{18}\text{O}$. Geralmente as sideritas não-marinhas tem valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais altos que as marinhas.

Em ambientes marinhos, os valores negativos de carbono para a siderita diagenética podem ser gerados durante a redução do Fe^{+3} (condições subóxicas; Maynard, 1982; Walker, 1984 e Mozley & Carothers, 1992) e durante ou imediatamente depois da redução do sulfato (Gautier & Claypool, 1984; Curtis & Coleman, 1986; Pye *et al.*, 1990 e Mozley & Carothers, 1992). Valores positivos de carbono são diagnósticos da zona de metanogênese (Gautier, 1982; Curtis & Coleman, 1986). Em sideritas de ambientes continentais, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a ser positivos, por causa das baixas concentrações de sulfato. O pouco sulfato presente é totalmente reduzido nas porções rasas dos sedimentos, ficando a matéria orgânica disponível para a decomposição por metanogênese bacteriana.

Recomenda-se, entretanto, que não se observe somente os valores de $\delta^{13}\text{C}$, pois sideritas com valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos do que -8‰ podem ter origem não-marinha (Baker *et al.*, 1995). Outro exemplo é o trabalho de Kantorowicz (1990), que encontrou valores de $\delta^{13}\text{C}$ tão baixos quanto -16,2‰ para concreções esferosideríticas de origem não-marinha. Deve-se analisar o conjunto de

informações, como a composição elementar, isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) e o contexto geológico para inferências de contexto paleoambiental na eodiagênese.

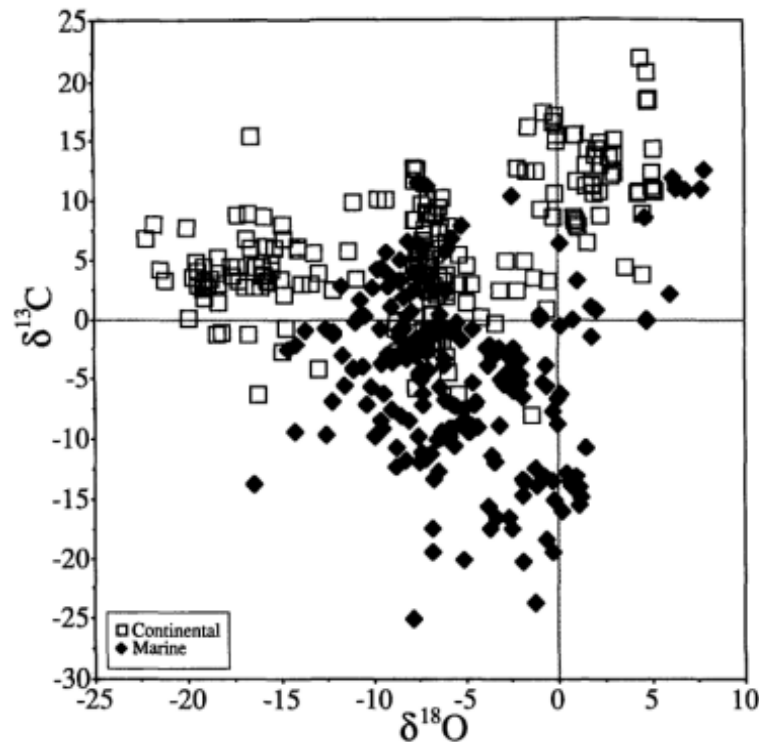


Figura 12. Diagrama de valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ para sideritas de ambientes marinhos e continentais. Extraído de Mozley & Wersin (1992).

4. TÉCNICAS E MÉTODOS

4.1. Levantamento bibliográfico

Intensa compilação de informações referentes à siderita eodiagênética no que tange sua composição isotópica e elementar, além da forma de ocorrência, hábitos, processos precursores e formadores. Literatura sobre depósitos mistos siliciclásticos-carbonáticos foi consultada devido à problemática da caracterização das rochas híbridas onde ocorrem parte das sideritas estudadas. Além disso, foram compilados de trabalhos referentes ao Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul, a fim de contextualizar e colaborar na discussão dos dados obtidos.

4.2. Análise petrológica quantitativa

Lâminas delgadas foram preparadas a partir de amostras impregnadas com resina epoxy azul e foram analisadas sistematicamente com microscópio

petrográfico convencional com *charriot* acoplado (AXIO Imager.A2m Zeiss®). A quantificação (análise modal) foi executada pela contagem de 300 pontos em cada lâmina, de acordo com o método Gazzi-Dickinson (Zuffa, 1985). A análise incluiu a descrição da textura, composição detrítica, composição e seqüência diagenética, tipos de poros, classificação e interpretação de proveniência, com o uso do *software* Petroledge® (De Ros *et al.*, 2007). As amostras muito friáveis foram descritas somente qualitativamente, pois não foi possível observar aspectos texturais e estruturais, nem a relação paragenética dos constituintes. A discriminação da composição dos carbonatos foi feita pelo tingimento com uma solução de Alizarina e Ferricianeto de Potássio (Tucker, 1988). As amostras quantificadas foram classificadas em um diagrama ternário de primeira ordem a fim de separar os diferentes grupos composicionais. Após isso, as rochas siliciclásticas e híbridas foram classificadas textural e composicionalmente de acordo com Folk (1968). As carbonáticas de acordo com Duham (1962) modificado por Embry & Klovan (1971). Os aspectos micromorfológicos dos paleossolos foram descritos conforme Brewer (1964) e Bullock *et al.* (1985).

4.3. Microscópio Eletrônico de Varredura

Análises composicionais e imagens de elétrons retroespalhados (*backscatter electrons* - BSE) e de elétrons secundários (*secondary electrons* - SE) das sideritas foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 40 com EDS (*energy-dispersive spectrometer*) Bruker® acoplado, localizado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Foram utilizadas oito lâminas delgadas e duas seções polidas, revestidas por carbono.

4.4. Isótopos Estáveis (Carbono e Oxigênio) nas sideritas

Análises de isótopos de oxigênio (^{18}O e ^{16}O) e de carbono (^{13}C e ^{12}C) foram executadas em carbonatos de 9 amostras. A notação usada para isótopos estáveis em carbonatos é VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*). Para as análises isotópicas nas sideritas eodiagenéticas, as amostras foram digeridas em 100% de ácido fosfórico por 6 dias a 50°C (Al-Aasm *et al.*, 1990). O fator de fracionamento do ácido fosfórico usado foi 1,010454 (Rosenbaum & Sheppard, 1986). O gás de CO_2 evoluído foi analisado para isótopos de carbono e oxigênio no espectrômetro de

massa Thermo Finnigan Delta Plus® usando dupla porta para multicoletores, localizado no Laboratório de Isótopos Estáveis de Ciências da Terra e Ambientais da Universidade de Windsor (Canadá). Os dados de isótopos de carbono são apresentados na notação normal relativa à PDB (Craig, 1957).

4.5. Difração de Raios-X

A mineralogia das argilas das frações <20 µm de sete amostras foram determinadas por difração de raios-X em um Difractômetro *D5000 Siemens Kristalloflex*. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

5. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES

- O estudo petrológico dos depósitos do Complexo Deltaico do Rio Paraíba do Sul permitiu identificar três grupos composicionais de rochas: siliciclásticas, carbonáticas e híbridas. Esses grupos foram baseados na proporção relativa do total de constituintes carbonáticos intrabaciais (TCIc), total de constituintes não-carbonáticos extrabaciais não-contemporâneos (TNCEnc) e total de constituintes não-carbonáticos intrabaciais contemporâneos (TNCIc).
- A composição original das rochas siliciclásticas e híbridas corresponde a arcósios a subarcósios. Em termos texturais, são arenitos lamosos finos a grossos, levemente conglomeráticos, pobremente selecionados com predomínio de grãos subangulares e com média esfericidade. As estruturas deposicionais geralmente estão modificadas por processos pedogenéticos e por intensa bioturbação.
- As rochas carbonáticas consistem em mudstones, wackestones e packstones. Suas estruturas sedimentares são laminações paralelas dadas pela intercalação de mudstones a wackestones com lentes de arenitos finos e intensa bioturbação.
- A distribuição c/f dos paleossolos é principalmente gefúrica, por vezes porfírica e enáulica. Cutans de iluviação e glébulas são comuns. Estruturas concêntricas são relacionadas a estruturas de bioturbação ou pedoturbação do qual promove as separações do plasma. Os processos pedogenéticos

incluem iluviação de argilas, bioturbação por plantas, dissolução de feldspatos e precipitação de óxidos e hidróxidos de ferros. Esses processos atuaram imediatamente após a deposição dos depósitos fluviais e afetaram a fábrica deposicional dos sedimentos.

- As alterações diagenéticas ocorrem somente na eodiagênese, dominado pela autigênese de siderita e pirita. Outros produtos diagenéticos são caulinita, esmectita, pseudomatriz argilosa e carbonática, crescimentos de quartzo, óxidos de titânio, jarosita e óxidos/hidróxidos de ferro.
- A compactação é limitada a feições mecânicas, como o fraturamento de grãos rígidos, deformação de micas e a formação de pseudomatriz pela compactação de intraclastos. Em geral, as rochas siliciclásticas apresentam empacotamento frouxo devido aos efeitos da pedogênese.
- A porosidade é predominantemente primária intergranular. A porosidade de contração ocorre em argila mecanicamente infiltrada, matriz carbonática, matriz-S, pseudomatriz argilosa e intraclastos de solo. Porosidade por dissolução dos constituintes primários e fraturas são comuns, principalmente em quartzo, ortoclásio e microclínio.
- Quatro grupos composicionais-texturais de sideritas foram reconhecidos.
- As sideritas do grupo 1 são esferulíticas, localmente macrocristalinas e blocosas, e substituem biotita, quartzo, muscovita, matriz argilosa detrítica, matriz-S e matriz margosa. Esse grupo é representado por sideritas puras (composição média 94.69%FeCO₃; 1.19%MgCO₃; 2.27%CaCO₃; 1.85%MnCO₃) relativamente enriquecidas em MnCO₃ (até 4 mol%) nas amostras a 9,20 m, 48,70 m, 104,00 m, 109,60 m e 114,30 m. A zonação composicional observada nas sideritas desse grupo está relacionada a seletiva remoção do Fe⁺² do sistema devido a sua inicial precipitação, promovendo a depleção da razão Fe⁺²/Mg⁺² das águas dos poros. São precipitadas de águas de origem meteórica em rochas siliciclásticas continentais (valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ variam de -10.28 a -5.57 ‰ e valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ de -12.68 a -4.33‰).
- As sideritas do grupo 2 são romboédricas e substituem matriz margosa e biotita somente em rochas carbonáticas. Apresentam núcleos avermelhados (composição média 78.51%FeCO₃; 4.22%MgCO₃; 15.72%CaCO₃; 1.56%MnCO₃) e bordas com leve substituição por Ca e Mg (composição média 74.06%FeCO₃; 9.19%MgCO₃; 15.63%CaCO₃; 1.12%MnCO₃). As

sideritas desse grupo foram precipitadas de águas marinhas em packstones e wackestones como indicado pela substituição por Ca e Mg e pelos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ (+0.17‰) e $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ (-1.96‰).

- As sideritas do grupo 3 constituem em esferulitos irregulares com moderada substituição por Ca e Mg (composição média 80.16%FeCO₃; 7.91%MgCO₃; 11.34%CaCO₃; 0.59%MnCO₃) ocorrendo nas amostras a 41.50 m, 43.20 m e 78.50 m, somente em rochas siliciclásticas. Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ variam de -5.96 a -7.61‰ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ de -5.15 a -10.41‰. Essas sideritas substituem matriz-S, muscovita, quartzo e ooides argiláceos, raramente preenchem poros intergranulares.
- As sideritas do grupo 4 são microcristalinas, ricas em Mg (pistomesitas), que ocorrem ao longo das clivagens de biotitas expandidas. Essas sideritas são representada pela amostra de 58.00 m, com composição média 57.31%FeCO₃; 31.40%MgCO₃; 9.58%CaCO₃; 1.71%MnCO₃ e valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ +1.43‰ e de $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ -14.09‰.
- As sideritas do grupo 3 e 4 tem origem de águas salobras em rochas híbridas e siliciclásticas. Todas as sideritas estudadas precipitaram sob condições subóxicas, com diferentes composições de águas nos poros.
- Os diferentes hábitos da siderita, seus sedimentos hospedeiros e suas relações paragenéticas associados com as informações de química elementar e dos isótopos estáveis ajudaram a entender a composição química e suas mudanças nas águas dos poros.
- As variações na composição elementar e isotópica das sideritas eodiagenéticas estão relacionadas com a dinâmica do Rio Paraíba do Sul, mudanças do nível do mar e variações climáticas. Esses fatores determinam a quantidade do aporte de siliciclásticos (taxa de acumulação dos sedimentos), preservação e quantidade de matéria orgânica e composição das águas contidas nos poros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Aasm, I.S., Taylor, B.E. & South, B. 1990. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology*, 80: 119-125.

- Araújo, M.B., Beurlen, G., Piazza, H.D., Cunha, M.C.C. E. & Santos, A.S. 1975. Projeto rio Paraíba do Sul: Sedimentação deltaica holocênica. PETROBRÁS/RPBA, DIREX nº 1649, DEXTRO/DIVEX, vol.2, Rio de Janeiro. (Relatório Interno).
- Argento, M.S.F. 1979. *A planície deltaica do rio Paraíba do Sul- Um sistema ambiental*. Rio de Janeiro, 225p. Dissertação de Mestrado, Pós graduação em Geografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Bacoccoli, G. 1971. Os deltas marinhos holocênicos brasileiros. Uma tentativa de classificação. *Boletim Técnico da Petrobras*, 14:5-38.
- Bahrig, B. 1989. Stable isotope composition of siderite as an indicator of the paleoenvironmental history of oil shale lakes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 70: 139-151.
- Baker, J.C., Kassin, J. & Hamilton, P.J. 1995. Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, southern Bowen Basin, eastern Australia. *Sedimentology*, 43 (77-88).
- Berner, R.A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51 (359-365).
- Bitencourt, P.R. 2006. Contribuição à análise de fácies de uma sucessão estratigráfica no Delta do Rio Paraíba do Sul (RJ). Rio de Janeiro, 74 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Brewer, R. 1964. *Fabric and mineral analysis of soils*. New York, Krieger, 482 p.
- Browne, G.H. & Kingston, D.M. 1993. Early diagenetic spherulitic siderites from Pennsylvanian paleosols in the Boss Point Formation, Maritime Canada. *Sedimentology*, 40 (467-474).
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T. & Babel, U. 1985. *Handbook for soil thin section description*. Albrington, Waine Research, 152p.
- Canellas, D.B. 2014. Caracterização estratigráfica de uma seção do delta do rio Paraíba do Sul em testemunho de sondagem. Seropédica, 101 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- Carothers, W.W., Adami, L.H. & Rosenbauer, R.J. 1988. Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 (2445-2450).
- Carpenter, S.J., Erickson, J.M., Lohmann, K.C. & Owen, M.R. 1988. Diagenesis of fossiliferous concretions from the Upper Cretaceous Fox Hills Formation, North Dakota. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58 (706-723).
- Carvalho, D.C.C. 2009. Caracterização petrográfica de uma sucessão estratigráfica no delta do rio Paraíba do Sul. Rio de Janeiro, 63 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Claypool, G.E. & Kaplan, I.R. 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Kaplan, I.R. (Ed.). *Natural Gases in Marine Sediments*. New York, Plenum Press, p. 99-139.

- Clayton, C.J. 1994. Microbial and Organic Processes. *In*: Parker, A. & Sellwood, B.W. (Eds). *Quantitative diagenesis: Recent developments and applications to reservoir geology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, p.125-160.
- Coleman, M.L. & Raiswell, R. 1993. Microbial mineralization of organic matter: mechanisms of self-organization and inferred rates of precipitation of diagenetic minerals. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, 344 (69-87).
- Coleman, M.L. 1985. Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: kinetic considerations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 315(series A):39-56.
- Coleman, M.L. 1993. Microbial processes: Controls on the shape and composition of carbonate concretions. *Marine Geology*, 113: 127-140.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2001. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. Brasília, CPRM, 85p.
- Craig, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12: (139 -149).
- Curtis, C.D. 1967. Diagenetic iron minerals in some British Carboniferous sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: (2109-2123).
- Curtis, C.D., Pearson, M.J., & Somogy, V.A. 1975. Mineralogy, chemistry and origin of a concretionary siderite sheet (clay-ironstone band) in the Westphalian of Yorkshire. *Mineralogical Magazine*, 40: 385-393.
- Curtis, C.D. & Coleman, M.L. 1986. Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite, and siderite concretions in complex depositional sequences. *In*: Gautier, D.L. (Ed.). Roles of organic matter in sediment diagenesis. Tulsa, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 38, p. 23-33.
- Curtis, C. 1987. Mineralogical consequences of organic matter degradation in sediments: Inorganic/Organic diageneses. *In*: Leggett, J.K. & Zuffa, G.G. (Eds.). *Marine Clastic Sedimentology*. London, Graham & Trotman, pp. 108-123.
- Curtis, C.D. 1995. Post-depositional evolution of mudstones 1: early days and parental influences. *Journal of Geological Society*, London, 152: 577–586.
- De Ros L.F., Goldberg K., Abel M., Victoreti F., Mastella M. & Castro E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the Petroledge® System. *In*: AAPG ANNUAL CONVENTION AND EXHIBITION, Long Beach, *Expanded Abstracts*.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1992. An introduction to the rock-forming minerals. 2nd. Hong Kong, Longman Scientific & Technical, 696p.
- Dias, G.T.M. & Gorini, M.A. 1979. Morfologia e Dinâmica de evolução do Delta Atual do Rio Paraíba do Sul. *In*: V SEMANA DE GEOLOGIA – CEGEO, 1979. Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Instituto de Geociências/ UFRJ.
- Dias, G.T.M. & Gorini, M.A. 1980. A baixada Campista: estudo morfológico dos ambientes litorâneos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31. 1980. Camboriú. *Anais...* Camboriú: SBG, v.1, p. 588-602.

- Dias, G.T.M. 1981. O complexo deltaico do Rio Paraíba do Sul. *In: SIMPÓSIO DO QUATERNÁRIO NO BRASIL*, 4., Rio de Janeiro, 1981. Roteiro de excursão geológica. Publicação Especial, nº 2, Rio de Janeiro, CTCQ/SBG, p.38-64.
- Dias, G.T.M., Silva C.G., Malschitzky, I.H. & Pirmez, C. 1984a. A planície deltaica do Rio Paraíba do Sul; seqüências sedimentares subsuperficiais. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33. Rio de Janeiro, 1984. *Anais...* Resumos expandidos, Rio de Janeiro, SBG, v4, p.1565 -1576.
- Dias, G.T.M., Silva, C.G., Malschitzky, I.H. & Pirmez, C. 1984b. A frente deltaica do Rio Paraíba do Sul; fisiografia submarina e distribuição sedimentar.1984a *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33. Rio de Janeiro, 1984. *Anais...* Resumos expandidos, Rio de Janeiro, SBG, v1, p.83-84.
- Dominguez, J.M.L., Bittencourt, A.C.S.P. & Martin, L. 1981a. Esquema evolutivo da sedimentação quaternária nas feições deltaicas dos rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ). *Revista Brasileira de Geociências*, 11 (4): 227-237.
- Dominguez, J.M.L, Martin, L. & Bittencourt, A.C.S.P. 1981b. Evolução paleogeográfica do delta do Rio Jequitinhonha durante o Quaternário: influência das variações do nível do mar. *In: SIMPÓSIO DO QUATERNÁRIO NO BRASIL*, 4, 1981, Rio de Janeiro, *Atas...* Rio de Janeiro, CTCQ/SBG. p. 69-93.
- Dunham, R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. *In: Ham, W.E. (Ed.) Classification of carbonate rocks*. American Association of Petroleum Geologists Memoir. 1, p. 108–121.
- Embry, A.F. & Klovan, J.E. 1971, A Late Devonian reef tract on Northeastern Banks Island, NWT. *Canadian Petroleum Geology Bulletin*, 19: 730-781.
- Folk R.L. 1968. *Petrology of sedimentary rocks*. Austin, Hemphill's, 182p.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, M.L., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., & Dauphin, P. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1075-1090.
- Garrels, R.M. & Christ, C.L. 1965. *Minerals, Solutions and Equilibria*. New York, Harper and Row, 450p.
- Gautier, D.L. 1982. Siderite concretions: Indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). *Journal of Sedimentary Petrology*, 52: 859-871.
- Gautier, D.L. & Claypool, G.E. 1984. Interpretation of methanic diagenesis in ancient sediments by analogy with processes in modern diagenetic environments. *In: McDonald, D.A. & Surdam, R.C. (Eds.). Clastic diagenesis: American Association of Petroleum Geologists Memoir 37*, p. 111-123.
- Gautier, D.L. 1985. Interpretation of early diagenesis in ancient marine sediments. *In: Gautier, D.L., Kharaka, Y.K., & Surdam, R.C. (Eds.). Relationship of organic matter and mineral diagenesis: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes No. 17*, p. 6-78.
- Gieskes, J.M. 1974. Interstitial water studies, Leg 25. *In: Simpson, E.S.W., Schlich, R., et al. Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, 25*. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, p. 361-394.

- Gould, K.W. & Smith, J.W. 1979. The genesis and isotopic composition of carbonates associated with some Permian Australian coals. *Chemical Geology*, 24: 137-150.
- Hart, B.S., Longstaffe, F.J. & Plint, A.G., 1992. Evidence for relative sea-level change from isotopic and elemental composition of siderite in the Cardium Formation, Rocky Mountain foothills. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 40: 52– 59.
- Hem, J.D. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Alexandria, U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, 263 p.
- Irwin, H., Curtis, C. & Coleman, M. 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269: 209-213.
- Juncken, R.A. 2013. Interpretação geológica de perfis geofísicos de um poço de sondagem no Delta do Rio Paraíba do Sul (RJ). Rio de Janeiro, 50 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Kantorowicz, J.D. 1990. Lateral and vertical variations in pedogenesis and other early diagenetic phenomena, Middle Jurassic Ravenscar Group, Yorkshire. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society*, 48: 61-74.
- Ketzer, J.M., Holz, M., Morad, S. & Al-Aasm, I. 2003. Sequence stratigraphic distribution of diagenetic alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (Early Permian), southern Brazil. *Sedimentology*, 50: 855-877.
- Laenen, B. & De Craen, M. 2004. Eogenetic siderite as an indicator for fluctuations in sedimentation rate in the Oligocene Boom Clay Formation (Belgium). *Sedimentary Geology*, 163: 165–174.
- Lamego, A.R. 1944. *A Bacia de Campos na geologia litorânea do petróleo*. Rio de Janeiro, Papelaria Mendes, DNPM, Boletim, a. 113, 69 p.
- Lamego, A.R. 1955. *Geologia das quadrículas de Campos, São Tomé, Lagoa Feia e Xexé*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 154, 60 p.
- Larsen, O. H. & Friis, H. 1991. Petrography, diagenesis and pore-water evolution of a shallow marine sandstone (Hasle Formation, Lower Jurassic, Bornholm, Denmark). *Sedimentary Geology*, 72: 269- 284.
- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.M., Dominguez, J.M.L. & Azevedo, A.E.G. 1984a. Evolução da planície costeira do rio Paraíba do Sul (RJ) durante o Quaternário: influência das variações do nível do mar. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33, 1984, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, SBG, v.1, p.84-97.
- Martin L., Suguio, K., Flexor, J.M., Tessler, M.G. & Eichler, B.B. 1984b. Significado geológico das variações dos graus de arredondamento das areias holocênicas da planície costeira do Rio Paraíba do Sul, (RJ). *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 33, 1984, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, SBG, v.1, p.119-132.
- Martin, L., Suguio, K. & Flexor, J.M. 1993. As flutuações de nível do mar durante o quaternário superior e a evolução geológica de "Deltas" brasileiros. *Boletim de Geociências-USP, Publicação Especial*, 15:1-186.

- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.M. & Dominguez, J.M.L. 1997. Geologia do Quaternário costeiro do litoral norte do estado do Rio de Janeiro e do Espírito Santo. Belo Horizonte, CPRM/FAPESP, 103p.
- Matsumoto, R. & Iijima, A. 1981. Origin and diagenetic evolution of Ca-Mg-Fe carbonates in some coalfields of Japan. *Sedimentology*, 28: 239-259.
- Maynard, J.B. 1982. Extension of Berner's "new geochemical classification of sedimentary environments" to ancient sediments: *Journal of Sedimentary Petrology*, 52: 1325-1331.
- McKay, J.L., Longstaffe, F.J. & Plint, A.G. 1995. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia). *Sedimentology*, 42: 161–190
- Morad S., Ketzer J.M. & De Ros L.F. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47(1): 95-120.
- Morad, S. 1998 Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. *In: Morad, S. (Ed.). Carbonate Cementation in Sandstones. International Association of Sedimentologists, Special Publication. Cambridge, Blackwell Science 26, p. 1–26.*
- Mozley, P.S. & Carothers, W.W. 1992. Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: Effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62(4): 681-692.
- Mozley, P.S. & Wersin, P. 1992. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment. *Geology*, 20: 817-820.
- Mozley, P.S. 1989. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite. *Geology*, 17: 704-706.
- Pearson, M.J. 1979. Geochemistry of the Hepworth Carboniferous sediment sequence and origin of the diagenetic iron minerals and concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 927-941.
- Pearson, M.J., 1985. Some chemical aspects of diagenetic concretions from the Westphalian of Yorkshire, England. *Chemical Geology*, 48: 231-241.
- Pipa, L.G.B.M. 2010. Identificação litológica em um poço estratigráfico no delta do rio Paraíba do Sul, com base em perfis elétricos. Rio de Janeiro, 59p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Plantz, J.B. 2014. Análise fáciesológica e interpretação paleoambiental em um testemunho de sondagem do complexo deltaico do rio Paraíba do Sul (RJ). Rio de Janeiro, 93 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Postma, D. 1982. Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments: *American Journal of Science*, 282: 1151-1183.
- Pye, K., Dickson, J.A.D., Schiavon, N., Coleman, M.L., & Cox, M. 1990. Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology*, 37: 325-343.

Ralph, J. & Chau, I. 2014. Mineralogy Database – Mineral Collecting, Localities, Mineral Photos and Data. Disponível em: <<http://www.mindat.org/>>. Acesso em 02 mai. 2014 às 9:15 hs.

Rosenbaum, J.M. & Sheppard, S.M.F. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1147-1150.

Rossi, C., Marfil, R., Ramseyer, K. & Permanyer, A. 2001. Facies-related diagenesis and multiphase siderite cementation and dissolution in the reservoir sandstones of the Khatatba Formation, Egypt's Western Desert. *Journal of Sedimentary Research*, 71(3): 459–472.

Silva, C.G. 1987. Estudo da evolução geológica e geomorfologia da região da Lagoa Feia, RJ. Rio de Janeiro, 160p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Stonecipher, S.A. 2000. Applied Sandstone Diagenesis: Practical petrographic solutions for a variety of common exploration, development, and production problems. Tulsa, Society for Sedimentary Geology, Short Course Notes 50. 143 p.

Tucker, M.E. 1988. *Techniques in Sedimentology*: Oxford, Blackwell Sci. Publ, 391 p.

Tucker, M.E. 2009. Sedimentary Petrology, an introduction to the origin of Sedimentary Rocks. Blackwell Science, Malden. 3rd ed. 262 p.

Walker, J.C.G. 1984. Suboxic diagenesis in banded iron formations. *Nature*, 309: 340-342.

Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E. & Osborne, M.J. 2000. Siderite zonation with the Brent Group: Microbial influence or aquifer flow? *Clay Minerals*, 35: 107-117.

Zuffa G.G. 1985. Optical analyses of arenites: influence of methodology on compositional results. *In*: Zuffa, G.G. (Ed.). *Provenance of Arenites*. Dordrecht, NATO-ASI Series C. D. Reidel Pub. Co., 148, p. 165-18.

7. ARTIGO SUBMETIDO

Acknowledgement of receipt of your submitted article



Caixa de entrada x



Sedimentary Geology <sedgeo-ee@elsevier.com>

23:08 (Há 2 minutos) ☆



para mim, rodrigues ▾

Dear Mrs. Rodrigues,

Your submission entitled "Paleoenvironmental implications of early diagenetic siderites of the Paraíba do Sul Deltaic Complex, eastern Brazil" has been received by Sedimentary Geology.

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

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 <http://ees.elsevier.com/sedgeo/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System



Sedimentary Geology

Paleoenvironmental implications of early diagenetic siderites of the Paraíba do Sul Deltaic Complex, eastern Brazil

Amanda Goulart Rodrigues^{1*}, Luiz Fernando De Ros², Reiner Neumann³, Leonardo Borghi¹

¹ Laboratório de Geologia Sedimentar, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 274, s/J1-011, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500; Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* corresponding author: rodriguesag.geo@gmail.com

Abstract

Abundant early diagenetic siderites occur as spherulites, rhombohedral microcrystalline and macrocrystalline crystals in the cores of UFRJ-2-MU-1-RJ well, drilled in the Paraíba do Sul Deltaic Complex, Rio de Janeiro, eastern Brazil. The host sediments of the siderites are siliciclastic, hybrid and carbonate deposits. Intense pedogenetic processes affected the siliciclastic sediments immediately after deposition, comprising clay illuviation, plants bioturbation, feldspars dissolution, and iron oxide/hydroxide precipitation. Siderite and pyrite are the main diagenetic products. Other products are kaolinite, smectite, argillaceous and carbonate pseudomatrix, quartz overgrowths, diagenetic titanium minerals, jarosite and iron oxides/hydroxides. Early diagenetic siderites were separated in four groups based on their elemental and stable isotopic composition, and on their paragenetic relations with other constituents and with host sediments. Spherulitic to macrocrystalline siderites from Group 1 are almost pure (average composition: 94.69%FeCO₃; 1.19%MgCO₃; 2.27%CaCO₃; 1.85%MnCO₃) and precipitated from meteoric porewaters in continental siliciclastic rocks ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Vpdb}}$ values range in -10.28 to -5.57 ‰ and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{Vpdb}}$ values in -12.68 to -4.33‰). Compositional zonation by Fe-rich

cores with Mg enrichment towards the edges in these group represent the change of chemistry of porewaters due removal of Fe^{2+} from the system during their initial precipitation. Microcrystalline rhombohedral Group 2 siderites with zonation due to substantial Ca and Mg substitution (core average: 78.51% FeCO_3 ; 4.22% MgCO_3 ; 15.72% CaCO_3 ; 1.56% MnCO_3 ; edge average: 74.06% FeCO_3 ; 9.19% MgCO_3 ; 15.63% CaCO_3 ; 1.12% MnCO_3), and $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values of +0.17‰ and -1.96‰, precipitated from marine porewaters in carbonate packstones/wackestones. Group 3 is represented by irregular spherulitic siderites with moderate Ca and Mg substitution (average composition 80.16% FeCO_3 ; 7.91% MgCO_3 ; 11.34% CaCO_3 ; 0.59% MnCO_3) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values range is -5.96 to -7.61‰ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ values range is -5.15 to -10.41‰. Group 4 microcrystalline siderites are magnesium-rich (pistomesite; average compositional 57.31% FeCO_3 ; 31.40% MgCO_3 ; 9.58% CaCO_3 ; 1.71% MnCO_3 ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ +1.43‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ -14.09‰). Groups 3 and 4 siderites were formed from brackish porewater in hybrid and siliciclastic rocks. These variations in the elemental and isotopic composition of early siderites are related to the Paraíba do Sul River dynamics, to sea level changes and to climatic variations that took place during the Quaternary.

Keywords: diagenesis; siderite; Quaternary; Campos Basin; sedimentary petrography

1. Introduction

Diagenesis comprises a wide spectrum of post-depositional physical, chemical and biological processes governed by low surface temperature and pressure and their increase during progressive burial, as well as the chemistry of interstitial porewaters. The eodiagenesis stage includes all processes that occur under direct influence of depositional fluids, at shallow depths and low temperatures (between ~30°C and 70°C; Morad et al., 2000). The principal factors controlling these parameters during eodiagenesis include the depositional setting (e.g. rate of deposition, porewaters composition, hydrogeology, climate, latitude and sea-level fluctuation), the organic matter content, the texture and detrital composition of the host sediments, which are directly or indirectly related to the depositional environment (Morad, 1998; Stonecipher, 2000).

Porewaters imprisoned within sediments undergo systematic changes in chemical and isotopic compositions during initial burial, deeply linked to organic matter diagenesis and to action of specific bacteria groups. This leads to a succession of processes of organic matter decomposition through oxidation, reduction of nitrate, Mn, Fe, and sulphate, and methanogenic fermentation in oxic, suboxic, sulfidic, and methanic environments (Froelich et al., 1979; Berner, 1981). The recognition that the same microbial processes operate within distinctly stratified depth intervals, generating important water-soluble mineralizing agents (HCO_3 , H_2S , H_3PO_4) has helped researchers to understand the patterns of diagenetic mineral assemblages in ancient sediments (Irwin et al., 1977). The main products of these reactions are carbonates, sulphides and phosphates (Curtis, 1987).

Eodiagenetic siderite (FeCO_3) occurs in a wide range of sedimentary environments (e.g. marshes, swamps, lakes and tidal flats) and it is used as an indicator of reduction conditions in the sediments (Berner, 1971, 1981; Maynard, 1982). Its precipitation requires an anaerobic environment with low redox potential, sufficiently low sulfide concentrations, and a Fe/Ca molar ratio exceeding 0.05, so that neither iron sulfide nor calcite is preferentially precipitated (Armenteros, 2010). The isotopic and elemental compositions of eodiagenetic siderite can be used to identify the original porewater composition, helping to discriminate marine and non-marine depositional environments (Mozley, 1989; Mozley and Wersin, 1992; Hart et al., 1992; Baker et al., 1995; Morad, 1998; Wilkinson et al., 2000).

There are two distinct geochemical environments promoting eodiagenetic siderite precipitation, one under slightly reducing conditions (suboxic zone) and another under strongly reducing conditions (methanic zone). The suboxic conditions are favoured in marine environment with relatively low organic matter concentration and low accumulation rates (Berner, 1981; Coleman, 1985), as well as in sediments subjected to alternation of anoxic and oxic conditions in the porewaters (e.g. coastal and intertidal sediments; Coleman, 1985). However, siderite precipitation in methanic zone occurs in a variety of marine and continental sediments. This zone is characteristic of low dissolved sulphate concentrations, high accumulation rates and high organic matter concentration (Coleman, 1985). For this reason, the methanogenic siderite formation is more common in continental sediments than in marine sediments. Siderite tends to retain its isotopic and chemical signatures when precipitated. Therefore, its compositions can be combined with mineral parageneses

to infer variation in porewaters chemistry during sedimentary basins evolution (Mozley and Carothers, 1992).

The objective of this study was to identify the composition of early porewaters and their implications to the depositional environments of a section from the Paraíba do Sul Deltaic Complex, eastern Brazil, based on the elemental and isotopic compositions, habits, and paragenetic relations of siderites in cores from the UFRJ 2-MU-1-RJ well.

2. Geological Setting

The Paraíba do Sul Deltaic Complex is located at the Rio de Janeiro State NE coast, eastern Brazil (Fig. 1), with a 3,000 km² area and up to of 120 km along N-S and 60 km along E-W. It is considered part of the onshore portion of Campos Basin and extending westward to the Crystalline Basement Complex or to the Barreiras Formation. These deposits are the result of fluvial and marine processes; favoured by the interplay among the Paraíba do Sul River, the relative sea-level change and the tectonic environment during Quaternary (Silva, 1987).

The origin of Campos Basin is related to the Gondwana supercontinent breakup and the opening of the South Atlantic Ocean, which began during Early Cretaceous. The basin sedimentary infill can be separated into five depositional mega-sequences (Winter et al., 2007): continental rift (Early Neocomian to Late Aptian), transitional evaporitic (Middle Aptian to Middle Albian), shallow marine (Early-Middle Albian), marine transgressive (Late Albian to Early Paleogene) and marine regressive (Early Paleogene to Recent).

The initial evolution models of the Paraíba do Sul Deltaic Complex (Lamego, 1955; Araújo et al., 1975) recognized different phases related of a general SW-NE direction of migration of holocenic deltas. Lamego (1955) models did not consider the role of sea-level changes. Araújo et al. (1975) recognized that the delta prograded over a platform of shell-rich coarse sands probably of Pleistocene age. They also suggested the existence of a relatively deep trough with approximate NW-SE orientation.

Silva (1987) subdivided the Deltaic Complex in a set of sedimentary environments related to two main orientation phases of the Paraíba do Sul River. The older phase is localized at south of the Campos – São Tomé Cape axis and comprises several sedimentary environments such as the Feia Lagoon and the beach ridge system at

southwest of the São Tomé Cape. In this area, numerous traces of paleochannels are found and truncated by a track formed by a succession of sand ridges. The current phase, developed along the Campos and Atafona cities, comprises the beach ridges plains of North and South of the Paraíba do Sul River, lagoons (e.g Salgada and Ostras Lagoons), marshes and mangroves.

Martin et al. (1997) detailed the Holocene evolution of the coastal plain of the Paraíba do Sul River in eight stages. The first stage corresponds to the continental sedimentation of Barreiras Formation (Pliocene), under semi-arid conditions and a lower sea level position than the Present. The second and third stages are represented by the Pleistocene alluvial fan sedimentation. The fourth stage corresponds to 123,000 years B.P. transgression when the sea level was 8 ± 2 m higher than the present one eroding the Barreiras Formation. Several valleys were drowned, forming estuaries. In the fifth stage, beach ridges were deposited and several valleys were closed by sandy bars, forming lagoons. A hydrographic system, in the incised valleys or driven by beach ridges, settled on Pleistocene plateau. The sixth stage corresponds to the maximum of the last transgression, eroding the marine Pleistocene plateaus (7,000 to 5,100 years B.P.). In this stage a barrier-island/lagoon system with a delta were formed. In the seventh stage, the lagoons were silted up by development of deltas. The eighth stage is marked by the formation of marine Holocene plateaus (<5,100 years B.P.) from the barrier islands and transformations of the lagoons into lakes and ponds.

The UFRJ 2-MU-1-RJ well is located near to Mussurepe district of the Campos city at northeast of Rio de Janeiro State ($21^{\circ}55'17''$ S and $41^{\circ}08'24''$ W). The well comprises 200 m of sedimentary rocks, poorly-recovered (~45%) due to the friable nature of the material. Drilling has not reached the basement. Radiocarbon dating method was tried in three levels: 13.20 m (shell); 37.70 m (shell) and 59.00 m (organic matter), but all samples showed ages older than 40,000 years (Plantz, 2014). Sedimentary column is inferred to be of Quaternary age down to approximately 77.00 m (mostly pleistocenic deposits, probably associated with ~120,000 years B.P. transgression) and of Neogene age below that. The main types of deposits recognized in the cores are depicted in Figure 2.

3. Materials and Methods

Detailed petrographic analysis was performed in 71 thin-sections prepared from samples representative of the several sedimentary facies. The thin sections were prepared with blue epoxy-impregnated samples, polished and examined with a standard petrographic microscope. Carbonate species were identified with help of staining with a solution of potassium ferricyanide and Alizarin Red-S (Tucker, 1988). The quantification of primary and diagenetic constituents, and pore types was executed by counting 300 points in each of 52 thin-sections, using the Gazzi-Dickinson method (cf. Zuffa, 1985) and the Petroledge[®] software (De Ros et al., 2007). The clay mineralogy of the <20 µm fraction from 7 samples was determined by X-ray diffraction using the D5000 Siemens[®] Kristalloflex diffractometer of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

The chemical composition of siderites was determined with a Bruker[®] Quantax 800 energy-dispersive spectrometer (EDS) associated to a FEI Quanta 400 scanning electron microscope at the Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, Brazil). EDS analysis and back-scattered electron images (BSE) were performed on eight carbon-coated thin sections and two polished sections. The operating conditions were an acceleration voltage of 15-20kV, a measured beam current of 6 nA, and a beam diameter of 4.5-6.0 µm.

The oxygen and carbon isotopic analysis were performed in corresponding samples from these same levels. The stable isotopes results were referred to in relation to the VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) standard. For the stable-isotope analysis of diagenetic siderites, the samples were reacted with 100% phosphoric acid for 6 days at 50°C (Al-Aasm et al., 1990). The phosphoric acid fractionation factor for the siderite used was 1.010454 for the siderite (Rosenbaum and Sheppard, 1986). The evolved CO₂ gas was analyzed for carbon and oxygen isotopes in a Thermo Finnigan[®] Delta Plus mass spectrometer using dual inlet with multiport at the Earth and Environmental Sciences Stable Isotope of the University of Windsor (Canada).

4. Results

4.1. Texture and primary composition

The primary composition of the analyzed samples includes siliciclastic and carbonate constituents. Quartz grains (4-73 bulk volume %, average= 29%) are dominantly monocrystalline, rarely polycrystalline. Microcline (0-9 vol%, av.= 3%),

orthoclase (0-7 vol%, av.= 4%) and plagioclase (0-3 vol%, av.= 1%) grains are partially replaced by kaolinite and dissolved. Muscovite (0-7 vol%, av.= 1%) and biotite (0-9 vol%, av.= 1%) are the most common accessory grains.

Heavy minerals (0-5 vol%, av.= 2%) grains of zircon, tourmaline, amphibole (hornblende), rutile, monazite, epidote, pyroxene, garnet, staurolite and opaque minerals are common. Carbonaceous fragments (0-7 vol%, av.= 1%) usually occur in fine-grained rocks rich in detrital argillaceous or marly matrix. Argillaceous and phosphatic peloids (0-8 vol%, av.= 1%) and detrital matrix (0-17 vol%, av.= 1%) occur in some intervals.

Minor primary constituents are argillaceous soil intraclasts, mud intraclasts, chert fragments, detrital argillaceous matrix and argillaceous ooids. Argillaceous soil intraclasts are differentiated from mud intraclasts by reddish to yellowish colours, silky appearance and shrinkage pores contraction due dehydration. Argillaceous ooids with regular concentric structure, and low birefringence indicating a probable berthierine/chamosite composition, are commonly compacted and fractured.

Major constituents of carbonate and hybrid deposits comprise micrite and marly matrix, constituted by microcrystalline carbonate and nannofossils (coccolithophorids and tunicates spicules), and together with undifferentiated detrital clay minerals. Most common carbonate bioclasts comprise benthonic and planktonic foraminifera, echinoids, bivalves, gastropods, brachiopods, solenoporacea and coralinacea algae, sponge spicules, bryozoans and ostracods. Carbonate mud intraclasts are rare, commonly compacted to carbonate pseudomatrix.

The analyzed samples were classified in a first-order compositional ternary diagram (Fig. 3A) as clastic, hybrid or carbonate rocks based on the relative proportion of total carbonate intrabasinal coeval constituents (TCIc), total non-carbonate extrabasinal non-coeval constituents (TNCEnc) and total non-carbonate intrabasinal coeval constituents (TNCIc).

The original extrabasinal composition of siliciclastic and hybrid rocks corresponds to arkose to subarkose *sensu* Folk (1968; Fig. 3B). Texturally, hybrid and siliciclastic rocks consist of very fine to coarse, slightly conglomeratic muddy sandstones (Fig. 4A-E). Fine-grained rocks, such as siltstones and claystones, occur rarely. Siliciclastic sandstones and hybrid arenites are very poorly- to well-sorted, dominantly poorly sorted (Fig. 4C), with angular to rounded, mainly sub-angular grains, with moderate sphericity. Depositional structures are commonly disturbed by

widespread bioturbation (Fig. 4D) and by pedogenetic processes. Preserved plane-parallel lamination defined by grain-size variation is rare (Fig. 4E).

Carbonate rocks (Fig. 4F) consist of mudstones and fine-grained wackestones and packstones (Dunham, 1962; Embry and Klovan, 1971). Sedimentary structures are parallel lamination given by intercalation with fine sandstone lenses. Generally, these rocks feature intense burrowing and subparallel orientation of elongated bioclasts.

4.2. Pedogenetic and diagenetic constituents

Siliciclastic rocks commonly show variable intensity of pedogenetic processes. The fabric of paleosols vary between homogeneous and heterogeneous. The latter display pedal and apedal domains, affected or not by the development of aggregates or peds, sometimes stained by iron oxides/hydroxides. The degree of pedality development varies from moderate to weak. The c/f distribution (coarse/fine, *sensu* Stoops and Jongerius, 1975) is mainly gefuric (Fig. 5A), where the finer material occurs only as bridges linking the coarser constituents. Sometimes, the distribution is porphyric (Fig. 5B), where the finer material fills all interstitial spaces between the coarser constituents, and rarely enaulic, where the finer material occurs as distinct aggregates in the intergranular spaces between the coarser components. Illuviation cutan (Fig. 5C, 5D and 5F) and glaebules (Fig. 5E) are common. Concentric orientations are related to bioturbation or pedoturbation structures, which promote plasma separations. Iron oxides/hydroxides impregnate both the sand and mud fractions, creating amorphous and diffuse accumulations or nodules, lining pores, and staining grains. Micas, mainly biotite, are commonly expanded by such oxides. The porosity is filled and coated by amorphous organic matter, planar porosity by matrix-S shrinkage, sometimes forming channels. Dissolution of feldspar, mainly microcline, is common.

Argillaceous pedogenetic cutans (0-36 vol%, av.= 6%, Fig. 6A and 6B) are characterized as multiple clay films, coating siliciclastic grains, and as pendular aggregates, and filling intergranular pores. Sometimes, they are stained by iron oxides/hydroxides, deformed by mechanical compaction and with shrinkage pores and plant bioturbation. The composition of clay minerals is kaolinite, based on DRX analysis.

S-Matrix (0-53 vol%, av.= 12%, Fig. 6C) is formed by kaolinite, defined by DRX analysis. It occurs filling intergranular pores and displacing grains, in rocks with loose packing. It is replaced by iron oxides/hydroxides, sometimes forming heterogeneous halos. **Glaebules** occur commonly associated with S-matrix, they are characterized as a differential concentration of soil material generally with prolate form (Fig. 5E).

Iron Oxides/Hydroxides (1-8 vol%, av.= 1%), occur as coating covering primary constituents (quartz mainly), as microcrystalline and macrocrystalline crystals, filling intergranular and shrinkage pores and replacing MIC, S-matrix (Fig. 6D), carbonate matrix, argillaceous pseudomatrix and siderite.

In the hybrid and carbonate rocks, **siderite** (0-45 vol%, av.= 5%) occurs as discrete rhombohedral crystals (7-110 μm , Fig. 7A) and microcrystalline crystals (Fig. 7B), replacing carbonate matrix, biotite, muscovite and carbonaceous fragments. Generally, siderite is replaced by microcrystalline hematite and framboidal pyrite (Fig. 7A). In the siliciclastic rocks, siderite occurs as irregular aggregates to radial macrocrystalline crystals with typical carbonate cleavage (100-250 μm long axis, Fig. 7C), as small and large spherulitic aggregates (50-800 μm , Fig. 7D and 7E), as imperfect rhombohedral crystals (approx. 70 μm , Fig. 7F) and as microcrystalline crystals. These siderites occur as singular crystals or, more frequently, aggregates, engulfing and replacing siliciclastic grains, argillaceous cutans and authigenic clay, S-matrix, detrital matrix and argillaceous pseudomatrix. The habits, locations, paragenetic relations, elemental and isotopic compositions of the diverse types of siderites occurring in the succession are detailed in section 4.4 ahead.

Kaolinite (0-14 vol%, av.= 2%, Fig. 6E and 6F) occurs as booklets and as lamellar crystals replacing muscovite, biotite, feldspars, argillaceous cutans, S-matrix and soil intraclasts, and rarely filling intergranular pores. Kaolinized micas display expanded textures. Kaolinite occurs in all types of rocks, but it is more abundant in the siliciclastic rocks.

Argillaceous pseudomatrix (0-16 vol%, av.= 1%, Fig. 8A) derived from the compaction of argillaceous mud intraclasts, soils intraclast and argillaceous peloids occurs only in siliciclastic rocks. **Carbonate pseudomatrix** (0-35 vol%, av.= 2%) derived from the compaction of carbonate intraclasts occurs only in hybrid rocks (Fig. 8B).

Pyrite (0-17 vol%, av.= 2%, Fig. 8C and 8D) occurs generally as macrocrystalline and framboidal habits, replacing intergranular constituents (micritic, marly and siliciclastic matrix, carbonate pseudomatrix and rarely MIC, detrital quartz,

siderite, carbonaceous fragments, biotite and muscovite. Framboidal pyrite commonly replaces and fills intraparticle pores in bioclasts (e.g. benthonic foraminifers, bryozoans and echinoids). Rarely, pyrite fills primary intergranular, and shrinkage pores.

Other minor diagenetic constituents are diagenetic titanium minerals and quartz overgrowths. **Diagenetic titanium minerals** (0-1 vol%, av.= <1%, Fig. 8E) occur as prismatic and microcrystalline crystals, filling intergranular pores and replacing biotite, rutile, MIC, Matrix-S and detrital matrix. Rare and thin **quartz** overgrowths cover discontinuously quartz grains (0-2 vol%, av.= <1%, Fig. 8F). **Jarosite** occur as microcrystalline crystals replacing framboidal pyrite and detrital argillaceous matrix in 63.00 m. **Authigenic smectite** occurs only in 9.20 m sample, replacing detrital matrix, distinguished by its low birefringence and brown colour in PPL and identified by DRX analysis.

4.3. Porosity and Compaction

Compaction is limited to mechanical features in the studied samples, as evidenced by fracturing of rigid grains, bending of mica grains and formation of pseudomatrix by deformation of intraclasts. In general, the siliciclastic samples present a loose packing due the effects of pedogenesis.

Primary intergranular porosity is partially and heterogeneously preserved (0-22 vol%, av.= 5%, Fig. 9A). Shrinkage porosity (0-13 vol%, av.= 4%, Fig. 9B) occurs in argillaceous cutans, carbonate matrix, S-matrix, argillaceous pseudomatrix and soil intraclasts. Partial dissolution of quartz, orthoclase and microcline (Fig. 9C) is common (0-5 vol%, av.= 1%). Matrix-S, argillaceous cutans, argillaceous pseudomatrix, argillaceous ooids and carbonaceous fragment are rarely dissolved (0-5 vol%, av.= 0.6%). Grain fractures (0-6 vol%, av.= 1%, Fig. 9D) generally occur in quartz and feldspar (mainly microcline).

4.4. Chemical and isotopic composition of siderites

The siderites in analyzed samples show a heterogeneous range in major elemental composition, from almost pure FeCO_3 to types with substantial Fe substitution by Ca and Mg (Fig. 10). Minor amounts of Si and Al detected in the EDS are due to clay minerals and detrital grains engulfed and replaced by the siderite.

Siderites were separated in four distinct groups integrating their petrographic attributes, elemental and isotopic composition, and host type sediment.

Group 1 is represented by spherulitic, locally macrocrystalline and blocky siderite crystals, replacing biotite, quartz, muscovite, detrital argillaceous matrix, S-matrix and marly matrix. They are commonly oxidized, showing a distinctive red to brown colour. This group is represented by nearly pure siderites, with average composition 94.69%FeCO₃; 1.19%MgCO₃; 2.27%CaCO₃; 1.85%MnCO₃, relatively enriched in MnCO₃ (until 4 mol%) and with low to no substitution by Ca and Mg in 09.20 m (Fig. 7E, 11A); 48.70 m; 104.00 m; 109.60 m; 114.30 m (Fig. 7C, 11B) samples. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ values from group 1 siderites are -12.68, -5.61, -5.22, -4.33‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values are -10.28, -9.74, -7.25 and -5.57 ‰. Siderites are common in siliciclastic affected by pedogenetic processes and in carbonate rocks.

Three distinct compositional growth zones are possible to identify in the siderites from the 9.20 m sample (Fig. 7E, 11A). A reddish core rich in Si and Al (engulfed and replaced siliciclastic nucleus), is covered by Fe-rich zone with a slight enrichment in Ca (average composition 86.28%FeCO₃; 3.59%MgCO₃; 8.31%CaCO₃; 1.82%MnCO₃), and a thin outer zone of pistomesite, a magnesian variety of siderite, due their enrichment in MgCO₃ (average composition 57.35%FeCO₃; 31.11%MgCO₃; 10.81%CaCO₃; 0.73%MnCO₃).

Group 2 corresponds to rhombohedral siderites from 32.70 m (Fig. 7A, 11C), which replace marly matrix and biotite, only in carbonate rocks. These siderites are zoned, with reddish cores (average composition: 78.51%FeCO₃; 4.22%MgCO₃; 15.72%CaCO₃; 1.56%MnCO₃) and edges with slightly more Ca and Mg substitution (average composition 74.06%FeCO₃; 9.19%MgCO₃; 15.63%CaCO₃; 1.12%MnCO₃). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values are +0.17‰ and -1.96‰ respectively.

Group 3 is represented by irregular spherulitic siderites with moderate Ca and Mg substitution (average composition 80.16%FeCO₃; 7.91%MgCO₃; 11.34%CaCO₃; 0.59%MnCO₃), occurring in samples at 41.50 m, 43.20 m (Fig. 7D, 11D and 11E) and 78.50 m, only in siliciclastic rocks, especially those affected by pedogenetic processes. These siderites replace S-matrix, muscovite, quartz, and argillaceous ooids and rarely fill intergranular pores. The isotopic values are $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ -10.41; -8.87 and -5.15‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ -5.96; -6.76 and -7.61‰.

Group 4 is represented by microcrystalline pistomesites that occurs along the cleavages of expanded biotite (Fig. 7B, 11F). Sometimes it is replaced by pyrite, forming pseudomorphs. These magnesian siderites are represented by the 58.00 m

sample, with average composition 57.31%FeCO₃; 31.40%MgCO₃; 9.58%CaCO₃; 1.71%MnCO₃. The isotopic values are $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}} +1.43\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}} -14.09\text{‰}$. Microcrystalline crystals replacing argillaceous intraclast were not analyzed, because they could have been formed in previous sedimentary cycles, not corresponding to the chemistry *in situ* of porewaters.

The values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ of all siderites studied are listed in Table 1 and are plotted in Fig. 12.

5. Discussion

5.1. Overall diagenetic evolution

The observed diagenetic alterations occurred during eodiagenesis, near the surface, when the chemistry of the interstitial waters was controlled mainly by the depositional environment (Choquette and Pray, 1970; Worden and Burley, 2003).

Pedogenetic processes acted immediately after the deposition of the fluvial and deltaic deposits, mainly in floodplain areas. The illuviation process, observed in almost all siliciclastic deposits studied, represents a transportation of clay within the different soil horizons (Lepsch, 2011). The conspicuous cutans were formed where clays in suspension, infiltrating through the vadose zone, covered grains and other substrates in the paleosols (Andreis, 1981). This process is equivalent to the mechanical infiltration of clays observed in several continental successions (Moraes and De Ros, 1990; 1992). Another process of secondary introduction of clays in the studied deposits was concentration from colloidal suspension as matrix-S (Brewer, 1964).

Pedogenetic clays (kaolinite) were formed by the alteration and replacement of other silicate minerals such as feldspar and micas in tropical soil where leaching is intensive (Worden and Burley, 2003; Tucker, 2009). Moreover, there is a precipitation of ferrous oxides and hydroxides as the latest products of weathering, related to dissolution of ferromagnesian primary minerals, as biotite. Iron oxides act as pigments that coat detrital grains, form halos around ferromagnesian minerals, pervade and stain clay matrix. The detrital original composition was strongly modified by these processes, thus a provenance evaluation (cf. Dickinson, 1985) is not possible.

Compaction of soft grains (argillaceous and carbonate intraclasts) by pseudoplastic deformation at shallow depths, producing pseudomatrix (Geslin, 1994; Morad et al., 2010) is a process mainly common in the hybrid and carbonate rocks.

Smectite authigenesis is related to high activity of K^+ , Mg^{2+} , Na^+ and Ca^{2+} in the porewaters due the volume of meteoric water is strongly limited under semi-arid to arid climatic conditions and inefficient ions removal (Dutta and Suttner, 1986, Ketzer et al., 2003). This clay mineral occurs only in the top of section indicating a change from humid to semi-arid climate conditions.

Kaolinite authigenesis occurred before significant compaction, as indicated by the expanded texture of kaolinized micas (Ketzer et al., 2003; Worden and Morad, 2003; Morad et al., 2010). Likewise, the booklets and lamellar aggregates of kaolinite that replaced feldspars, micas, matrix-S and argillaceous cutans were formed in shallow eodiagenetic conditions, under humid climatic conditions by the action of low-pH groundwaters on detrital aluminosilicate minerals (Emery et al. 1990; Worden and Morad, 2003).

The siderite origin is related to reducing conditions produced by degradation of organic matter by different groups of bacteria during early diagenesis (Berner, 1981, Curtis, 1987). Their timing and significance to the deposition of the Paraíba do Sul Deltaic Complex are contemplated in the next section.

Framboidal pyrite aggregates are interpreted as a result from the microbial reduction of detrital ferric iron and dissolved sulphate (Love, 1967, Berner, 1981; Coleman et al., 1993). Framboidal pyrite was commonly altered to goethite/limonite on weathering conditions.

Quartz origin is related to the dissolution of feldspars providing silica, as well as the mineral transformations feldspar to kaolinite (Worden and Morad, 2000; Tucker, 2009). Quartz authigenesis is likely to be a kinetically controlled process such that small amounts may develop slowly even at low temperatures (Worden and Morad, 2000). The formation of diagenetic titanium minerals occurred due to the alteration of detrital heavy minerals and biotite (Morad et al., 1994).

5.2. Environmental implications of siderite geochemistry

The dominant elemental composition of the siderites from the Paraíba do Sul Deltaic Complex is similar to the ones formed under meteoric water influence (Mozley, 1989) represented by high $FeCO_3$ mol% and low substitution by Ca and

Mg⁺². Group 1 better represents this tendency. However, siderites from groups 2, 3 and 4 show a significant substitution by Ca and Mg indicating that there was a strong contribution of mixture of marine waters during their precipitation (Pye, 1984, Mozley, 1989). Thereby, the significance of these compositional changes will be discussed separately in each siderite group.

The recognition and characterization of significant small-scale zonation within the siderite are important to the interpretation of the geochemical data (Mozley and Carothers, 1992). Center-to-margin compositional zonation has been noted in concretionary siderites from a variety of sedimentary rocks (Curtis et al., 1986; Mozley, 1989; Mozley and Hoernle, 1990; Mozley and Carothers, 1992; Huggett et al., 2000). Compositional zonation of spherulitic siderites at 9.20 m (Group 1) represents the change of chemistry of porewaters during the siderite precipitation. Relative intensity variation of cations clearly demonstrates that the Mg/Fe ratios increase from the center toward the edge. The reason of this is that the precipitation of Fe-rich minerals can decrease the Fe/Mg ratio of porewaters through the selective removal of Fe⁺² from the system and it is not associated with a marine origin of porewaters (Curtis and Coleman, 1986). The source of Fe for the precipitation of siderite was the dissolution of authigenic smectite and detrital biotite.

The high values of FeCO₃ and MnCO₃ of group 1 siderites are consistent with precipitation from freshwaters, which typically show MnCO₃ higher than 2 mol% (cf. Mozley, 1989). These siderites were probably formed in the zone of microbial Fe reduction with low concentration of sulphide (suboxic, Froelich et al., 1979; Berner, 1981). In the 104.00 m, there is a zonation represented by a nucleus with lower Fe than edges (Fig. 13). The reason of this change is associated with posterior oxidation due the long exposition of the core to contact with air, forming microcrystalline hematite (Berner, 1971, Pye et al., 1990; Coleman et al., 1993). Another product of these conditions is the hydration and oxidation of pyrite, forming jarosite (KFe₃⁺³(SO₄)₂(OH)₆), as demonstrated in Fig. 14.

Siderites at 9.20, 104.00, 109.60 and 114.60 m occur typically at the tops of fining upward sandstone-siltstone/mudstone cycles in a fluvial system, where more organic matter is available to bacterial degradation (Pearson, 1979, Postma, 1982 and Browne and Kingston, 1993). While siderites from 48.70 m occur in coastal deposits with little marine influence, due their high values FeCO₃ typical of meteoric porewaters origin.

The $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ values from group 1 siderites (-10.28, -9.74, -7.25 and -5.57 ‰) are indicative of precipitation from ^{18}O -depleted porewaters (Ufnar et al., 2004), with strong meteoric influence. Negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ values (-12.68, -5.61, -5.22, -4.33‰) are typical for porewaters in which dissolved carbon is derived from alteration of organic matter under suboxic conditions (McArthur et al., 1986).

Group 2 siderites with extensive Ca and Mg substitutions and with relative high values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ (+0.17‰) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ (-1.96‰) indicate that siderites were precipitated from marine porewaters (Irwin et al., 1977, Berner, 1981; Coleman, 1993). Higher positive carbon values in marine siderites are diagnostic of precipitation in the methanogenic zone (Gautier, 1982; Curtis and Coleman, 1986; Mozley and Wersin, 1992). In contrast, the framboidal pyrite replaces siderite rhombs, indicating that siderites formed in suboxic conditions (Froelich et al., 1979; Berner, 1981). However, both modern and ancient organic-rich marine sediments contain solid iron sulphide in excess of that initially present in the deposited sediment (Goldhaber and Kaplan, 1980). This excess seems to arise from two processes, which occur associated in these deposits: (1) bioturbation in the overlying aerobic zone, and (2) molecular diffusion. In Figure 14 it is possible to identify pyrite associated in bioturbated zones.

The extensive Ca and Mg substitutions of Group 3 siderites indicate precipitation from brackish porewaters, with significant contribution of seawater (Pye, 1984; Mozley, 1989; Mozley and Carothers, 1992). Oxygen isotopic ratio from siderites from 41.40; 43.20 and 78.50 m ($\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ = -6.76; -5.96 and -7.61‰, respectively) associated with Ca and Mg substitution indicate mixture of fresh and marine waters (Postma, 1982). Their carbon isotopic ratio ($\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ = -5.15; -10.41 and -8.87‰ respectively) indicated siderites formed in suboxic zone of iron reduction. Deltaic environment defined for this interval has abundant carbonate concretions because of availability of organic matter in the sediments for reactions involving microorganisms (Curtis and Coleman, 1986), as presented by spherulites of the 43.20 m sample. Argillaceous ooids and biotite were the source of Fe for the siderites. These data, jointly with marine overlapping these delta deposits, reflect a sea level rise, probably associated with the 120 Ky transgression (Martin et al., 1984).

Group 4 siderites, represented by 58.00 m sample, show wide substitution of Fe by Mg. This data associated with petrographic data and $\delta^{13}\text{C}_{\text{vpdb}}$ (+1.43‰) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{vpdb}}$ (-14.09‰) values indicate that these siderites were formed in brackish

porewaters in a suboxic zone. Microcrystalline pyrites replace partially, sometimes totally, siderite rhombs (Fig. 15). The pyrite presence in suboxic conditions is explained by incorporating of sulphide after deposition by bioturbation action (Gautier, 1985). Source of Fe for these siderites was the biotite that was replaced and expanded by kaolinite.

6. Conclusions

1. Petrographic examination of deposits from the Paraíba do Sul Deltaic Complex allow to identify three compositional rock types (siliciclastic, hybrid and carbonate) based on the relative proportion of total carbonate intrabasinal coeval constituents (TCIc), total non-carbonate extrabasinal non-coeval constituents (TNCEnc) and total non-carbonate intrabasinal coeval constituents (TNCIc).
2. Pedogenetic processes which acted immediately after the deposition of the fluvial deposits, included clay illuviation, bioturbation by plants, dissolution of feldspar and iron oxide/hydroxide precipitation that altered their depositional fabric of these sediments.
3. The diagenetic alterations observed in the sediments occurred in eodiagenetic phase, dominated by authigenesis of siderite and pyrite. Different siderite habits, host type sediments and paragenetic relations associated with elemental and stable isotopic data helped to understand the composition and evolution of porewaters. Other diagenetic products are kaolinite, smectite, argillaceous and carbonate pseudomatrix, quartz overgrowths, diagenetic titanium minerals, jarosite and iron oxides/hydroxides.
4. Siderites from the Paraíba do Sul Deltaic Complex were precipitated under suboxic conditions, with different porewater composition. The compositional zonation observed in group 1 siderites is related to selective removal of Fe^{2+} from the system to precipitation of authigenic minerals promoting the depletion of $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ratio of porewater. Siderites from this group are precipitated from meteoric porewaters in continental siliciclastic rocks. Siderites rhombs of group 2 show Ca and Mg substitution, $\delta^{13}\text{C} \approx +0.17\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} \approx -1.96\text{‰}$ were precipitated from marine porewaters in packstones/wackestones. Group 3 and 4 siderites were formed from

brackish porewaters in hybrid and siliciclastic rocks. Group 4 siderites are Mg-rich (pistomesite).

5. The variations in elemental and isotopic composition of early siderite are related to the Paraíba do Sul River dynamics, sea level changes and climatic variations. These factors determine the amount of siliciclastic input (rate of sediments accumulation), preservation and quantity of organic matter, and porewaters composition.

7. Acknowledgements

This study was developed as a part of Master thesis research of the first author at UFRGS and at the Sedimentary Geology Laboratory of UFRJ. We thank to Project IGEO 15.857 (UFRJ/Fundação Coppeltec/Chevron Brasil) for financial support, as well as for the permission to publish this article, to the Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) for the SEM analysis, to UFRGS for X-ray diffraction analysis, and to Dr. Ihsan S. Al-Aasm at Windsor University, for support with the isotopic analyses.

8. References

- Al-Aasm, I.S., Taylor, B.E., South, B., 1990. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology* 80, 119-125.
- Andreis, R.R., 1981. Identificación e importancia geológica de los paleosuelos. Editora da UFRGS, Porto Alegre, 67 p.
- Araújo, M.B., Beurlen, G., Piazza, H.D., Cunha, M.C.C., Santos, A.S., 1975. Projeto rio Paraíba do Sul: Sedimentação deltaica holocênica. Internal report. PETROBRÁS/RPBA, DIREX nº 1649, DEXTRO/DIVEX, vol. 2, Rio de Janeiro.
- Armenteros, I., 2010. Diagenesis of Carbonates in Continental Settings. In: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Carbonates in Continental Setting: Geochemistry, diagenesis and applications*. Elsevier, *Developments in Sedimentology*, 62, pp.61-151.
- Baker, J.C., Kassan, J., Hamilton, P.J., 1995. Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, southern Bowen Basin, eastern Australia. *Sedimentology* 43, 77-88.

- Berner, R.A., 1971. Principles of sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 p.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology* 51, 359-365.
- Brewer, R., 1964. The Fabric and Mineral Analysis of Soils. Wiley Publ., New York, 470 p.
- Browne, G.H., Kingston, D.M., 1993. Early diagenetic spherulitic siderites from Pennsylvanian paleosols in the Boss Point Formation, Maritime Canada. *Sedimentology* 40, 467-474.
- 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.
- Coleman, M.L., 1985. Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences* 315, 39-56.
- Coleman, M.L., 1993. Microbial processes; controls on the shape and composition of carbonate concretions. *Marine Geology* 113, 127-140.
- Coleman, M.L., Hedrick, D.B., Lovley, D.R. White, D.C., Pye, K., 1993. Reduction of Fe (III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. *Nature* 361, 436-438.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2001. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. CPRM, Brasília, 85p.
- Curtis, C.D., Coleman, M.L., 1986. Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite, and siderite concretions in complex depositional sequences. In: Gautier, D.L. (Ed.), Roles of organic matter in sediment diagenesis. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication* 38, pp. 23-33.
- Curtis, C.D., Coleman, M.L., Love, L.G., 1986. Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite, and siderite concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 2321-2334.
- Curtis, C.D., 1987. Mineralogical consequences of organic matter degradation in sediments: inorganic/organic diagenesis. In: Leggett, J.K., Zuffa, G.G. (Eds.), *Marine Clastic Sedimentology-Concepts and Case Studies*. Graham and Trotman Inc., Norwell, pp. 108-123.

- De Ros L.F., Golberg K., Abel M., Victoreti F., Mastella M., Castro E. 2007. Advanced acquisition and management of petrographic information from reservoir rocks using the Petroledge® System. AAPG Annual Convention and Exhibition, Long Beach, Expanded Abstracts.
- Dickinson W.R., 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa G.G. (Ed.), Provenance of Arenites. NATO-ASI Series C. D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, pp. 333-361.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W.E. (Ed.), Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, pp. 108–121.
- Dutta, P.K., Sutner, L.J., 1986. Alluvial sandstone composition and paleoclimate, II Authigenic mineralogy. *Journal of Sedimentary Petrology* 56, 346–358.
- Embry, A.F., Klovan, J.E., 1971. A Late Devonian reef tract on Northeastern Banks Island, NWT. *Canadian Petroleum Geology Bulletin* 19, 730-781.
- Emery, D., Myers, R.J., Young, R., 1990. Ancient subaerial exposure and freshwater leaching in sandstones. *Geology* 18, 1178–1181.
- Folk, R.L., 1968. Petrology of sedimentary rocks. Hemphill's, Austin, 182 p.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, M.L., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Gautier, D.L., 1982. Siderite concretions: Indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). *Journal of Sedimentary Petrology* 52, 859-871.
- Gautier, D.L. 1985. Interpretation of early diagenesis in ancient marine sediments. In: Gautier, D.L., Kharaka, Y.K., Surdam, R.C. (Eds.), Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes 17, pp. 6-78.
- Geslin, J.K., 1994. Carbonate pseudomatrix in siliciclastic- carbonate turbidites from the Oquirrh-Wood River Basin, southern Idaho. *Journal of Sedimentary Research* A64, 55–58.

- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R., 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Marine Chemistry* 9, 95-143.
- Hart, B.S., Longstaffe, F.J., Plint, A.G., 1992. Evidence for relative sea-level change from isotopic and elemental composition of siderite in the Cardium Formation, Rocky Mountain foothills. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* 40, 52-59.
- Huggett, J., Dennis, P., Gale, A., 2000. Geochemistry of early siderite cements from the Eocene Succession of Whitecliff Bay, Hampshire Basin, U.K. *Journal of Sedimentary Research* 70, 1107–1117.
- Irwin, H., Curtis, C., Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269, 209-213.
- Ketzer, J.M., Morad, S., Amorosi, A., 2003b. Predictive diagenetic clay-mineral distribution in siliciclastic rocks within a sequence stratigraphic framework. *International Association of Sedimentologists Special Publication* 34, 43–61.
- Lamego, A.R., 1955. Geologia das quadrículas de Campos, São Tomé, Lagoa Feia e Xexe. DNPM, Rio de Janeiro, Boletim, n. 154, 60 p.
- Lepsch, I.F., 2011. Processos e Fatores de formação do solo. In: Lepsch, I.F. (Ed.), 19 lições de pedologia. Oficina de Texto, São Paulo, pp. 271-292.
- Love, L.G., 1967. Early diagenetic iron sulphide in recent sediments of the wash (England). *Sedimentology* 9, 327-352.
- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.M., Dominguez, J.M.L., Azevedo, A.E.G., 1984. Evolução da planície costeira do rio Paraíba do Sul (RJ) durante o Quaternário: influência das variações do nível do mar. 33º Congresso Brasileiro de Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, Rio de Janeiro, Resumos expandidos, pp.84-97.
- Martin, L., Suguio, K., Flexor, J.M., Dominguez, J.M.L., 1997. Geologia do Quaternário costeiro do litoral norte do estado do Rio de Janeiro e do Espírito Santo. CPRM/FAPESP, Belo Horizonte, 103 p.
- Maynard, J.B., 1982. Extension of Berner's "new geochemical classification of sedimentary environments" to ancient sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52, 1325-1331.

- McArthur, J.M., Benmore, R.A., Coleman, M.L., Soldi, C., Yeh, H.W., O'Brien, G.W., 1986. Stable isotopic characterization of francolite formation. *Earth Planetary Science Letters* 77, 20–34.
- Morad, S, Ben Ismail, H.N., De Ros, L.F., Al-Aasm, I.S., Serrhini, N-E., 1994. Diagenesis and formation water chemistry of Triassic reservoir sandstones from southern Tunisia. *Sedimentology* 41, 1253-1272.
- Morad, S., 1998. Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. In: Morad, S. (Ed.), *Carbonate Cementation in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 26, pp. 1-26.
- Morad S., Ketzer J.M., De Ros L.F., 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology* 47, 95-120.
- Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J.M., De Ros, L.F., 2010. The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs: A review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 94, 1267–1309.
- Moraes, M.A.S., De Ros, L. F.,1990. Infiltrated clays in fluvial Jurassic sandstones of Recôncavo Basin, northeastern Brazil. *Journal of Sedimentary Petrology* 60, 809–819.
- Moraes, M.A.S., De Ros, L. F.,1992. Depositional, infiltrated and authigenic clays in fluvial sandstones of the Jurassic Sergi Formation, Recôncavo Basin, northeastern Brazil. In: Houseknecht, D.W., Pittman, E.W. (Eds.), *Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones: SEPM Special Publication* 47, pp. 197–208.
- Mozley, P.S., 1989. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite. *Geology* 17, 704-706.
- Mozley, P.S., Hoernle, K., 1990. Geochemistry of carbonate cements in the Sag River and Shublik Formations (Triassic/Jurassic), North Slope, Alaska: implications for the geochemical evolution of formation waters. *Sedimentology* 37, 817-836.
- Mozley, P.S., Carothers, W.W., 1992. Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: Effect of microbial activity and water/sediment

interaction on early porewater chemistry. *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 681-692.

Mozley, P.S., Wersin, P., 1992. Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment. *Geology* 20, 817-820.

Pearson, M.J., 1979. Geochemistry of the Hepworth Carboniferous sediment sequence and origin of the diagenetic iron minerals and concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 927-941.

Plantz, J.B., 2014. Análise fácio-lógica e interpretação paleoambiental em um testemunho de sondagem do complexo deltaico do rio Paraíba do Sul (RJ). Monografia de graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 93 p.

Postma, D., 1982. Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *American Journal of Science* 282, 1151-1183.

Pye, K., 1984. SEM analysis of siderite cements in intertidal marsh sediments, Norfolk, England. *Marine Geology* 56, 1-12.

Pye, K., Dickson, J.A.D., Schiavon, N., Coleman, M.L., Cox, M., 1990. Formation of siderite—Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology* 37, 325-343.

Rosenbaum, J.M., Sheppard, S.M.F. 1986. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1147-1150.

Silva, C.G., 1987. Estudo da evolução geológica e geomorfologia da região da Lagoa Feia, RJ. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 160 p.

Stonecipher, S.A., 2000. Applied Sandstone Diagenesis: Practical petrographic solutions for a variety of common exploration, development, and production problems. *SEPM Short Course Notes* 50. SEPM, Tulsa, 144 p.

Stoops, G., Jongerius, A., 1975. Proposal for a micromorphological classification of soil materials. I. A Classification of related distribution of coarse and fine particles. *Geoderma* 13, 189-200.

- Tucker M.E., 1988. *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Sci. Publ., Oxford, 391 p.
- Tucker, M.E., 2009. *Sedimentary Petrology, an introduction to the origin of Sedimentary Rocks*. Blackwell Science, Malden, 3rd ed. 262 p.
- Ufnar, D.F., González, L.A., Ludvigson, G.A., Brenner, R.L., Witzke, B.J., 2004. Diagenetic overprinting of the sphaerosiderite palaeoclimate proxy: are records of pedogenic groundwater $\delta^{18}\text{O}$ values preserved? *Sedimentology* 51, 127-144.
- Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E., Osborne, M.J., 2000. Siderite zonation with the Brent Group: Microbial influence or aquifer flow? *Clay Minerals* 35, 107-117.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J., França, A.B., 2007. Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, n. 2, 511-529.
- Worden, R.H., Morad, S., 2000. Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. In: Worden, R.H, Morad, S. (Eds.), *Quartz cementation in sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 29, pp. 1–20.
- Worden, R.H., Burley, S.D., 2003. Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. In: Burley, S. D.; Worden, R.H. (Eds.), *Sandstone diagenesis: Recent and ancient*. Reprint Series Volume 4 of the International Association of Sedimentologists, Blackwell Publishing Ltd, pp. 3-44.
- Worden, R.H., Morad, S., 2003. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: Worden, R.H, Morad, S. (Eds.), *Clay Mineral Cements in Sandstones*. International Association of Sedimentologists Special Publication 34, pp. 1–41.
- Zuffa G.G., 1985. Optical analyses of arenites: influence of methodology on compositional results. In: Zuffa, G.G. (Ed.), *Provenance of Arenites*. NATO-ASI Series C. D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, pp. 165-18.

9. Table

Table 1. Major elemental and stable carbon and oxygen isotope composition of analyzed siderites.

Level			FeCO ₃ (mol %)	MgCO ₃ (mol %)	CaCO ₃ (mol %)	MnCO ₃ (mol %)	δ ¹⁸ O _{SMOW}	δ ¹⁸ O _{PDB}	δ ¹³ C _{PDB}
9.20 - 9.30	Siderite external edge average	n = 3	57.34	31.11	10.81	0.73			
	Range		52.25 - 66.93	19.76 - 37.60	9.27 - 12.42	0.41 - 0.89			
	Siderite central edge average	n = 13	86.28	3.59	8.31	1.82			
	Range		59.80 - 92.56	0.00 - 28.69	5.20 - 13.99	0.88 - 2.80			
	Overall						20.87	-9.74	-4.33
32.70	Siderite edge average	n = 4	74.06	9.19	15.63	1.12			
	Range		71.86 - 76.08	8.32 - 10.62	14.47 - 16.63	1.00 - 1.25			
	Siderite core average	n = 4	78.51	4.22	15.72	1.56			
	Range		77.57 - 80.96	3.21 - 6.38	13.97 - 16.70	1.10 - 1.86			
	Overall						28.89	-1.96	0.17
41.40 - 41.50	Siderite average	n = 6	87.61	5.42	6.73	0.24	23.94	-6.76	-5.15
	Range		83.08 - 91.97	1.32 - 7.59	5.32 - 8.57	0.05 - 0.44			
43.20 - 43.40	Siderite average	n = 22	80.36	8.61	10.68	0.36	24.76	-5.96	-10.44
	Range		73.65 - 96.40	1.02 - 12.72	2.58 - 15.54	0.00- 1.53			
48.70 - 48.85	Siderite average	n = 10	92.56	2.17	4.27	1.00	25.17	-5.57	-5.22
	Range		85.16 - 95.95	0.68 - 4.58	1.97 - 11.40	0.18 - 2.91			
58.00	Siderite average	n = 12	57.32	31.34	9.83	1.51	16.38	-14.09	1.43
	Range		52.53 - 64.31	22.12 - 41.30	4.57 - 18.49	0.87 - 2.64			
78.50	Siderite average	n = 16	77.09	7.88	13.98	1.05	23.07	-7.61	-8.87
	Range		72.12 - 84.93	2.53 - 11.37	7.22 - 17.69	0.19 - 5.77			
104.00	Siderite average	n = 22	96.71	1.18	0.54	1.58	20.31	-10.28	-5.61
	Range		94.84 - 98.50	0.22 - 1.80	0.10 - 1.88	0.88 - 3.04			
109.60	Siderite average	n = 13	96.64	1.34	0.57	1.45	23.43	-7.25	-12.68
	Range		95.24 - 97.27	0.97 - 2.02	0.42 - 0.72	1.05 - 2.05			
114.30	Siderite average	n = 14	96.57	0.11	0.12	3.21			
	Range		94.53 - 98.18	0.00 - 0.33	0.00 - 0.20	1.16 - 5.18			

10. Figures

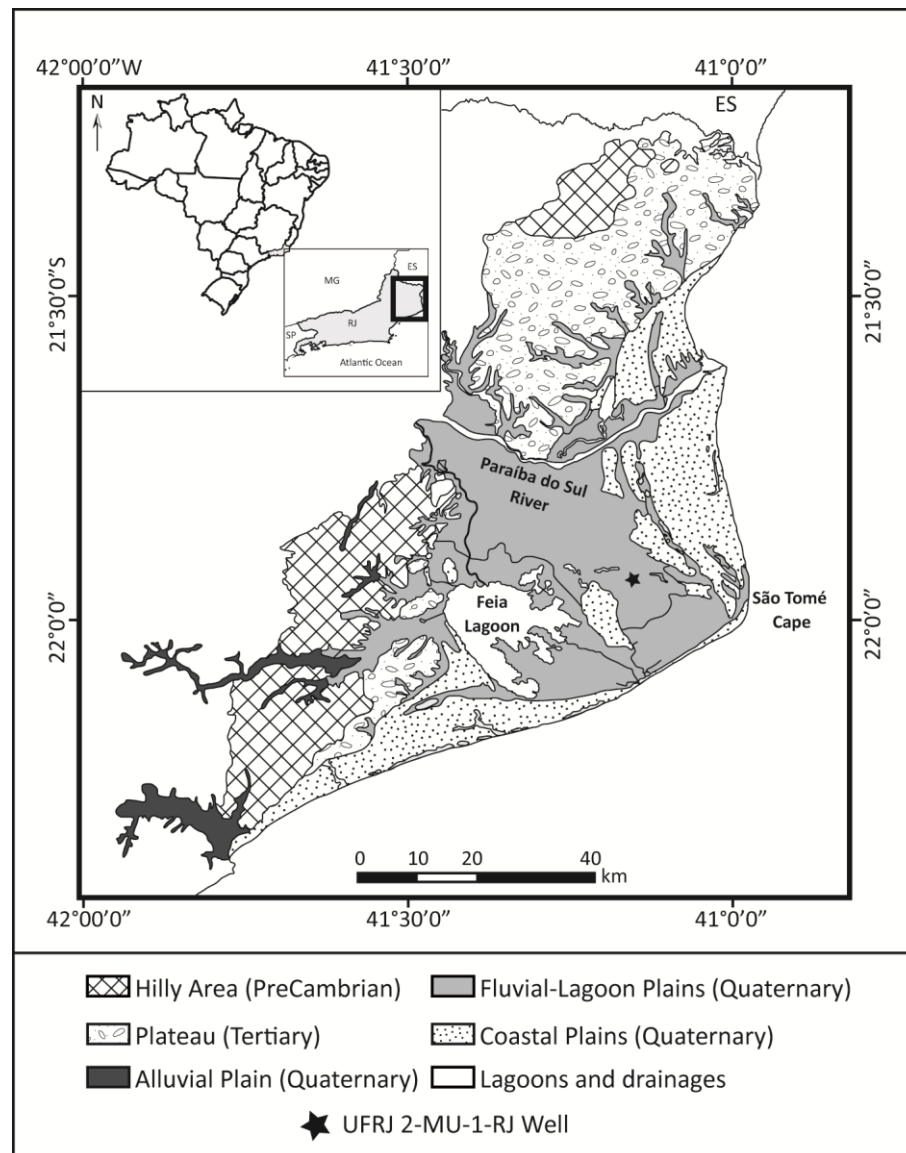


Figure 1. Geomorphological map of the Paraíba do Sul Deltaic Complex (in coastal Rio de Janeiro State, eastern Brazil), showing the location of the UFRJ 2-MU-1-RJ Well, where RJ= Rio de Janeiro State, ES= Espírito Santo State and MG= Minas Gerais State (modified from CPRM, 2001).

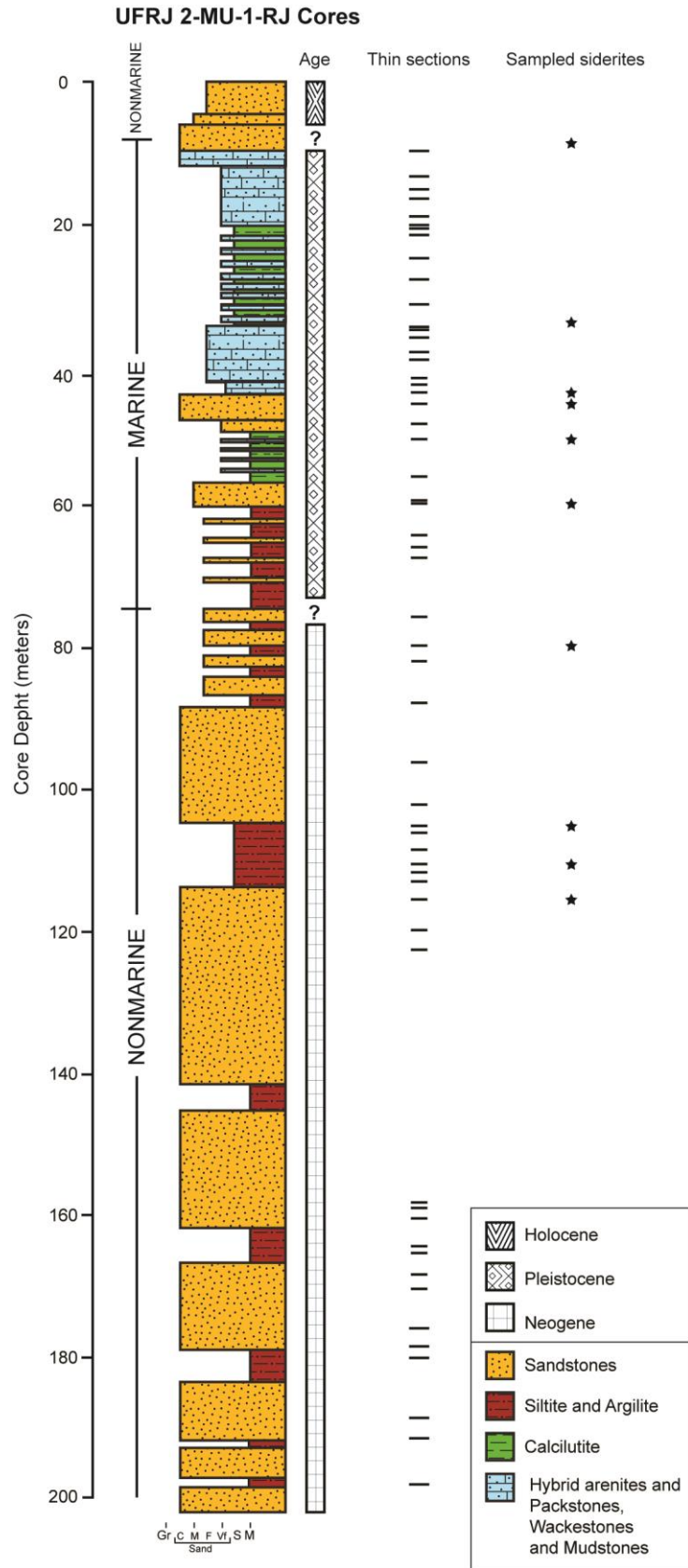


Figure 2. Schematic description of the deposits in the UFRJ 2-MU-1-RJ well cores. Modified from Plantz (2014).

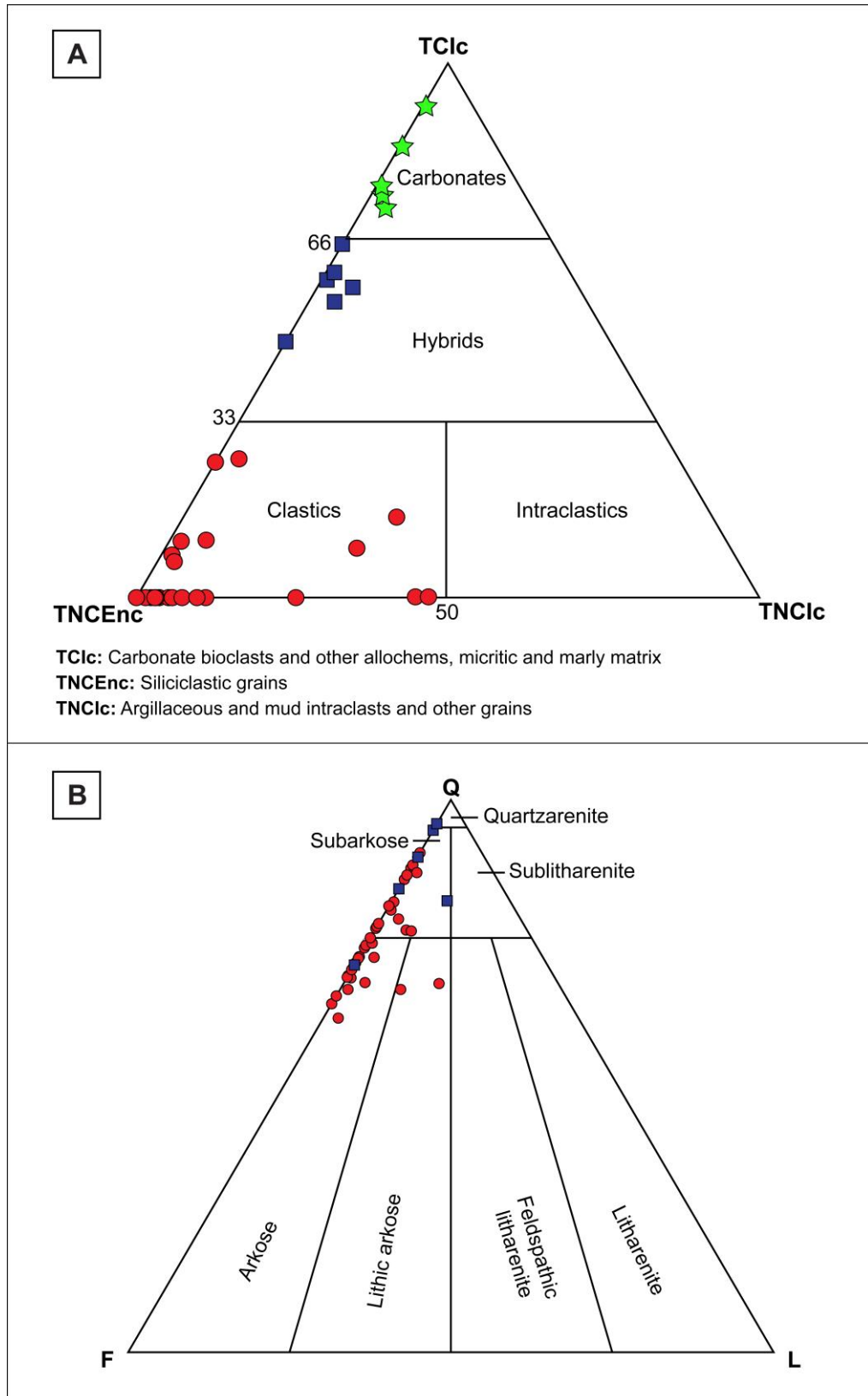


Figure 3. Compositional diagrams. (A) First-order compositional plot of types of sedimentary rocks studied. (B) Present essential primary composition of siliciclastic and hybrid rocks plotted on Folk (1968) diagram, where Q: quartz; F: feldspars, L: rock fragments.

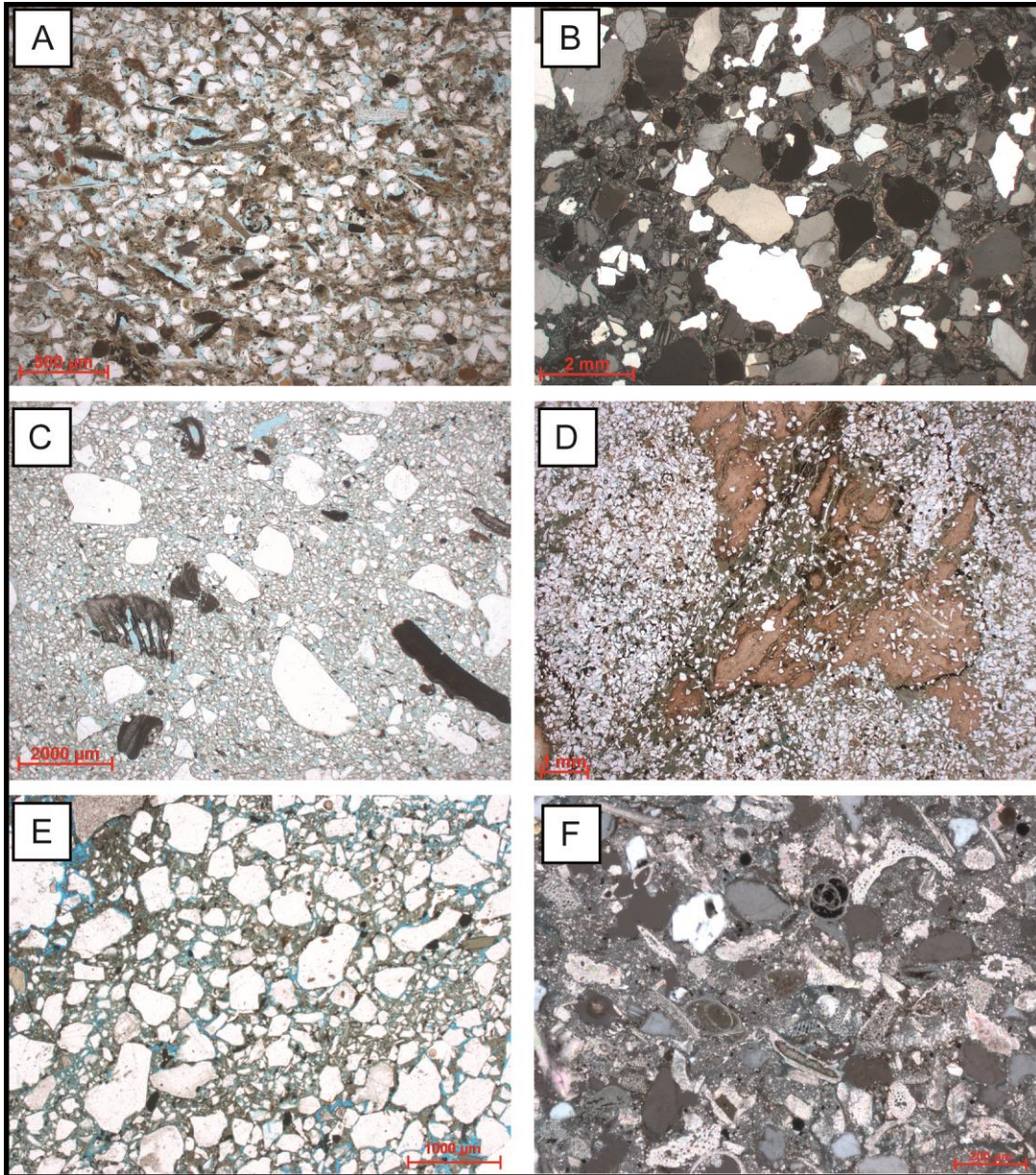


Figure 4. Main textural, structural and fabric aspects of analyzed samples. (A) Very fine-grained hybrid arenite, with abundant carbonate pseudomatrix in intergranular pores (plane polarized light, PPL, depth 14.10 m). (B) Medium sandstone, poorly sorted and massive, with geyuric distribution c/f (crossed polarized light, XPL, depth 157.15 m). (C) Fine-grained, slightly conglomeratic sandstone, with grain-size lamination (bivalve bioclasts and detrital quartz), PPL, depth 19.45 m. (D) Plant bioturbation in fine sandstone, PPL, depth 46.30 m. (E) Coarse-grained, poorly sorted sandstone, parallel grain size lamination with argillaceous pseudomatrix filling intergranular pores, PPL, depth 66.10 m. (F) Bioclastic packstone with foraminifer, echinoid and bivalve fragments, XPL, depth 36.05 m.

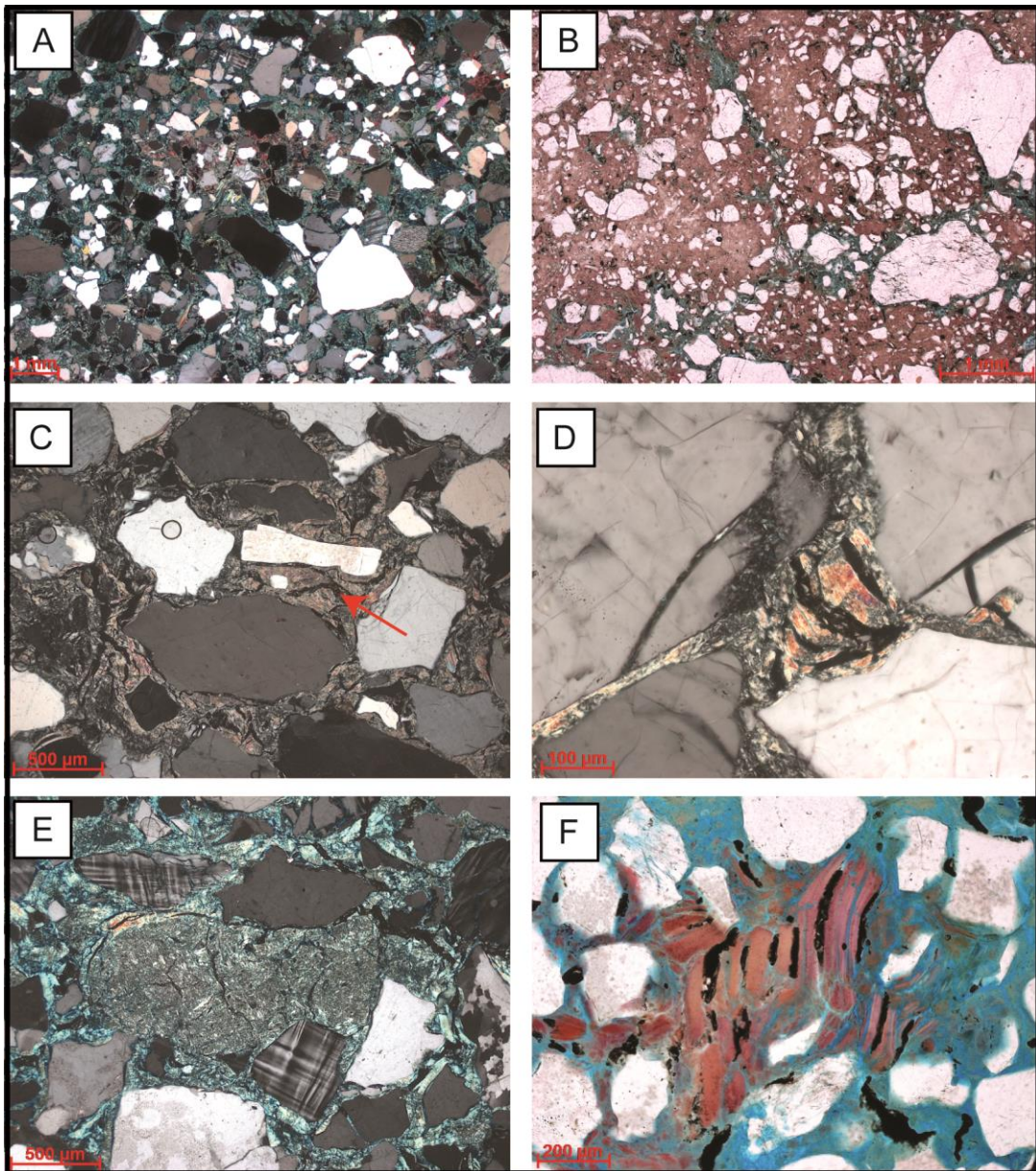


Figure 5. Main aspects of textures and structure of paleosols. Gefuric (A) and porphyric (B) fabrics, depths 95.05 m and 107.35 m respectively. Illuvial cutans (C) and (D), depth 118.80 m respectively. (E) Glaebules as segregate nodules in S-matrix, depth 190.55 m. (F) Compacted illuvial cutans, replaced by microcrystalline ferrous oxides/hydroxides, depth 95.05 m. Photomicrographs (A), (C), (D) and (E) are taken with crossed polarized light (XPL) and (B) and (F) with plane polarized light polarizers (PPL).

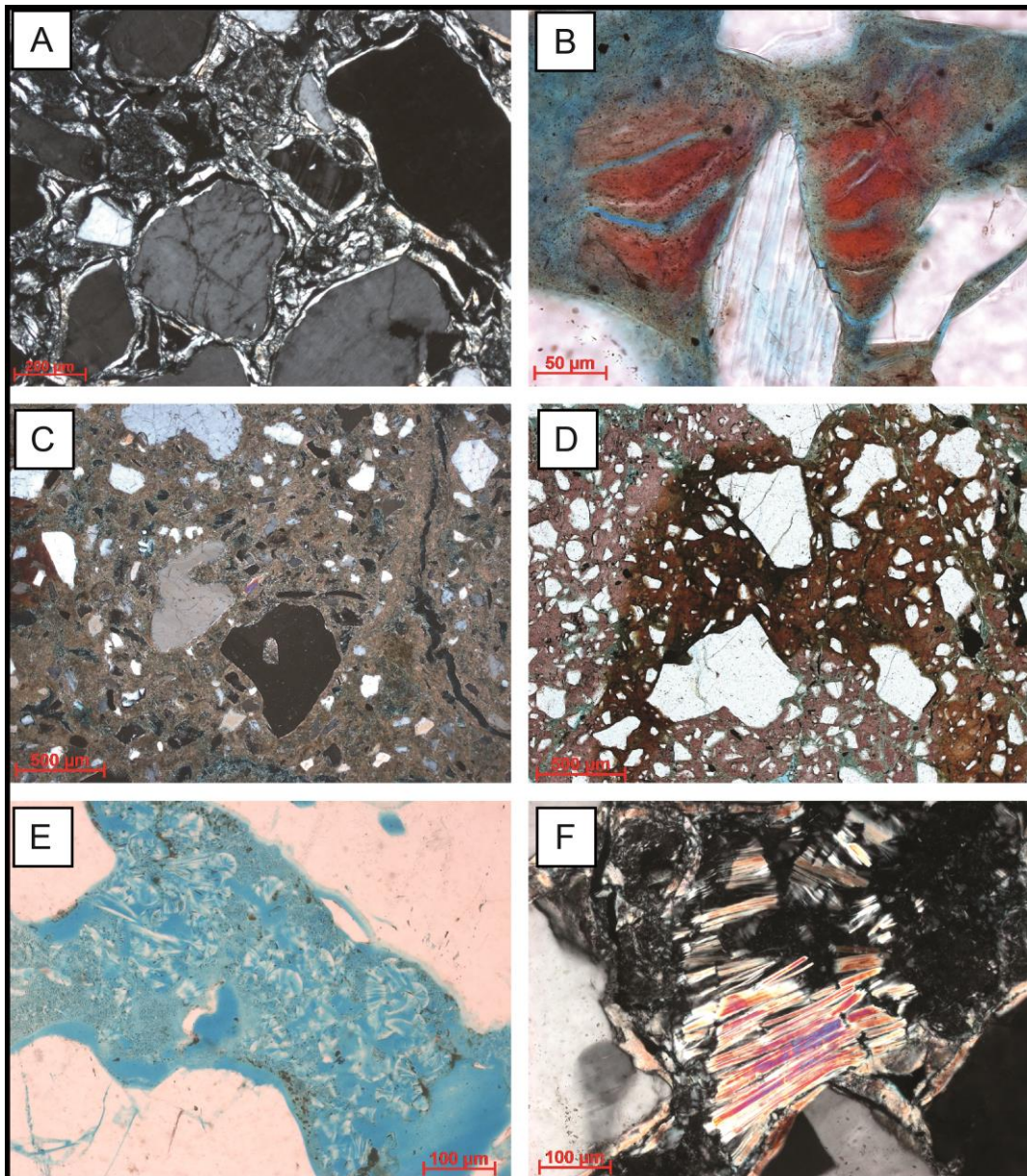


Figure 6. Photomicrographs of pedogenetic and diagenetic constituents. (A) Multiple argillaceous cutans covering primary constituents, with shrinkage features, XPL, depth 169.60 m. (B) Pendular, multiple illuviation cutans showing shrinkage cracks, PPL, depth 86.80 m. (C) Abundant, homogeneous S-matrix, XPL, depth 110.20 m. (D) Iron oxides/hydroxides replacing S-matrix, PPL, depth 105.00 m. (E) Vermicular kaolinite replacing argillaceous pseudomatrix. XPL, depth 74.70 m. (F) Muscovite expanded and replaced by lamellar kaolinite, XPL, depth 169.60 m.

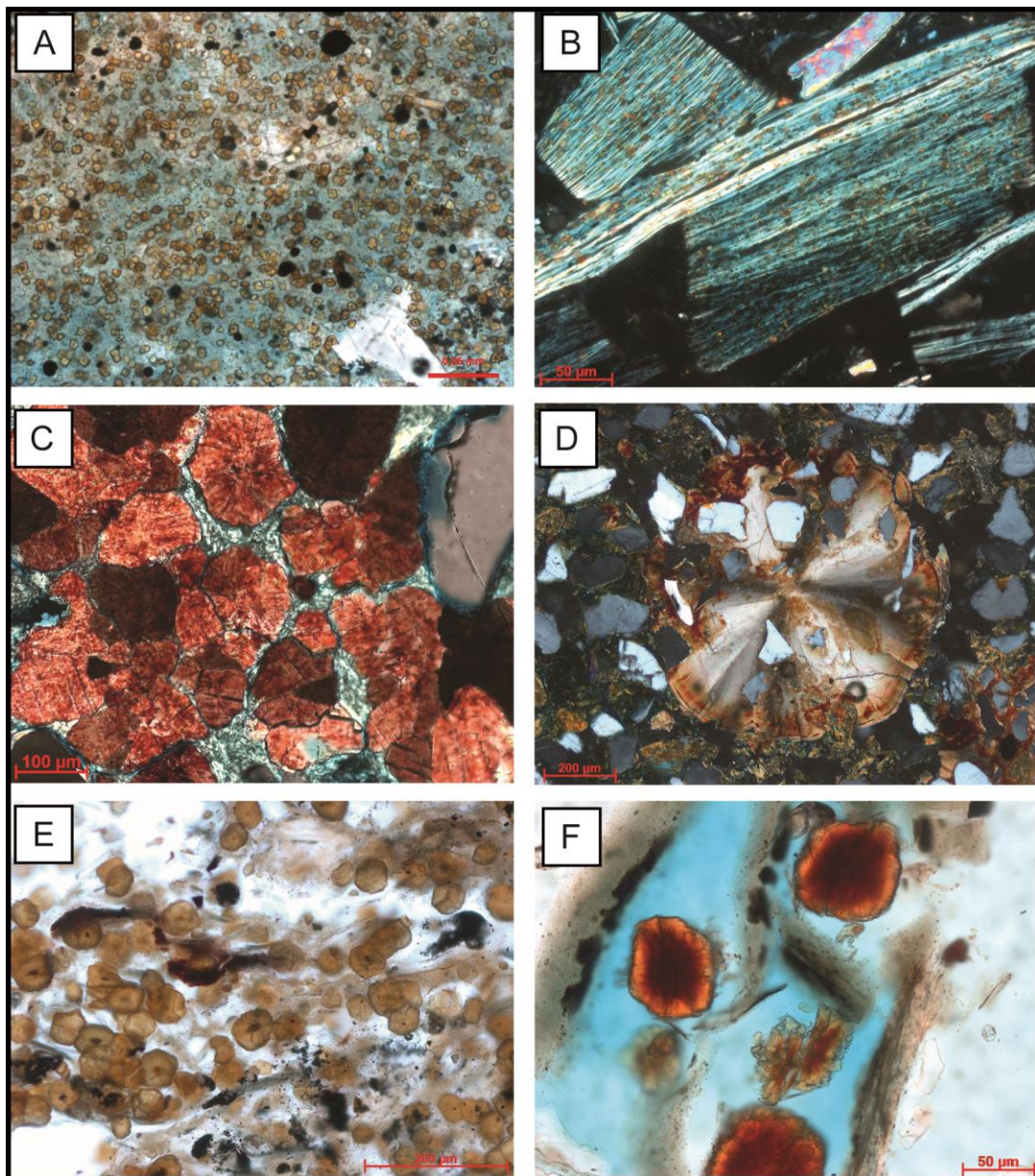


Figure 7. Photomicrographs of siderite habits. (A) Small rhombohedral siderite crystals, XPL, depth 32.70 m. (B) Microcrystalline siderite crystals in kaolinized and expanded biotite, XPL, depth 58.00 m. (C) Irregular aggregates of macrocrystalline to radial crystals with typical carbonate cleavage, XPL, depth 114.30 m. (D) Large spherulite, displacing and engulfing quartz grains, XPL, depth 43.20 m. (E) Small spherulitic siderite; replacing detrital and authigenic smectite, PPL, depth 09.20 m. (F) Irregular spherulitic siderite within intragranular pores in expanded biotite, partially replaced by microcrystalline pyrite, PPL, depth 80.90 m.

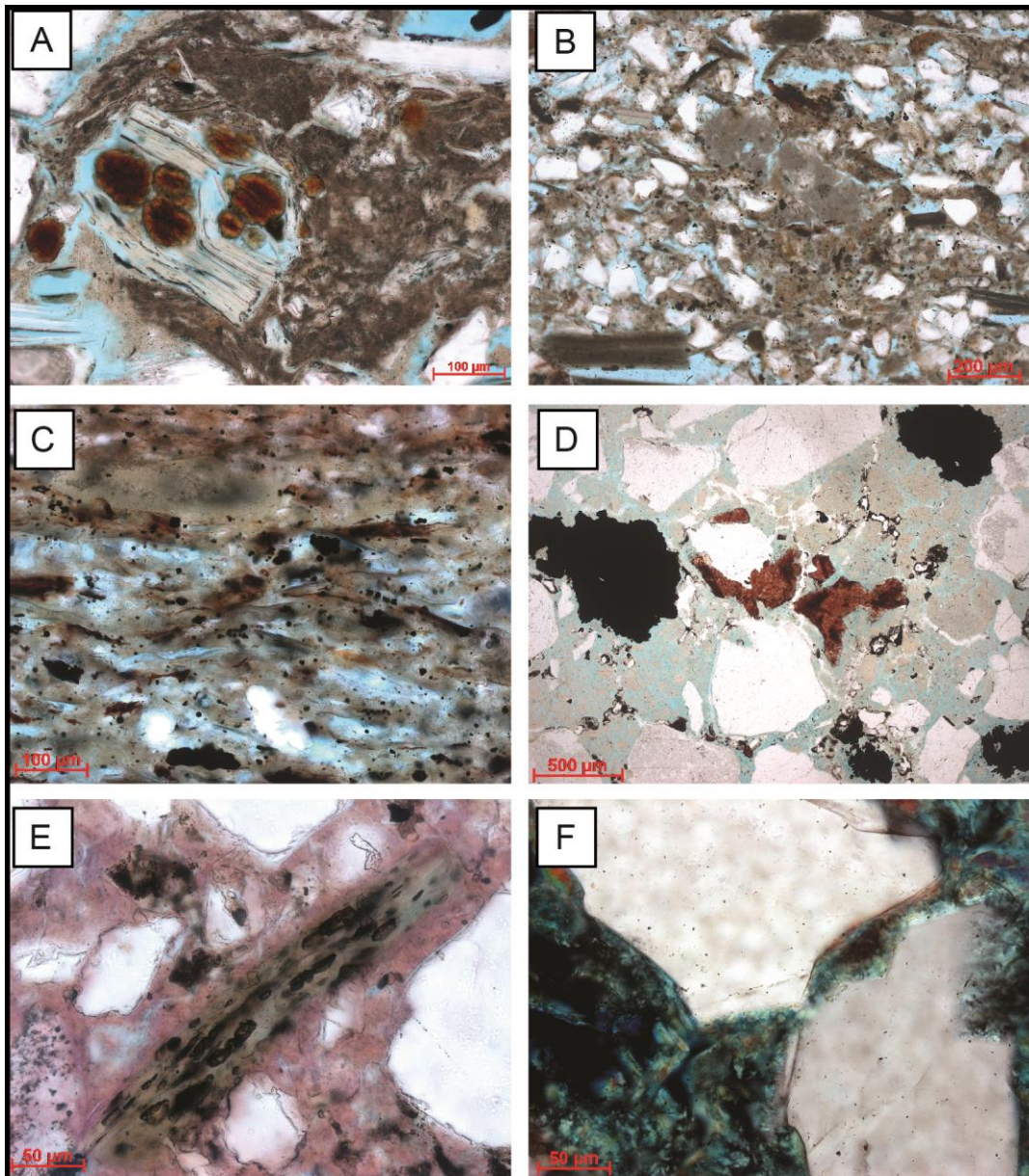


Figure 8. Photomicrographs of diagenetic constituents. (A) Argillaceous intraclast compacted into pseudomatrix. Spherulitic siderite expanding mica, PPL, depth 80.90 m. (B) Carbonate intraclasts compacted into pseudomatrix, PPL, depth 14.10 m. (C) Framboidal pyrite replacing carbonate pseudomatrix and carbonaceous fragments, PPL, depth 23.45 m. (D) Pyrite and siderite replacing S-matrix, PPL, depth 179.10 m. (E) Diagenetic titanium minerals replacing biotite, PPL, depth 159.60 m. (F) Discontinuous quartz overgrowths, XPL, depth 163.50 m.

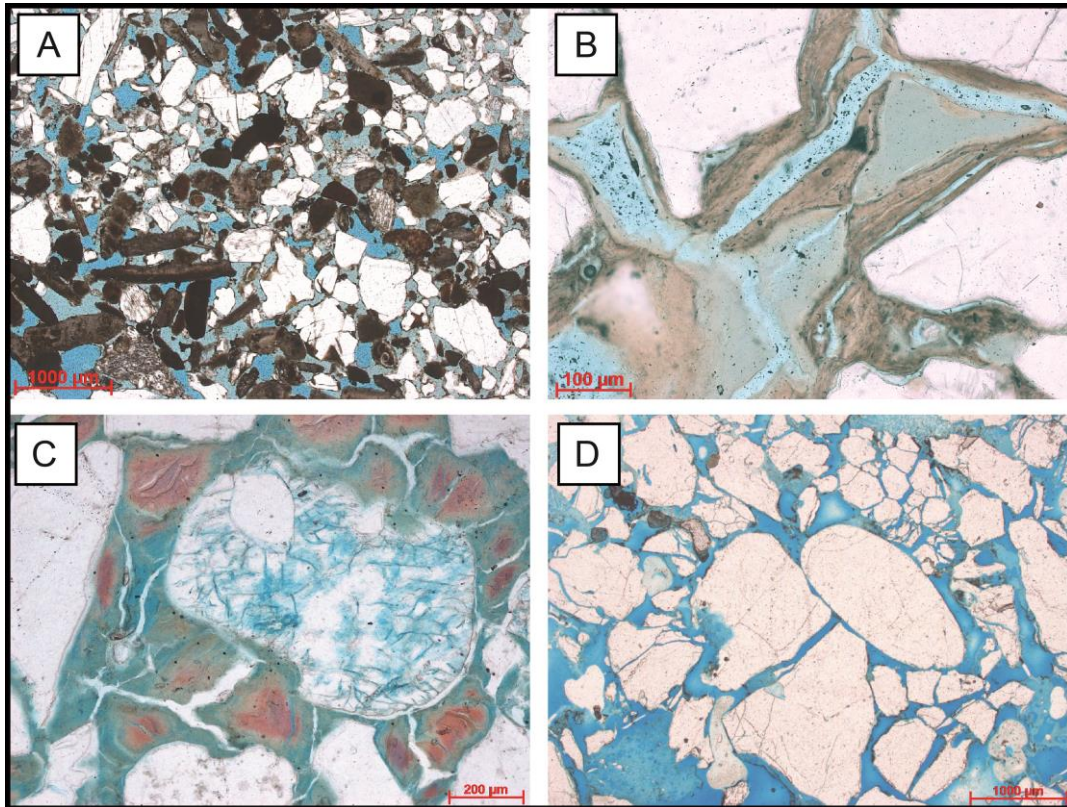


Figure 9. Main pore types. All photomicrographs with parallel polarized light (PPL). (A) Primary interparticle porosity preserved in hybrid sandstone, depth 29.90 m. (B) Shrinkage porosity in argillaceous cutans, depth 111.75 m. (C) Intragranular pores in dissolved microcline and shrinkage porosity in argillaceous cutans, depth 86.80 m. (D) Fracture porosity in detrital quartz and intergranular pores, depth 74.70 m.

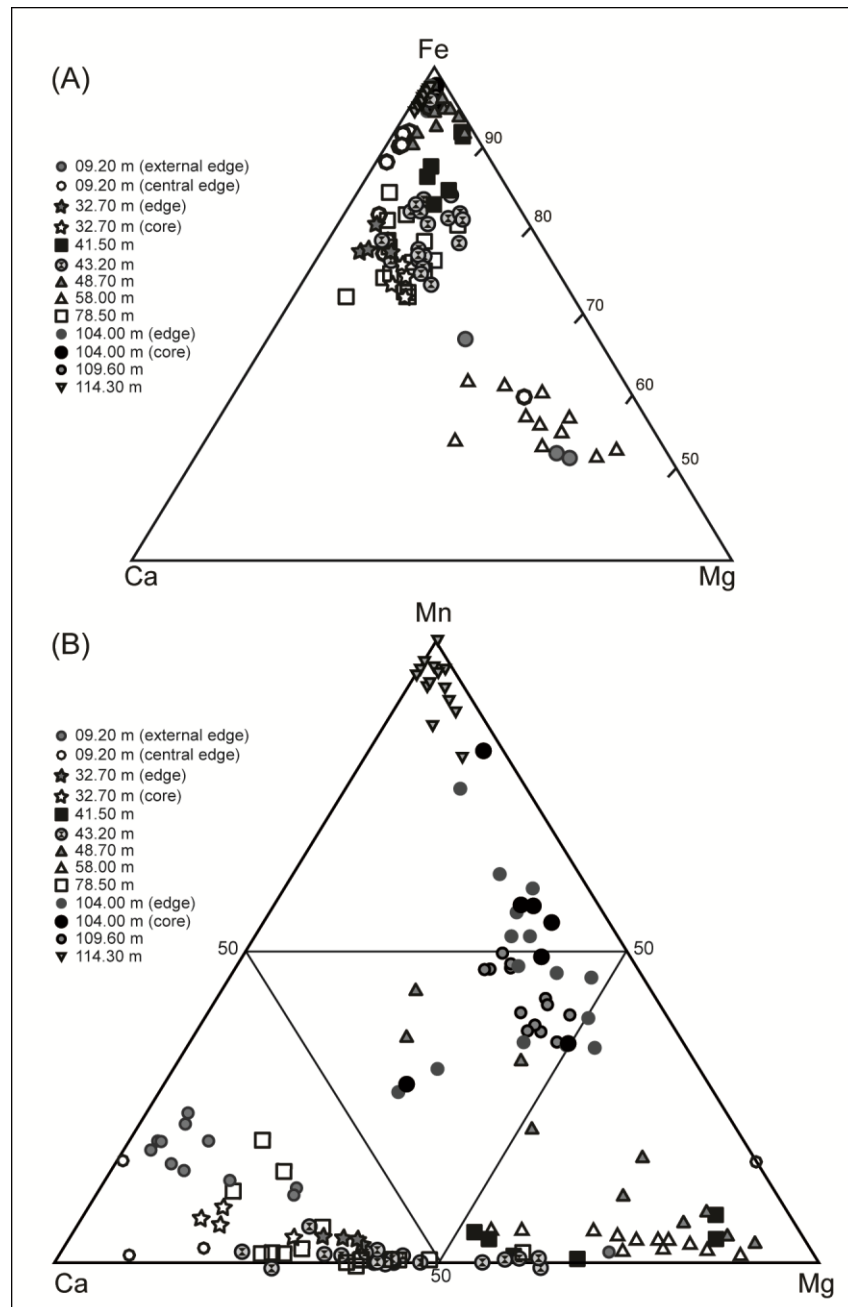


Figure 10. Major elemental composition (from EDS analysis) of siderites from the Paraíba do Sul Deltaic Complex, plotted as relative mole percentages of: (A) FeCO_3 - CaCO_3 - MgCO_3 ; (B) MnCO_3 - CaCO_3 - MgCO_3 .

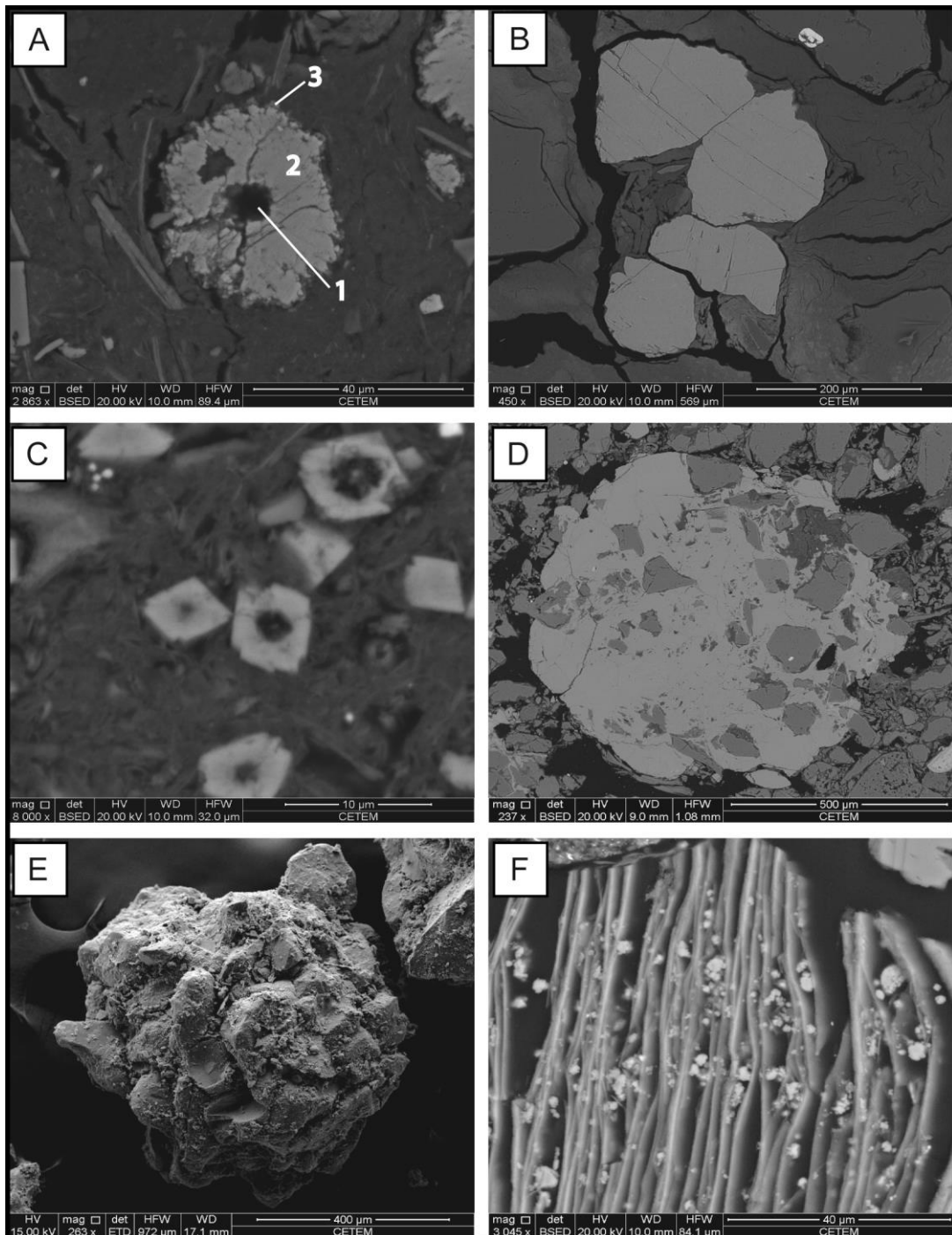


Figure 11. Scanning electron microscopy images of siderites representative of each identified compositional group. (A) Backscattered electrons (BSE) image of spherulitic siderite of group 1, showing three distinct compositional zones: an aluminous core of replaced siliciclastic nucleus (1), a Ca enriched zone (2) and a thin outer zone enriched in Mg (3). (B) BSE image of homogeneously Fe-rich macrocrystalline siderite of group 1. (C) BSE image of group 2, showing small rhombs with an iron-rich core and edges with extensive Ca and Mg substitution. (D) BSE image of compositionally homogeneous siderite spherulite, with a relatively wide Ca and Mg substitution, engulfing and replacing siliciclast grains, group 3. (D)

Secondary electrons (SE) image from concretionary siderite of group 3, engulfing siliciclastic grains. (E) Microcrystalline siderite filling intragranular pore in expanded biotite, group 4.

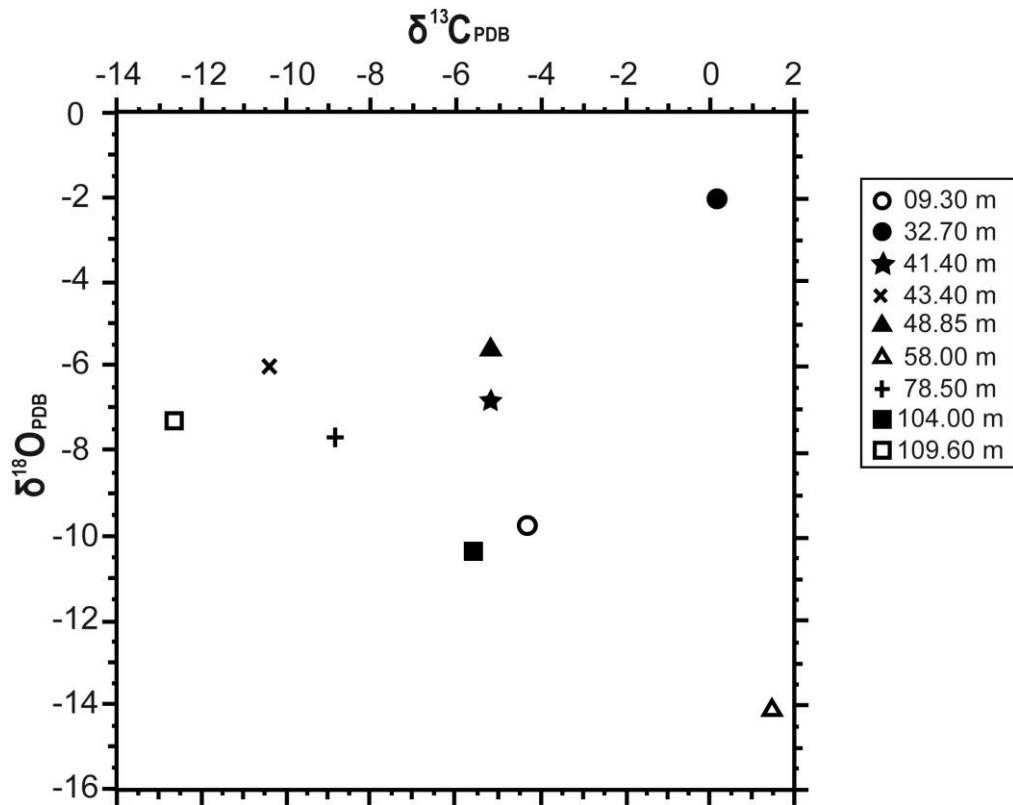


Figure 12. Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ values for authigenic siderites from the Paraíba do Sul Deltaic Complex.

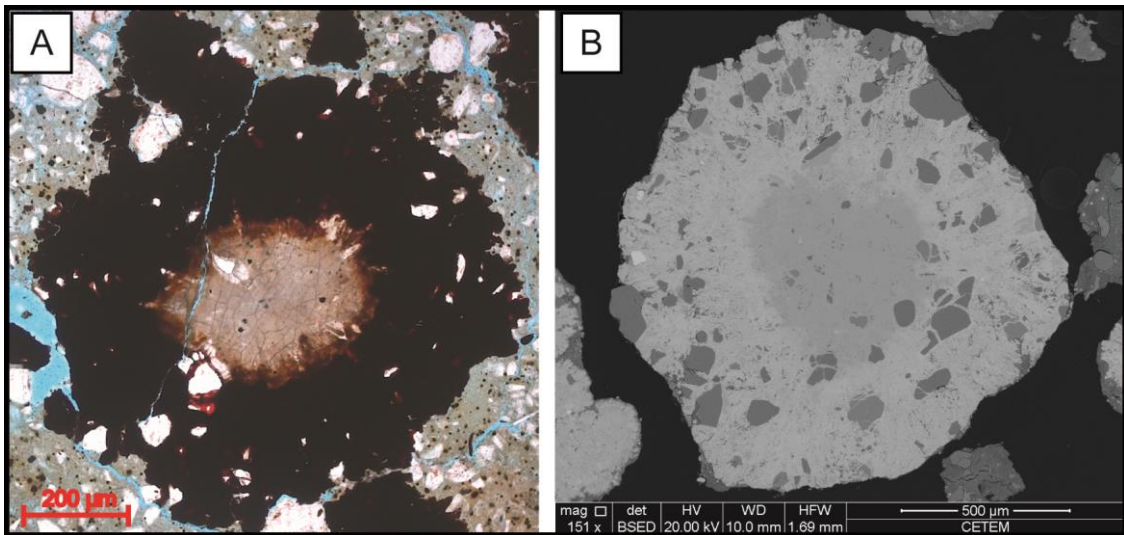


Figure 13. Marginal oxidation of spherulitic concretionary siderite due to prolonged core exposition to air contact, (A) in optical photomicrograph, PPL, depth 104.00 m and (B) in BSE image.

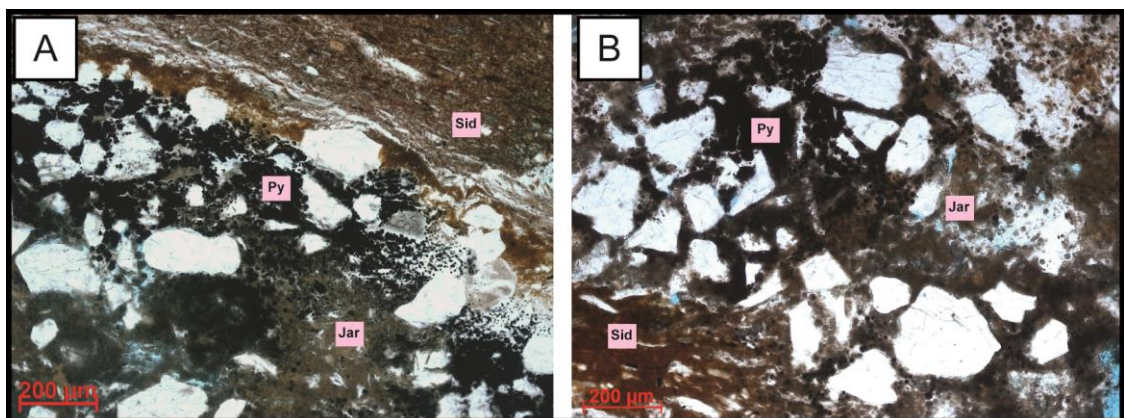


Figure 14. (A) and (B) present bioturbated zones with pyrite, indicated incorporation of sulfur after deposition. In areas not bioturbated, it was identified only siderite, PPL, depth 63.00. Microcrystalline crystals of jarosite are a product of pyrite oxidation due prolonged core exposition.

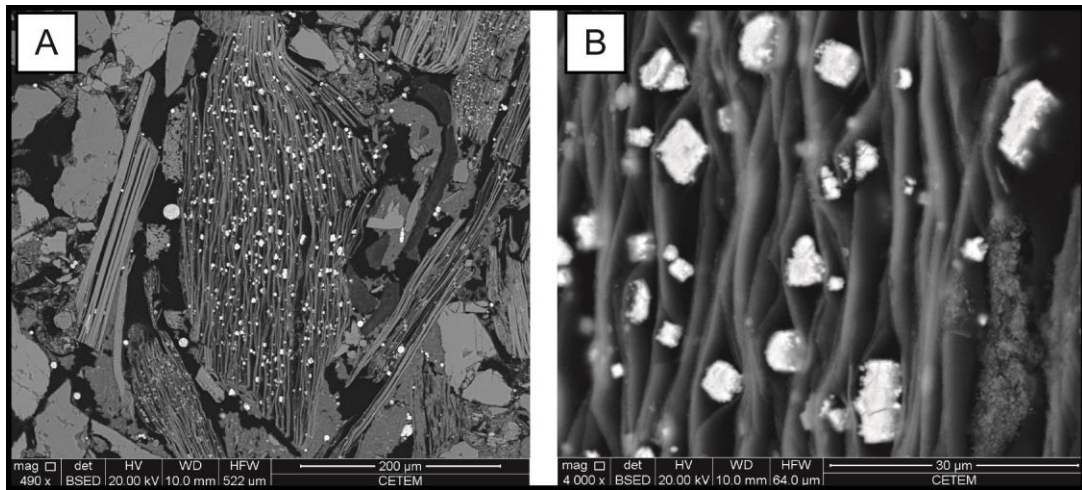


Figure 15. BSE images (A) and (B) show microcrystalline Mg-rich siderites replaced by pyrite, forming pseudomorphs at depth 58.00 m.

8. ANEXOS (CD-ROM)

- 1) Tabela de resultados de petrografia quantitativa e descrições individuais
- 2) Documentação fotomicrográfica
- 3) Resultados das análises de microscopia de elétrons retroespalhados (BSE) e de espectrometria de energia dispersada (EDS)
- 4) Resultados de análises de difração de raios-X nos argilominerais
- 5) Resumos enviados ao 47º Congresso Brasileiro de Geologia.